

ผลของชนิดซีไอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ



นางสาวสิริรัตน์ อยู่เวียงไชย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF ZEOLITE TYPES ON DIMETHYL ETHER SYNTHESIS AT LOW
TEMPERATURE



Ms. SIRIRAT YOOVIENGCHAI

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของชนิดซีไอไลต์ต่อการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ที่
อุณหภูมิต่ำ

โดย

นางสาวสิริรัตน์ อยู่เวียงไชย

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

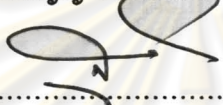
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

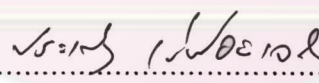
ดร.วีรัชย์ สุนทรรังสรรค์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้มอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

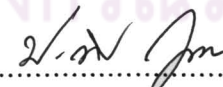

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตศานต์)


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


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.วีรัชย์ สุนทรรังสรรค์)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดธारा)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สยามารถ)

สิริรัตน์ อยู่เวียงไทย : ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ
ต่ำ. (EFFECTS OF ZEOLITE TYPES ON DIMETHYL ETHER SYNTHESIS AT
LOW TEMPERATURE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อย
เจริญ, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.วิรัช สุนทรรังสรรค์, 99 หน้า.

งานวิจัยนี้มีแนวคิดในการนำแก๊สสังเคราะห์มาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์
แบบกึ่งต่อเนื่องเพื่อทำการศึกษาภาวะและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ที่เหมาะสมใน
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ
ออกไซด์ (Cu/ZnO) ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมผสมกับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ (ZSM-5, Y,
modenite) และนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ดีที่สุดมาทำการหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์
ไดเมทิลอีเทอร์ โดยให้ความดันคงที่ 40 บาร์ อัตราส่วนแก๊สสังเคราะห์ $H_2/CO = 1:1$ วิเคราะห์
ตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย X-ray diffraction (XRD), Brunauer, Emmett and Teller (BET),
Temperature-programmed reduction (TPR) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 เป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน
มอนอกไซด์ 28.82 % และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีสูงถึง 69.6 % ที่อุณหภูมิ 170°C
อัตราส่วน . CuZnO/HZSM-5 2:1

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

5172498223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

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

SIRIRAT YOVIENGCHAI : EFFECTS OF ZEOLITE TYPES ON DIMETHYL ETHER SYNTHESIS AT LOW TEMPERATURE. ADVISOR : ASST. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., CO-ADVISOR : WIRACHAI SOONTORNANGSON, Ph.D., 97 pp.

The direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas has been investigated on the composite catalysts, CuZnO/zeolites (HZSM-5, Y, mordenite). The study was carried out in a continuous semi-batch reactor at pressure of 40 bar and the ratio H_2/CO of 1:1. The composite catalysts were synthesized using the combination method between co-precipitation of Cu-Zn and mechanical mixing with zeolites. The effects of various zeolites have been studied to determine an optimum condition and development of highly active catalyst to the direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas at low temperature. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Nitrogen isotherm (BET), Temperature-programmed reduction (TPR) and NH_3 Temperature programmed desorption (NH_3 -TPD). The experimental results indicated that CZ/HZSM-5 catalyst provided the highest CO conversion of 28.82 % with DME selectivity of 69.6 % at the temperature of 170°C and the ratio CZ/HZSM-5 of 2:1.

Department : Chemical Technology

Field of Study : Chemical Technology

Academic Year : 2010

Student's Signature Sirirat Yoviangchai

Advisor's Signature P. R.

Co-advisor's Signature W. Soontornangson

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และ ดร.วีรัชย์ สุนทรรังสรรค์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์รอง สำหรับคำแนะนำ คำปรึกษาที่ดี ความช่วยเหลือในงานวิจัย ทำให้การทำงานวิจัยดำเนินไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือ ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ประพันธ์ คูชดธारा และ ผศ.ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) และภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากร เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ ให้กำลังใจ และอำนวยความสะดวกในการทำวิจัย ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา ขอขอบคุณเพื่อนๆ และทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และคอยอยู่เคียงข้างเสมอมา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แก๊สสังเคราะห์ (synthetic gas)	5
2.1.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์.....	5
2.2 เมทานอล.....	7
2.2.1 กระบวนการผลิตเมทานอล.....	8
2.2.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้การผลิตเมทานอล.....	11
2.3 ไดเมทิลอีเทอร์.....	12
2.3.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์.....	14
2.4 บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.4.1 นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธภันท์ในอุตสาหกรรม.....	16
2.4.1.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.4.1.2 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.4.1.3 ความคงตัวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	20
2.4.2.1 โลหะว่องไว.....	21

บทที่	หน้า
2.4.2.2 ตัวรองรับ.....	21
2.4.2.3 ตัวส่งเสริม.....	21
2.4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.4.2.5 การทรีตเมนต์ (Treatment).....	23
2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยากัดและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมไนซิติลิตเกิดสำหรับการ สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี).....	23
2.4.3.1 อะลูมินา.....	24
2.4.3.2 ซิลิกา-อะลูมินา.....	24
2.4.3.3 ซีโอไลต์.....	26
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	51
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	56
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย.....	56
3.1.1 สารเคมี.....	56
3.1.2 แก๊ส.....	56
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	56
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	57
3.3.1 Brunauer, Emmett, and Teller Surface Area (BET)	57
3.3.2 X-ray Diffractometer (XRD)	57
3.3.3 Temperature Reduction Program (TPR)	58
3.3.4 Temperature Program Desorption.....	58
3.3.5 Gas Chromatograph (GC)	59
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	59
3.4.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วน 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม บดผสมกับซีโอไลต์.....	60
3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	61
3.6 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	62
3.6.1. ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
3.6.2. ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับภาวะต่างๆ ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา...	62
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	63

บทที่	หน้า
4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	63
4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	63
4.1.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	63
4.1.1.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	64
4.1.1.3 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR.....	66
4.1.1.4 การเกิดการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPD.....	68
4.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.1.2.1 ผลของชนิดซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO และซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี).....	69
4.1.2.2. ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Zeolite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	73
4.1.2.2.1.ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	73
4.1.2.2.2. ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	75
4.1.2.2.3.ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	77
4.1.2.3. ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Zeolite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	79
4.1.2.3.1 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	79
4.1.2.3.2 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	81
4.1.2.3.3. ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	83
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	86
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	86
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	87
รายการอ้างอิง.....	88

บทที่	หน้า
ภาคผนวก.....	91
ภาคผนวก ก. ข้อมูลการทดลอง.....	92
ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	94
ภาคผนวก ค. ผลการทดลอง.....	98
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	99



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ.....	13
2.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด.....	19
2.3	ค่า Isolated vibration และ Bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์.....	29
4.1	การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	64
4.2	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	65
4.3	ร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่อัตราส่วนต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค TPR.....	67
4.4	ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่อัตราส่วน 2:1 จากการทดสอบด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	65
4.5	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	71
4.6	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	75
4.7	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CZ/Y.....	77
4.8	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CZ/ Mordenite.....	79
4.9	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	81
4.10	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CuZnO/Y ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	83
4.11	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CuZnO/Mordenite ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	85
ก1	แก๊สสารตั้งต้น CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา.....	92

ก2	แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ.....	92
ก3	แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ.....	93
ค	ผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระบบกึ่งกะ.....	97



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	เครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตเมทานอลและการเกิดปฏิกิริยาในของเหลว.....	11
2.2	ดีเอ็มอีเหลว.....	12
2.3	การใช้ดีเอ็มอีทดแทนแอลพีจี.....	12
2.4	การใช้ดีเอ็มอีทดแทนน้ำมันดีเซล.....	13
2.5	สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอี	15
2.6	พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	16
2.7	โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยากรด.....	25
2.8	ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	28
2.9	ซีโอไลต์ A.....	30
2.10	แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายซีโอไลต์.....	32
2.11	ซีโอไลต์ (a)Zeolite A (b) Sodalite cage.....	33
2.12	Ion Exchange Isotherm1.....	34
2.13	Ion Exchange Isotherm2.....	35
2.14	Ion Exchange Isotherm3,4.....	36
2.15	Ion Exchange Isotherm5,6.....	36
2.16	การแลกเปลี่ยนไอออนที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากความไม่เหมาะสมของขนาดไอออนและรูพรุนของซีโอไลต์.....	37
2.17	หน่วยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ เตตระฮีดรอลสองหมู่ของ SiO ₄ /AlO ₄	47
2.18	โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์.....	47
2.19	ซีโอไลต์ธรรมชาติ.....	48
2.20	ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด clinoptilolite.....	49
3.1	โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
3.2	เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	61
4.1	โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO (CZ) และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	64
4.2	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR	66

4.3	ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆทดสอบด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	68
4.4	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	72
4.5	ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	72
4.6	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ที่อุณหภูมิต่างๆ	74
4.7	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ที่อุณหภูมิต่างๆ ..	74
4.8	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	76
4.9	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	76
4.10	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-Mordenite ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	78
4.11	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-Mordenite ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	78
4.12	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	80
4.13	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ.	80
4.14	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	82
4.15	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	82
4.14	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Mordenite ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	84
4.15	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Mordenite ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	84

บทที่ 1

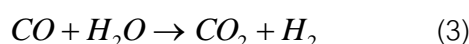
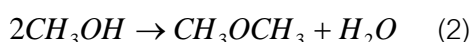
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ภาวการณ์ขาดแคลนพลังงานและราคาน้ำมันที่เพิ่มขึ้น ทำให้นานาประเทศให้ความสนใจต่อการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนต่างๆ อาทิเช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เซลล์เชื้อเพลิง หรือเชื้อเพลิงทางเลือก ซึ่งเชื้อเพลิงทางเลือกหรือเชื้อเพลิงสังเคราะห์ อาจยังไม่เป็นที่รู้จักของคนไทยนัก แต่จริงๆ แล้วเชื้อเพลิงเหล่านี้สามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงต่างๆ ในชีวิตประจำวันของเราได้ เช่น เมทานอล ไดมethylอีเทอร์ น้ำมันเบนซินสังเคราะห์ น้ำมันดีเซลสังเคราะห์ เป็นต้น

ไดเมทิลอีเทอร์จัดว่าเป็นพลังงานทางเลือกที่ยั่งยืนชนิดหนึ่ง สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตไบโอดีเซล และเป็นที่รู้จักกันดีในแง่ของการใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ หรือสารหล่อเย็นที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกสะอาดในเครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากมีค่าซีเทนสูง (มากกว่า 55) และมีการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สออกไซด์ของไนโตรเจน และอนุภาคหลังการเผาไหม้ที่ต่ำ จึงเรียกได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานสะอาด

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์จากสารตั้งต้นได้หลายประเภท เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ซึ่งมีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน โดยอาจมีคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่บางส่วน เป็นต้น ตามปกติไดเมทิลอีเทอร์ได้จากการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ และนำเมทานอลมาทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล และปฏิกิริยาออกเตอร์-แก๊สซิฟต์



ในการดำเนินไปของปฏิกริยานั้นขั้นตอนที่สำคัญขั้นตอนหนึ่งในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ คือ การดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ กระบวนการนี้ต้องการตัวเร่งปฏิกริยาที่มีประสิทธิภาพสูง ประกอบกับต้องมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกริยาต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ทั่วไปนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่มีสภาพเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ แกมมาอะลูมินา เป็นต้น

ซีโอไลต์ คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตซึ่งหน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมหนึ่งอะตอมอยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุมก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็งที่มีรูพรุน และช่องว่างหรือโพรงที่เชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบ มีสมบัติในการดูดน้ำได้ดีเนื่องจากมีรูพรุนแต่ซีโอไลต์นั้นมักจะมีข้อเสียในการเกิดคาร์บอนบนผิว (Carbon deposit) ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาที่มีสภาพเป็นกรดที่มีประสิทธิภาพสูงและมีการเกิดคาร์บอนบนผิวต่ำ เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ต่อไป

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ส่วนมากจะสามารถเกิดปฏิกริยาได้ที่อุณหภูมิสูง มีงานวิจัยที่กล่าวถึงการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ในอุณหภูมิที่ต่ำ โดยมีการเติมแอลกอฮอล์ลงไปเป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะช่วยในการเร่งปฏิกริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกริยา Cu/ZnO ทำให้การสังเคราะห์เมทานอลเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ และจากที่กล่าวมาทำให้สามารถตั้งสมมติฐานการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิต่ำได้ ตามปกติการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ตัวเร่งปฏิกริยาผสมระหว่างโลหะออกไซด์และซีโอไลต์ HZSM-5 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาผสมระหว่างโลหะออกไซด์และซีโอไลต์ ซึ่งจะนำซีโอไลต์ตัวอื่น ๆ ที่มีความเป็นกรดสูงมาทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากซีโอไลต์แต่ละชนิดมีความเป็นกรดและโครงสร้างที่แตกต่างกัน เพื่อทำการศึกษาภาวะและพัฒนาตัวเร่งปฏิกริยาผสมซีโอไลต์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นการลดพลังงานในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. หาชนิดและสัดส่วนของซีโอไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ
2. หาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ชนิดของซีโอไลต์และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ศึกษาวิธีการและวางแผนการทดลอง เพื่อเป็นแนวทางในการทำการทดลองที่มีขั้นตอนเหมาะสมและไม่เกิดอันตราย
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยตัวแปรสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
 - ชนิดของซีโอไลต์
 - อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)
 - การระบุชนิดของโลหะต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)
 - การศึกษาความว่องไวในการรีดิวซ์โดยใช้เทคนิคการรีดักชันตามโปรแกรมของอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction: TPR)
 - การศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อศึกษาการคายออก (Temperature Programmed Desorption, TPD)
4. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยตัวแปรสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
 - ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา
 - อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
5. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง
6. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สสังเคราะห์ [1]

แก๊สสังเคราะห์ประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อน (thermochemical processes) ซึ่งเป็นกระบวนการรูปแบบหนึ่งที่อาศัยความร้อนและปฏิกิริยาเคมีในการแปรรูปพลังงานเคมีให้อยู่ในรูปที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ กระบวนการเคมีความร้อนสามารถแปรรูปเชื้อเพลิงต่างๆ ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะที่เป็น ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับรูปแบบกระบวนการที่ใช้

2.1.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ [1,2,3]

กระบวนการเคมีความร้อนที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการหลัก แตกต่างกันในสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming processes) และกระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification processes)

กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming processes)

กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวหรือแก๊สเป็นแก๊สสังเคราะห์ โดยอาศัยสารอื่นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำ กระบวนการที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (Steam methane reforming, SMR) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน (CH_4) และไอน้ำ (H_2O) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ดังสมการด้านล่าง



ปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (Reversible reaction) และเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) เป็นบวก โดยทั่วไปกระบวนการนี้จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาด้วย

กระบวนการแกซีฟิเคชัน (gasification processes)

กระบวนการแกซีฟิเคชันเป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งเป็นแก๊สเชื้อเพลิง อาศัยหลักการการเผาไหม้ในภาวะที่มีอากาศจำกัด ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์และเถ้าจะถูกกำจัดออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่ากระบวนการเผาไหม้ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป กระบวนการแกซีฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส แก๊สผลิตภัณฑ์หรือแก๊สสังเคราะห์ที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการ ผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมทั้งแก๊สเชื้อเพลิง กระบวนการนี้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงแข็งได้หลากหลายชนิด เช่น ถ่านหิน (coal) และชีวมวลชนิดต่างๆ

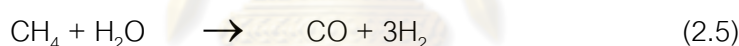
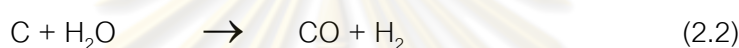
กระบวนการแกซีฟิเคชันถ่านหินเกิดขึ้นครั้งแรกตั้งแต่ช่วงศตวรรษที่ 17 เครื่องที่ใช้ในกระบวนการแกซีฟิเคชันเรียกว่า เครื่องแกซีฟายเออร์ (gasifier) โดยทั่วไปแบ่งตามลักษณะของการไหลของสารป้อนและสารร่วมทำปฏิกิริยาหรือแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์ได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed) หรือเบดเคลื่อนที่ (moving bed) เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไรซ์เบด (fluidized bed) และเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่าน (entrained flow) ภาวะการทำงานเบื้องต้นของเครื่องแกซีฟายเออร์ทั้ง 3 แบบในส่วนของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาคเชื้อเพลิง (ถ่านหิน) และลักษณะของเถ้าที่ได้ แสดงไว้ดังนี้

ตารางที่ 2.1 ภาวะการทำงานเบื้องต้นของเครื่องแกซีฟายเออร์แบบต่างๆ

	Entrained flow	Fluidized bed	Moving bed
Exit gas temperature, °C	1200	920-1050	420-650
Coal feed size	< 100 MESH	< 6 mm	< 50 mm
Ash conditions	Slagging	Dry/Agglomerating	Dry/Slagging

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

กระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นเริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลส โดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการที่ 2.2 – 2.5 ดังนี้



กระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลนี้จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

2.2 เมทานอล [1,4,5]

เมทานอล มีสูตรเคมี คือ CH_3OH มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ เผาไหม้ให้เปลวไฟสีฟ้าและเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเขม่า จึงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม สำหรับการใช้ทางตรงนั้น คือ การใช้เป็นเชื้อเพลิงในตะเกียง ในเครื่องยนต์ออตโต (Otto engine) หรือเครื่องยนต์ดีเซล แต่ไม่ค่อยเป็นที่นิยมเนื่องจากเมทานอลเป็นสารเคมีอันตราย หากเข้าตาอาจทำให้ตาบอดได้ และหากรับประทานอาจมีอันตรายถึงชีวิต อย่างไรก็ตามได้มีการนำเมทานอลมาใช้ทางอ้อม โดยใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็ก เช่น ในคอมพิวเตอร์แบบพกพา และรถมอเตอร์ไซด์ขนาดเล็ก เป็นต้น

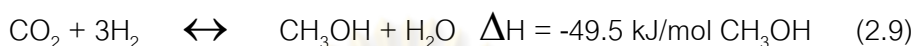
ปัจจุบันความต้องการเมทานอลเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการผลิตไบโอดีเซล (biodiesel) จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (trans-esterification) กับน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ เพื่อทดแทนการนำเข้าน้ำมันดีเซลที่มีความขาดแคลนอย่างมากในขณะนี้ โดยในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะใช้เมทานอลต่อน้ำมันในอัตราส่วนร้อยละ 15 แต่ในปัจจุบันประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตเมทานอลได้เอง ต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศทำให้ต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศมากขึ้นตามปริมาณความต้องการที่เพิ่มขึ้น

2.2.1 กระบวนการผลิตเมทานอล [4]

เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อนของแก๊สสังเคราะห์ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250-280 องศาเซลเซียส และความดัน 60-80 บรรยากาศ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดงและสังกะสี โดยอาจมีออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการออกแบบระบายความความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ หากไม่มีการระบายความร้อนที่ดีจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ ซึ่งค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สสังเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 15-25 เท่านั้น จึงต้องมีระบบการนำแก๊สที่เหลือกลับมาใช้ร่วมด้วย กระบวนการผลิตเมทานอลดังแสดงด้วยสมการต่อไปนี้เป็นกระบวนการที่ได้รับการยอมรับและมีการใช้อยู่โดยทั่วไปในภาคอุตสาหกรรม

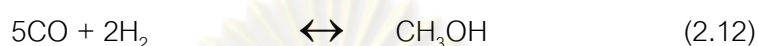
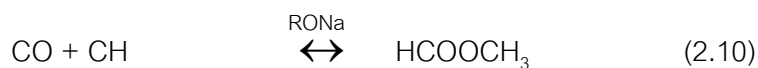


กระบวนการที่ได้รับความสนใจอีกกระบวนการหนึ่งคือการผลิตเมทานอลจากแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งมีข้อดีคือมีอัตราการเกิดเมทานอลที่สูงกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นการลดแก๊สเรือนกระจกควบคู่กันไปด้วย อย่างไรก็ตามน้ำที่เกิดขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ และน้ำที่เกิดขึ้นนี้จะยับยั้งการเกิดเมทานอลตามกลไกของปฏิกิริยาย้อนกลับได้

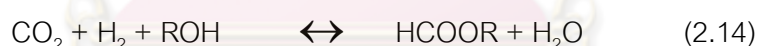
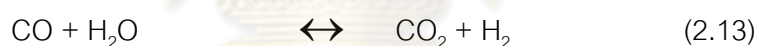


นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยกระบวนการอื่นๆ อีกหลากหลายกระบวนการ ซึ่งบางกระบวนการยังเป็นเพียงการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก และบางกระบวนการอยู่ในขั้นทดลองผลิตในเครื่องต้นแบบขนาดใหญ่ เช่น การผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry ซึ่งมีข้อได้เปรียบในเรื่องของการดึงความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา ในขณะที่เมทานอลที่เกิดขึ้นจะอยู่ในสถานะแก๊สจึงดึงออกจากเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย มีผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นอย่างมากถึงร้อยละ 96 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกคาดการณ์ว่าจะมาแทนที่เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน

การผลิตเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ (RONa) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง (CuO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) ภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และความดัน 10 บรรยากาศ เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำและความดันต่ำ มีค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 90 และค่าการเลือกเกิด (selectivity) เมทานอลสูงถึงร้อยละ 99 แต่มีข้อจำกัดคือ แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง (ต้นทุนในการผลิตสูงมาก) กล่าวคือต้องไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อน เนื่องจากจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังว่องไวต่อน้ำที่อาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ทำให้กระบวนการนี้ยังไม่สามารถพัฒนาสู่การผลิตในขนาดอุตสาหกรรมได้



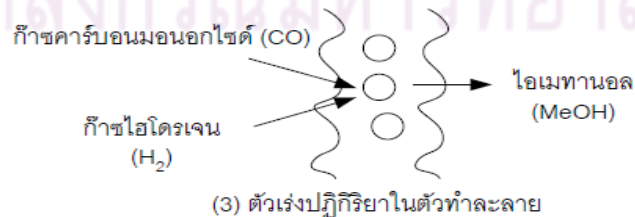
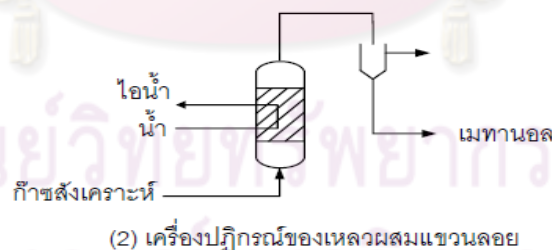
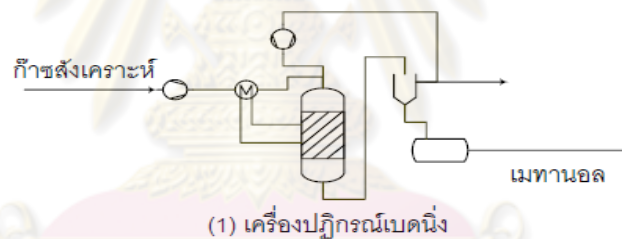
กระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธุ์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง) เมทานอลถูกผลิตภายใต้ความดัน 30-50 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความเสถียรต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ทำให้สามารถนำแก๊สสังเคราะห์ที่มีอยู่ทั่วไปมาใช้ในการผลิตได้ มีค่าการเปลี่ยนร้อยละ 50 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลร้อยละ 99 โดยเมทานอลเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ดังแสดงในสมการด้านล่างนี้



ปัจจุบันหน่วยงานต่างๆ ทั้งภาครัฐและเอกชนได้เริ่มให้ความสำคัญกับการศึกษาวิจัยการผลิตเมทานอลมากขึ้น ซึ่งคาดว่าในอนาคตอันใกล้ประเทศไทยน่าจะมีอุตสาหกรรมผลิตเมทานอลเกิดขึ้น อย่างแน่นอน

2.2.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้การผลิตเมทานอล [4]

ในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์นั้น เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเดี่ยวที่ใช้ผลิตเมทานอลในอุตสาหกรรม ซึ่งในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์นั้นต้องออกแบบให้มีการระบายความร้อนได้ดี ให้การปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนมาก จึงต้องออกแบบระบบระบายความร้อนให้มีประสิทธิภาพสูง หากไม่มีการระบายความร้อนที่ดีจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงลดลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ เครื่องปฏิกรณ์อีกแบบที่ได้รับความนิยม คือ เครื่องปฏิกรณ์ของเหลวผสมแขวนลอย ซึ่งอยู่ในขั้นตอนการผลิตในเครื่องต้นแบบขนาดใหญ่ รู้จักกันดี ในชื่อ LPMeOH™ (liquid phase methanol synthesis) ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้คือ สามารถถ่ายเทความร้อนได้ง่าย ในขณะที่เมทานอลที่เกิดขึ้นจะอยู่ในสถานะก๊าซจึงดึงออกจากเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย มีผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นอย่างมากถึงร้อยละ 96 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกคาดการณ์ว่าจะมาแทนที่เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน



รูปที่ 2.1 (1) เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (2) เครื่องปฏิกรณ์ของเหลวผสมแขวนลอย และ (3) การเกิดปฏิกิริยาในของเหลว [4]

2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ [4]

ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอี เป็นอีเทอร์ขนาดเล็กที่สุด มีสูตรทางเคมีคือ CH_3OCH_3 จุดเดือดที่ -24.9 องศาเซลเซียส ความดันไอ 0.6 เมกะปาสคาลที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น จัดเป็นของเหลวได้ง่าย ดังรูปที่ 2.2 ใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์และใช้แทนสาร CFC ในเครื่องทำความเย็น เนื่องจากดีเอ็มอีสามารถจุดติดไฟได้ จึงนิยมนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG, liquid petroleum gas) เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าในเครื่องกักกันแก๊ส ยิ่งไปกว่านั้นด้วยค่าซีเทนที่สูงถึง 55 มีการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนในปริมาณต่ำและไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันเจือปน จึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้ด้วย นอกจากนี้ยังไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสลายตัวได้เองในบรรยากาศ ดังนั้นดีเอ็มอีจึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกแห่งศตวรรษที่ 21



รูปที่ 2.2 ดีเอ็มอีเหลว [4]



รูปที่ 2.3 การใช้ดีเอ็มอีทดแทนแอลพีจี [4]



รูปที่ 2.4 การใช้ดีเอ็มอีทดแทนน้ำมันดีเซล [4]

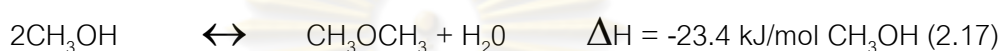
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [6]

	ดีเอ็มอี*	มีเทน	โพรเพน (ก๊าซหุงต้ม)	น้ำมันดีเซล**	เมทานอล
โครงสร้างทางเคมี	CH_3OCH_3	CH_4	C_3H_8	$\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$	CH_3OH
ค่าพลังงานความร้อน (kcal/kg)	6,900	12,000	11,100	10,000	4,800
ความถ่วงจำเพาะ (20°C)	0.67	0.42	0.49	0.832 (10°C)	0.79
จุดเดือด (°C)	-25	-161	-42	180-370	65
ความดันไอ (atm, 25°C)	6.1	26	9.3	-	-
ค่าซีเทน	55-60	0	5	40-55	5

ปริมาณกำมะถัน *0 ppm (1 ส่วนใน 1 ล้านส่วน) **350 ppm

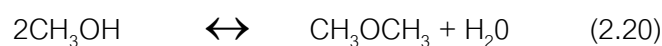
2.3.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [1,4,7,8,]

กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบดั้งเดิมจะใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบ ในการผลิตโดยทำปฏิกิริยาดังน้ำออกหรือปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ซึ่งเป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอน หรือการสังเคราะห์ทางอ้อม คือ การสังเคราะห์เมทานอล แล้วจึงนำเมทานอลมาผลิตเป็นดีเอ็มอีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น แกมมาอะลูมินา ซีโอไลท์ ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสโดยประมาณและความดันบรรยากาศ เป็นต้น อย่างไรก็ตามค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดอยู่ในระดับต่ำ อีกทั้งต้นทุนยังขึ้นกับราคาของเมทานอลอีกด้วย



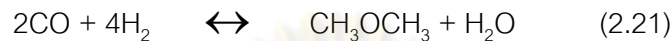
จากสมการจะเห็นว่าเมทานอลสองโมเลกุลเมื่อเกิดการตั้งน้ำออก 1 โมลแล้วจะได้เป็นดีเอ็มอี 1 โมล โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) มีค่าเท่ากับ -23.4 กิโลจูล/โมล เมทานอล

กระบวนการที่เป็นที่นิยมกันในปัจจุบันคือ การผลิตดีเอ็มอีโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) ผ่านกระบวนการความร้อนเคมีในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง สังกะสีและอะลูมิเนียม โดยการสังเคราะห์จะเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง และเกิดปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว การผลิตดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์นั้นถือเป็นการผลิตโดยการผ่านกระบวนการสองขั้นตอนคือต้องผลิตเป็นเมทานอลขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำเมทานอลที่ได้มาผลิตเป็นดีเอ็มอีต่อไป กลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในสมการที่ 2.18 – 2.20

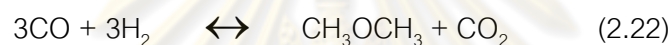


ในระหว่างที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและตั้งน้ำออกเพื่อเป็นดีเอ็มอีนั้น จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอยู่ด้วยนั่นคือปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ จะมีค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) เท่ากับ -41.2 กิโลจูล/โมลเมทานอล - 91 กิโลจูล/โมลเมทานอล และ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

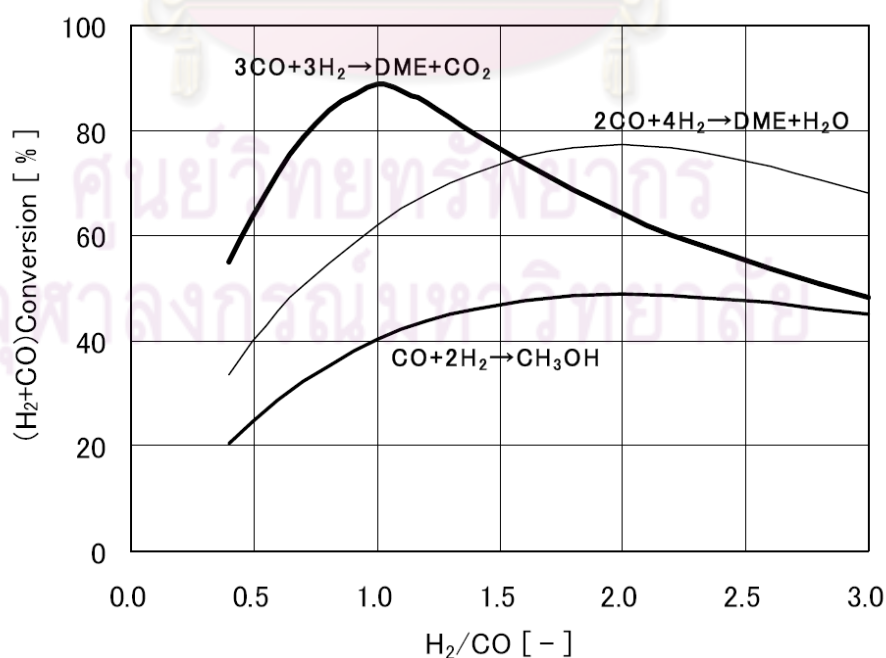
นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.21



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.22



สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมเลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.21 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.22 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย

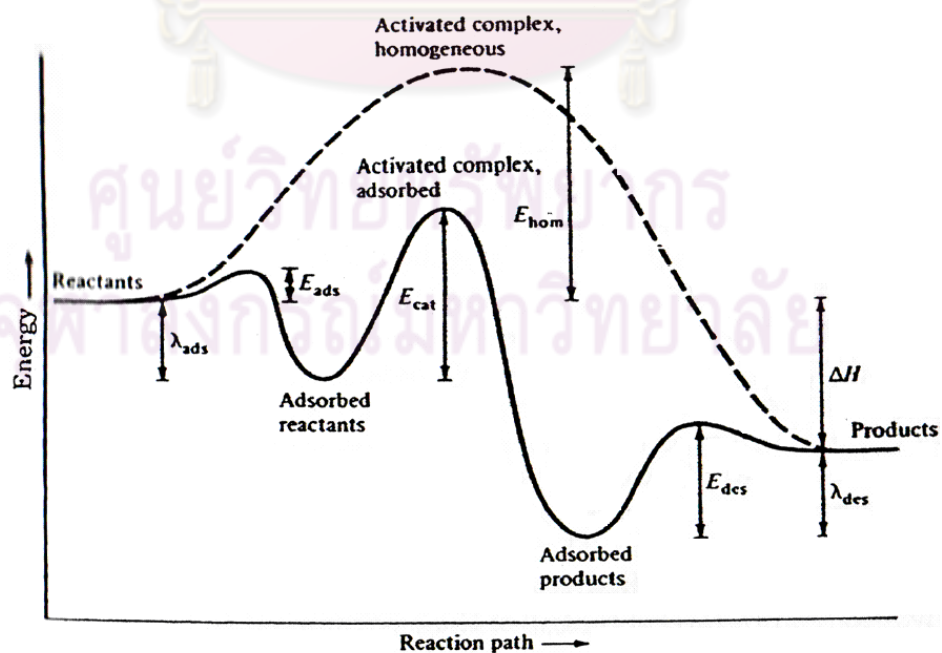


รูปที่ 2.5 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอี [9]

2.4 บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะที่ในอุตสาหกรรม [7,10]

คำว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา หากแปลตามตัวแล้วจะมีความหมายว่า ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหรือแยกออกเป็นขนาดเล็กของพลังงานหรือพันธะต่างๆ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นสารเคมีเพียงปริมาณเล็กน้อยที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ยิ่งใหญ่ ดังนั้นจึงไม่ผิดที่หลายๆ คนจะให้คำนิยามเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ว่า เป็นสารเคมีที่ช่วยเพิ่มให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเดินหน้าเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็วโดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการต่างๆ เหล่านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือองค์ประกอบต่างๆ ที่จะส่งผลต่อกลไกในการเกิดปฏิกิริยาช่วยให้การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วขึ้นแต่ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมดุลในระบบที่เป็นผลทางเทอร์โมไดนามิกส์แต่อย่างใด รูปที่ 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงในภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปเราจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Homogeneous reaction (E_{hom}) นั้นมีค่ารวมเป็นขั้นตอนเดียว แต่ในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือพลังงานกระตุ้นในการดูดซับสารตั้งต้น พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพลังงานกระตุ้นในการคายซับผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.6 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี [4]

ซึ่งในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นนั้นจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนส่วนในขั้นตอนของการคายซับผลิตภัณฑ์นั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และโดยส่วนใหญ่แล้วพลังงานที่ใช้ในขั้นตอนการคายผลิตภัณฑ์นั้นจะมีค่ามากกว่าในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นทำให้เมื่อค่าพลังงานในทุกขั้นตอนรวมกันแล้วค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดจึงมีค่าเป็นลบซึ่งถือเป็นการคายความร้อนนั่นเอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทด้วยกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกภพ ส่วนอีกประเภทหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อผสมหรือมีสถานะต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิภพ โดยมากในทางอุตสาหกรรมมักนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิภพที่มีสถานะเป็นของแข็งทำงานร่วมกับสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งหรือของเหลว ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิภพมี 7 ขั้นตอน ดังนี้

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

โดยขั้นตอนที่ 3 – 5 นั้นจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา แบบวิวิภพนั้นจึงควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเพื่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น

2.4.1.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึงอัตราการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา ในทางอุตสาหกรรมการแสดงความว่องไวนี้อาจอยู่ในรูปของค่าร้อยละของการเปลี่ยนสารตั้งต้น (conversion) หรือค่าผลิตภัณฑ์ผลได้ต่อเวลา (space-time yield, STY) ซึ่งมักมีหน่วยเป็นปริมาณผลิตภัณฑ์ต่อเวลาต่อปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับหลายอย่าง เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นสารตั้งต้น/ผลิตภัณฑ์และอื่นๆ การจะ

เปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ในหลายรูปแบบ โดย 4 แนวทางที่เป็นไปได้ ดังนี้

1. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกันได้ที่ภาวะมาตรฐาน
2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเดี่ยวๆ อาจบอกรายละเอียดหรือค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวม
3. หลีกเลี่ยงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของความเข้มข้นหรืออุณหภูมิ หากจะเปรียบเทียบในเชิงอุณหภูมิจะต้องยึดความเข้มข้นและความดันให้คงที่
4. ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นควรบอกในเชิงของความเร็วสเปส (space velocity) โดยค่าอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นคงที่ เป็นต้น

นอกจากอัตราในการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดเร็วขึ้นจะแสดงไว้ในรูปของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญไม่แพ้กันซึ่งแสดงไว้ในค่าของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

2.4.1.2 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity)

การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นหมายถึงการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ การมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีค่าสูงนั้นย่อมดีหากแต่ถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมานั้นไม่ใช่ตัวที่เราต้องการย่อมไม่เกิดประโยชน์ ค่าการเลือกเกิดนั้นเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย เช่น อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของสารตั้งต้น รวมไปถึงความเร็วหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย การเลือกเกิดนั้นพิจารณาได้จากความสามารถในการดูดซับทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ หรือความสามารถในการคายซับที่เหมาะสม ไม่มากหรือน้อยเกินไป หากเกิดการดูดซับน้อยก็นำมาเกิดปฏิกิริยาได้น้อยและหากคายซับน้อยเมื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แล้วไม่คายก็ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่สามารถหลุดออกได้หรือหากคายมากเกินไปก็อาจไม่ทันได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ เช่น การสังเคราะห์โดยกระบวนการฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch synthesis) หากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มี ความสามารถในการคายซับที่มากเกินไปก็อาจทำให้เราได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินสายโซ่สั้นๆ เท่านั้น ดังนั้นค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการจึงสามารถคิดจากผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยา นอกจากนั้นแล้วการจะควบคุมให้ ได้ค่าการเลือกเกิดสูงหรือเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการสูงนั้นทำได้โดยการเพิ่มอัตราการเกิดเป็น ผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการในขณะที่เราจะลดอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการนั่นเอง ทั้งนี้ ไม่ได้ขึ้นแต่เพียงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังขึ้นกับองค์ประกอบ

สารตั้งต้น ภาวะในการ เกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ด้วย ตัวอย่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ที่เกิดแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด [7]

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

* Reverse of methanation.

2.4.1.3 ความคงตัวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst stability and catalyst deactivation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนั้นนอกจากจะต้องเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้ดีและเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการได้ดีแล้วนั้น เรายังต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถใช้งานได้นาน ตลอดเวลาการเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยซึ่งค่าดังกล่าวแสดงไว้ในรูปของค่าความคงตัวของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นควรที่จะมีความคงตัวทั้งทางเคมีและทางกายภาพ ในทางตรงกันข้ามปัจจัยทางเคมีและกายภาพที่จะส่งผล ให้ความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหรือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นเอง ปัจจัยหลักทางเคมีและทางกายภาพที่จะก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่ด้วยกัน 4 ปัจจัย คือ ความเป็นพิษ (poisoning) ซินเทอริง (sintering) ฟาล์วลิง (fouling) และ การสูญเสียตัวเร่ง (loss of active species)

ความเป็นพิษ (Poisoning)

ความเป็นพิษนี้จะเกิดจากสิ่งปนเปื้อนที่มากับสารตั้งต้นเข้าดูดซับเข้าสู่ส่วนว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดการดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นยังพบว่า การดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่ดีเกินไปอาจก่อให้เกิดการกีดขวางกันเองทำให้ไม่เกิด เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้เพิ่มกรณีนี้จะเรียกได้ว่าเป็นความเป็นพิษด้วยตัวเอง (self-poisoning) ได้ด้วย แก๊สไนโตรเจนมักจะเป็นตัวที่ก่อให้เกิดความเป็นพิษสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการแตก ตัว ซัลเฟอร์ถือเป็นตัวปนเปื้อนที่สำคัญสำหรับแก๊สสังเคราะห์ในอุตสาหกรรม

หลายประเภทเมื่อมี การใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ ออกก่อนเพื่อเป็นการป้องกันความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้ค่าใช้จ่ายในการลงทุน เพิ่มขึ้น

ซินเทอริง (Sintering)

ซินเทอริงเกิดจากการที่ส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมกันเองอัน เนื่องมาจากความร้อนหรืออุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่ง ปฏิกิริยาไป เนื่องจากอัตราการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ ผิวสัมผัส ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางการค้าจึงมักมีการเติมตัวรองรับบางชนิดลงไปเพื่อช่วยให้เกิด การ กระจายตัวของตัวว่องไวซึ่งจะทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันได้ยากขึ้น

ฟาล์วลิง (Fouling)

ฟาล์วลิงหมายถึงการกีดขวางกันทางกายภาพหรือการอุดตันในรูพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัส ต่างๆ จากฝุ่นละอองหรือการฝังตัวของคาร์บอน รวมถึงการเกิดคาร์บอนจากปฏิกิริยา(หรือโค้ก) ที่ แม้ไม่ได้เกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีแต่ก็ก่อให้เกิดการอุดตันหรือกีดขวางต่อส่วนว่องไว ของตัวเร่งปฏิกิริยา การแก้ปัญหาการเกิดฟาล์วลิงสามารถทำได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผา เพื่อให้คาร์บอนหรือโค้กดังกล่าวให้เกิดการสลายตัวแต่ยังคงต้องระวัง ในเรื่องของการเกิดซิน เทอริงด้วย

การสูญเสียตัวว่องไว (Loss of active species)

การเปลี่ยนแปลงเฟสหรือเปลี่ยนรูปของส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความว่องไว ในการทำปฏิกิริยาหรือค่าการเลือกเกิดลดลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation ของ โลหะ เช่น เหล็ก (Fe) เมื่อเกิดปฏิกิริยา partial oxidation จะกลายเป็นเหล็กออกไซด์หรือ สนิมไป เลย หรือการเปลี่ยนรูปจากรูปที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดไปเป็นรูปที่ไม่มี ความ ว่องไวหรืออยู่ในรูปที่เสถียรแล้วหรืออัลลอยนั่นเอง ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา amorphous อาจ เกิดเป็นผลึกหรือเกิดการเปลี่ยนรูปจากโครงผลึกที่ว่องไวกลายเป็นผลึกที่มีความว่องไว ลดลง การ เปลี่ยนรูปของตัวรองรับออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนจากนิเกิล/อะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ว่องไว เป็นนิเกิล/ อะลูมินิตซึ่งเป็นรูปที่ความว่องไวและการเลือกเกิดลดลง

2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [7,10]

ในการสังเคราะห์เมทานอลนั้นสิ่งที่มีความสำคัญมากสิ่งหนึ่งก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

2.4.2.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

ส่วนของโลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นเพื่อนำมาทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวสำคัญในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา โดยความว่องไวในการดูดซับของโลหะว่องไวดังกล่าวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะนั้นๆ ยิ่งพื้นที่ผิวสัมผัสมากเท่าไร ยิ่งก่อให้เกิดการดูดซับได้มากเท่านั้น นอกจากนั้นแล้วสิ่งที่ต้องคำนึงสำหรับโลหะว่องไวคือ ความเสถียรของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ความคงตัวเมื่อต้องทำตามภาวะต่างๆ รวมถึงราคา โดยโลหะว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu) และสำหรับการเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องให้โลหะดังกล่าวอยู่ในรูปที่พร้อมสำหรับการทำ ปฏิกิริยาซึ่งรูปที่นิยมใช้เพื่อการสังเคราะห์ คือ Cu^0 และ Cu^+

2.4.2.2 ตัวรองรับ (Supporter)

การมีตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากการกระจายตัวของโลหะว่องไวนั้นก็ยิ่งมี โอกาสเพิ่มสูงขึ้น และยังการกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้นเท่าไรยิ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะว่องไวด้วย แนวทางการเลือกตัวรองรับที่ดีเช่น พื้นที่ผิว (โดยปกตินิยมให้ มีพื้นที่ผิวมากแต่ไม่ใช่ในทุกกรณี) สมบัติเชิงกล (ต้องมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ทนต่อการกระแทก) สมบัติทางกายภาพ (พื้นที่ผิวสัมผัสสูง รูพรุนและขนาดอนุภาคที่นิยมให้มีขนาดเล็กแต่ไม่ควรน้อยกว่า 2 นาโนเมตรเพราะจะเกิดการอุดตันได้ง่าย) ราคาถูก และที่สำคัญต้องไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการด้วย เป็นต้น ตัวรองรับที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลนั้นมีอยู่หลายชนิด เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) ซิลิกา (SiO_2) แมกนีเซียม (MgO) และอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

2.4.2.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่จะช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มมากขึ้น การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งช่วยไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของโลหะว่องไวทำให้ขนาดอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กและกระจายตัวสม่ำเสมอ รวมถึงการช่วยเร่งการดูดซับและการทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ การเติมโครมาเนีย (Cr) ช่วยป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์ปรับปรุงขนาดรูพรุนและความว่องไวให้ดีขึ้น ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (วอเตอร์แก๊สชิฟท์) และยังช่วยให้การรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์เกิดได้ดีขึ้นด้วย การเติมแพลเลเดียม (Pd) ช่วยในเรื่องการป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์และเพิ่มความมั่นคงของพันธะระหว่างคอปเปอร์และซิงค์ออกไซด์ให้มากขึ้น การเติมเซอร์โคเนีย (Zr) ช่วยให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นและช่วยให้การกระจายตัวดีขึ้น การเติมโลหะที่มีประจุ $3+$ เช่น Al^{3+} Sc^{3+} Cr^{3+} จะช่วยรักษาความเป็น Cu^+ ไว้ได้อย่างดีอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

นอกจากนั้นแล้วขั้นตอนหรือวิธีการเตรียมก็ส่งผลต่อโครงสร้างและความคงทนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

2.4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่เป็นที่นิยมอย่างมากทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรด อะซีเตต ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตเตอร์ (หรือ สารละลายเบส) ที่นิยมเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) เป็นต้น

การทำให้เอบซึม (Impregnation)

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

การทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

2.4.2.5 การทรีตเมนต์ (Treatment)

การแคลไซน์ (calcination)

การแคลไซน์หรือการเผาโดยใช้อากาศนั้นเป็นการทำเพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการให้สลายตัวออกไปรวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคือ อยู่ในรูป ออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuCO_3 เป็น CuO) หรือคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuOH เป็น CuO) หรือซิงค์คาร์บอเนตเป็น ซิงค์ออกไซด์ (ZnCO_3 เป็น ZnO) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วยคือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นกับความสามารถในการสลายตัวของพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิด

การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นอีกขั้นตอนที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาหรืออีกนัยหนึ่งคือทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก Cu^{2+} เป็น Cu^+ และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Cu_0 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Cu^+ และ Cu_0 ปนกัน โดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการทรีตเมนต์ตามลำดับแล้ว จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้งาน

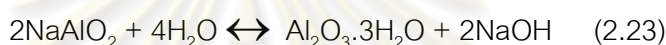
2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกตสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) [7,10]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกออกไซด์สามารถจำแนกออกได้เป็นสองพวกใหญ่ๆ คือ โลหะออกไซด์ที่เป็นกรดหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุบวก (แคทไอออน) ที่มีความสำคัญได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา ไฮเดรชัน (Hydration) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) การแตกตัว (Cracking) และปฏิกิริยาการผลิตพวกพาราไฮซีน (Disproportionation) เป็นต้น และอีกพวกหนึ่ง

คือโลหะออกไซด์ที่เป็นเบสหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุลบ (anion) ที่มีความสำคัญได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) การแตกตัว (Cracking) ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น

2.4.3.1 อะลูมินา [7,10]

อะลูมินา (Al₂O₃) ถือเป็นโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินามีอยู่หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและการทรีตเมนต์ ขั้นตอนการเตรียม อะลูมินาพื้นฐานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโซเดียมอะลูมิเนตเพื่อได้ เป็น ไตรไฮเดรตแสดงดังสมการ

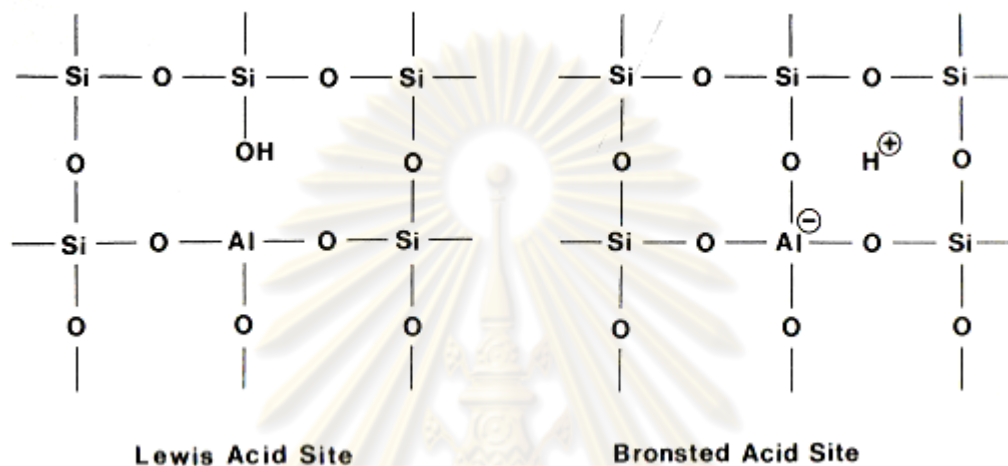


เมื่อไตรไฮเดรตผ่านการกรองแยกออกจากเฟสที่เป็นของเหลวแล้วจะถูกนำมาให้ความร้อนที่ 700 เคลวินปริมาณน้ำส่วนใหญ่จะสลายออกไปเหลือเพียงอะลูมินาในรูปของ “แกมมาอะลูมินา” ที่มี น้ำปนอยู่เพียงร้อยละ 0.5 แกมมาอะลูมินาถือเป็นเฟสที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับปฏิกิริยาการดึงน้ำออกหรือดีไฮเดรชัน โดยพื้นที่ผิวสัมผัส ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณ 300 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากอะลูมินาถูกให้ความร้อนไปถึง อุณหภูมิ 800 เคลวิน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากแกมมากลายเป็นแอลฟาอะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

2.4.3.2 ซิลิกา-อะลูมินา [7,10]

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บริสุทธิ์แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายด้วย ตัวอย่างเช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดที่สำคัญชนิดหนึ่ง ความเป็นกรดของซิลิกา-อะลูมินาจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของอะลูมินาเพิ่มขึ้นจนถึงค่ามากที่สุดคือประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักอะลูมินา ดังนั้นการประมาณค่าความเป็นกรดจึงนิยมใช้อยู่ในรูปของจำนวนอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียม นอกจากนั้นแล้ว ความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลตามกันกับค่าการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวอีกด้วย ซิลิกา-อะลูมินา สามารถเตรียมขึ้นได้จากการละลายซิลิกาและ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายไฮเดรอกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำให้เป็นกรดโดย ค่อยๆ เติมสารละลายไฮดรอกไซด์ลงไปเมื่อทิ้งไว้จะเกิดเจลขึ้นที่ช่วงพีเอชประมาณ 9 นำไปล้าง กรอง และอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 390 เคลวิน ก่อนที่จะให้ความร้อนจนถึง 800 เคลวิน

โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินานั้นจะอยู่ในรูปของ ซิลิกา-เตตระฮีดรอล ซึ่งอะตอมของซิลิกอนบางอะตอมจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม แต่อะตอมของอะลูมิเนียมในอะลูมินาจะจับกับแก๊สออกซิเจนเพียง 3 อะตอม ในขณะที่อะตอมของซิลิกอนในซิลิกาจะจับกับ แก๊สออกซิเจน 4 อะตอม ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการจับกันแบบโคออร์ดิเนชันของซิลิกากับ อะตอมของอะลูมิเนียม โดยโครงสร้างดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยากรด [7]

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

โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นจะมีลักษณะเป็นอะมอร์ฟัสและรูพรุนที่มีขนาดต่างๆ กันไปตามแต่สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา แต่นอกจากนั้นแล้วโครงสร้างต่างๆ ยังมีบางชนิดที่เกิดเป็นผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ซึ่งมีพื้นฐานมาจากโครงร่างสามมิติของ AlO_4^- และ SiO_4 ที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของแก๊สออกซิเจน โครงสร้างของอะลูมิโนซิลิเกตที่สำคัญคือ ซีโอไลต์

2.4.3.3 ซีโอไลต์ [11]

ซีโอไลต์เป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต ค้นพบครั้งแรกเมื่อปี 1798 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดน ชื่อ A.F.Cronstedt รากศัพท์เดิมของซีโอไลต์นั้นมาจากภาษากรีก 2 คำ คือ ZeO ที่แปลว่า เตือด และคำว่า Lithos ที่แปลว่า หิน เมื่อรวมกันแล้วหมายความว่า หินที่เตือดได้ ซึ่ง Cronstedt ตั้งชื่อแร่เช่นนี้ เพราะพบว่าเมื่อเขาให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ธรรมชาติ จะเกิดการคายเป็นไอน้ำ ฟูคขึ้นมา คล้ายกับว่าแร่ที่นั้นเตือดได้

ต่อมาเมื่อปี 1854 Way ได้ศึกษาพบว่าดินบางชนิดซึ่งมีแร่ซีโอไลต์เป็นส่วนประกอบอยู่ ด้วยสามารถดูดซับแอมโมเนียได้ ภายหลัง Brack ได้อธิบายว่าเป็นเพราะ มีองค์ประกอบของซิลิเกตที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างของดิน จึงทำให้สามารถดูดซับแอมโมเนีย ในลักษณะของการแลกเปลี่ยนไอออนกับเกลือของแอมโมเนีย จึงนับเป็นการทดลองครั้งแรกที่ทดสอบสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์

ต่อมาในปี 1925 Weigel และ Steinhoff ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับสมบัติในการเลือกจับโมเลกุลสารอินทรีย์ของซีโอไลต์ชนิด Chabazite สองทศวรรษต่อมา(1940-1960) Barrer ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์และศึกษาสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์อย่างจริงจัง โดย Brack ได้ยืนยันผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดใหม่ของ Barrer เช่น อะแนลซิม โดยใช้เวลาเพียง 1-3 วัน เท่านั้น ขณะที่การเกิดซีโอไลต์เองตามธรรมชาติอาจใช้เวลามากกว่า 10 ล้านปี การค้นพบการสังเคราะห์ซีโอไลต์ของ Barrer ถือเป็นก้าวกระโดดที่สำคัญของการศึกษาซีโอไลต์

ตั้งแต่ปี 1980 เป็นต้นมา เราสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ ในรูปที่ปรากฏในธรรมชาติและรูปแบบใหม่มากมาย สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และการเลือกสรรการดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด ขึ้นกับขนาด หรือรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น นอกจากนั้นซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้น ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม และปิโตรเคมี เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและสารเคมีหลากหลายชนิด ซีโอไลต์ จึงมีบทบาทและความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรม และภาคการผลิต ชีวิตประจำวันของเราต้องพบเจอและใช้ประโยชน์จากสิ่งที่เกี่ยวข้องกับซีโอไลต์อย่างไม่ต้องสงสัย

สมบัติของซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึก มีรูพรุนระดับจุลภาค ทำให้มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่เป็นเอกลักษณ์อยู่ 3 ประการ คือ

1. สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccants)
2. สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก
3. สมบัติการคัดแยกโมเลกุล

สมบัติการดูดซับน้ำ(Desiccants)

ซีโอไลต์ในธรรมชาติจะมีอัตราส่วน Si/Al ต่ำ ซึ่งจะมีความเป็นขั้วสูง ทำให้สามารถดูดซับสารที่มีขั้ว เช่น น้ำ ได้ดี เนื่องจากมี exchanged cation ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก และ exchanged cation เป็นตัวที่ เกิดอันตรกิริยากับน้ำได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ขนาดและลักษณะของรูพรุนที่อยู่ในระดับจุลภาค ทำให้โมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับเกิดอันตรกิริยากับผนังรูพรุนของซีโอไลต์ได้ดี และน้ำเกิดอันตรกิริยากันเองระหว่างโมเลกุลที่ผิวภายในรูพรุน ทำให้สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดในสภาวะปกติได้ เราเรียกรวมการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กนี้ว่า Capillary condensation

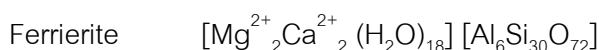
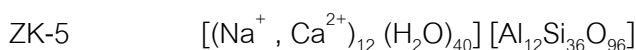
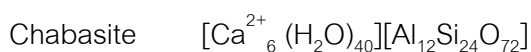
ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับได้แก่

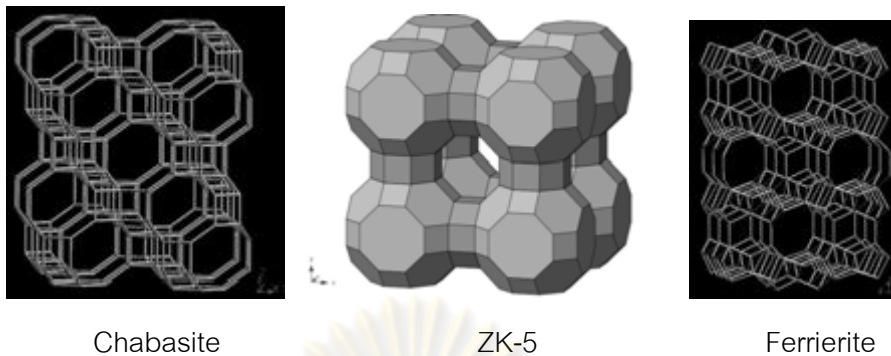
1. อัตราส่วน Si/Al ratio

ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ratio ต่ำ(1-3) เช่น Zeolite A, Zeolite X จะมี negative framework charge และ exchangeable cation สูง ทำให้รูพรุนมี electrostatic field สูง

ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ratio เท่ากับ 1 จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ดีที่สุด ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio สูงขึ้นไป จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง

เราสามารถพิจารณาความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์โดยตรงจากองค์ประกอบของ unit cell ของซีโอไลต์นั้นๆ





รูปที่ 2.8 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [11]

เนื่องจากขนาด unit cell ของซีโอไลต์แต่ละชนิดไม่เท่ากัน เราอาจพิจารณาจากจำนวนโมลของน้ำต่อจำนวนโมลของ T-atom หรือ oxygen ดังนี้

- Chabasite $40/36 = 1.1$
- ZK-5 $44/48 = 0.9$
- Ferrierite $18/36 = 0.5$

การวัดที่ถูกต้องจะได้จากการทดลองเท่านั้น ซึ่งวิธีที่ง่ายที่สุดคือการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

2. ชนิดของ exchangeable cation

ความมีขี้และความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์นอกจากจะขึ้นกับอัตราส่วน Si/Al ratio แล้วยังขึ้นกับชนิดของ exchangeable cation ในรูพรุนด้วย ไอออนแต่ละชนิดมี Hardness-Softness ที่แตกต่างกันขึ้นกับขนาดและประจุของไอออน ทำให้อันตรกิริยาของน้ำกับไอออนบวกแตกต่างกันด้วย โดยไอออนบวกที่มีขนาดเล็กและมีประจุสูงจะมี Charge density สูงจัดเป็น Hard cation และไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่และมีประจุต่ำจะมี Charge density ต่ำจัดเป็น Soft cation โดยน้ำจะมีอันตรกิริยากับ Hard cation แรงกว่า Soft cation พิจารณา alkali cation พบว่า Hardness เรียงลำดับจาก $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ และพิจารณา cation ในคาบเดียวกัน $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

ตารางที่ 2.4 แสดงค่า Isolated vibration และ Bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์ [11]

สารดูดซับ	Isolated v-OH	Bonded v-OH
Pure water	3756	3428, 3256
Porous Glass	3740	-
LiX	3720	3400, 3200
NaX	3687	3544, 3250
KX	3648	3400, 3250

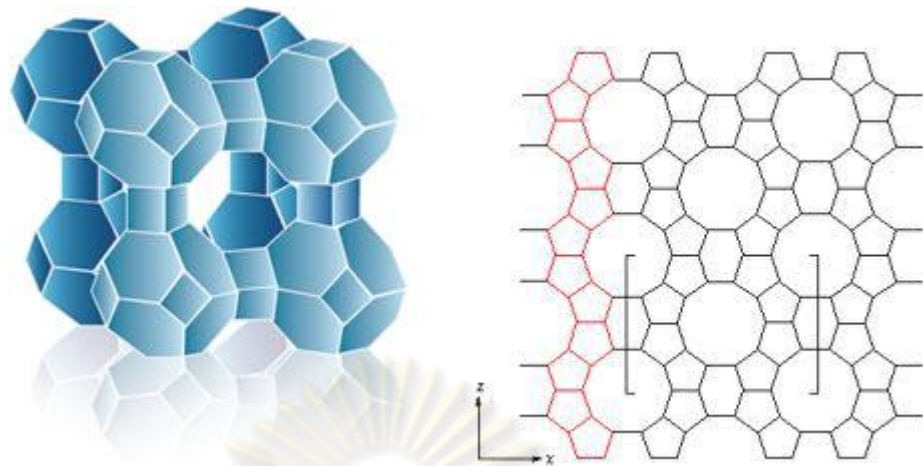
ซีโอไลต์ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีขนาดเล็กกว่า จะมีความหนาแน่นของประจุมากกว่า นั่นคือ Li^+ จะดึงอิเล็กตรอนจากออกซิเจนอะตอมของน้ำ ทำให้ O-H bond สั้นลงและมีค่า vibration frequency ของ O-H ของน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับ Li^+ จึงมีค่าสูงกว่า Na^+ และ K^+ ตามลำดับ

การดึงน้ำจากรูพรุนซีโอไลต์ ต้องใช้พลังงานมากกว่าปกติ เนื่องจากต้องสลาย interaction ต่าง ๆ ดังนี้

- Water-cation cluster เมื่อมีน้ำดูดซับในรูพรุนเต็มที่
- น้ำกับ พื้นผิว ที่มี electrostatic field สูง
- Capillary force ในรูพรุน

3. ขนาดและลักษณะของรูพรุน

ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าจะสามารถดูดซับน้ำได้ปริมาณมากกว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก แต่อันตรกิริยาของน้ำกับพื้นผิวภายในของซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่จะเกิดได้ไม่ดี ทำให้การยึดติดของน้ำไม่แข็งแรงเท่ากับซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจาก Capillary force ซึ่งจะเกิดได้ดีในรูพรุนขนาดเล็กนั่นเอง เช่น ซีโอไลต์ X มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากกว่าซีโอไลต์ A แต่การยึดติดของน้ำจะต่ำกว่า นอกจากนี้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ cage จะมี interaction กับน้ำได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ channel เนื่องจาก water-cation cluster สามารถเกิดขึ้นและคงสภาพได้ดีในโครงสร้างแบบ cage



รูปที่ 2.9 Zeolite A [11]

สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก

น้ำที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังสมการ



Hydronium Ion ที่เกิดจากปฏิกิริยา สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้



ปฏิกิริยาลักษณะนี้ จะเกิดกับเฉพาะซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบสูง ซึ่งดูดซับน้ำได้ดีเท่านั้น

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่า สารละลายภายในรูปของซีโอไลต์ จะมี hydroxide ion ที่มี ความเป็นเบสเหลืออยู่ ทำให้สารละลายที่อยู่ในรูปของซีโอไลต์มี pH สูงถึง 9.5 เมื่อล้างด้วยน้ำ DI จะพบว่าน้ำที่ผ่านการล้างจะมี pH มากกว่า 7 เสมอ เนื่องจากจะเกิด hydrolysis ให้ hydroxide ion ออกมาเรื่อยๆ

ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm)

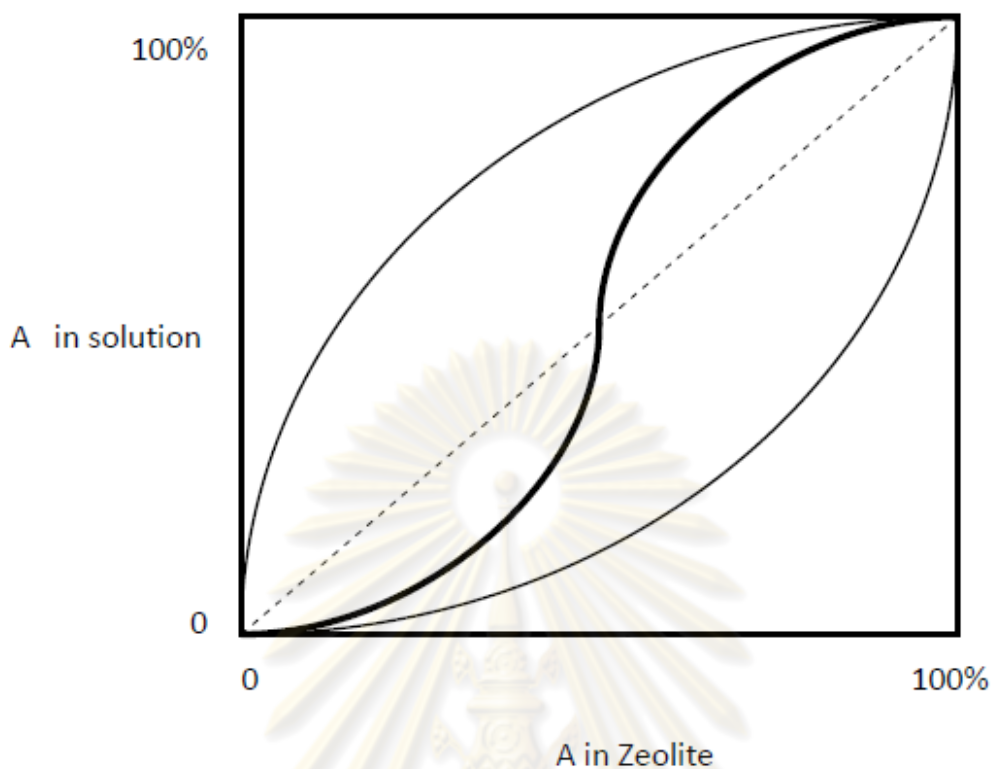
การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นปฏิกิริยาเคมีชนิดหนึ่งโดยมี “ สมดุลของการแลกเปลี่ยน ไอออนบวก ” ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่

1. โครงสร้างซีโอไลต์ (Framework)
2. ไอออนบวกที่ติดอยู่ในโครงสร้าง (Exchangable Cation)
3. ไอออนบวกตัวใหม่ (Another Cation)

ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm) จะได้มาจากการ ทดลองเท่านั้น โดย Ion Exchange Isotherm จะแสดงสัดส่วนความเข้มข้นของไอออนบวกใน สารละลายและในซีโอไลต์ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่

สมดุลการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ขึ้นกับอุณหภูมิของการแลกเปลี่ยน ปกติ พิจารณาการแลกเปลี่ยนที่อุณหภูมิคงที่ และความเข้มข้นของไอออนเปลี่ยนไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.10 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายและซีโอไลต์ [11]

หากพิจารณารูปที่ 2.10 ในส่วนของสารละลาย (แกน Y) เมื่อมีไอออนบวก A อยู่ในสารละลาย 20% อีก 80% ที่เหลือคือ ไอออนบวก B และที่มีไอออนบวกในสารละลาย A 100% ก็แสดงว่าไม่มีไอออนบวก B อยู่ในสารละลายเลย และในทำนองเดียวกันสำหรับไอออนบวกในซีโอไลต์ (แกน X)

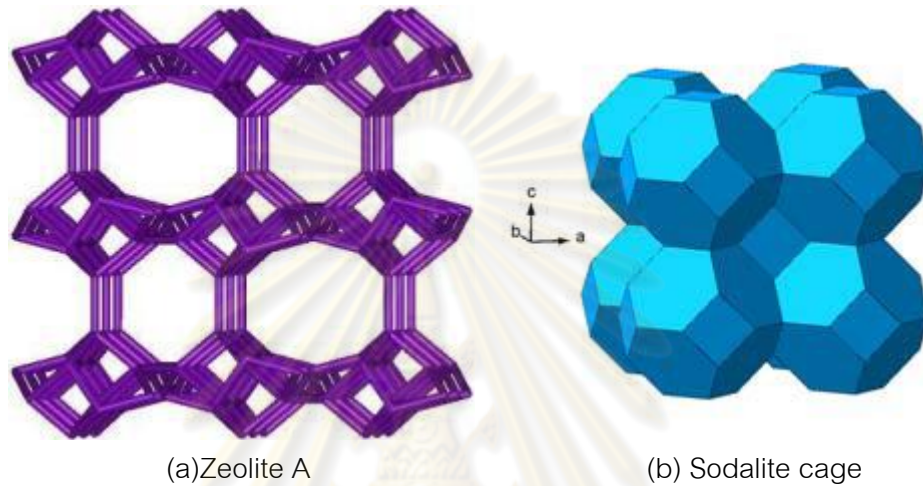
สำหรับค่าในอุดมคติ เมื่อมีไอออนใดในสารละลายมาก ที่สมดุลก็จะมีไอออนนั้นมากเช่นกัน ดังแสดงโดย Isotherm (เส้นประ) แต่ในความเป็นจริงแล้ว ปริมาณไอออนบวกในซีโอไลต์ไม่ได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ interaction กับ framework ของซีโอไลต์แต่ละชนิดได้แตกต่างกันขึ้นกับ Hardness - Softness ของไอออนบวกและ Hardness - Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์

Hardness-Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์ จะพิจารณาจากความหนาแน่นของ negative framework

ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ จะ hard กว่าซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง

□ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al เท่ากัน รูปทรงเล็กกว่าจะ hard มากกว่า Cation ที่ hard มี interaction ได้ดีกับซีโอไลต์ที่ hard

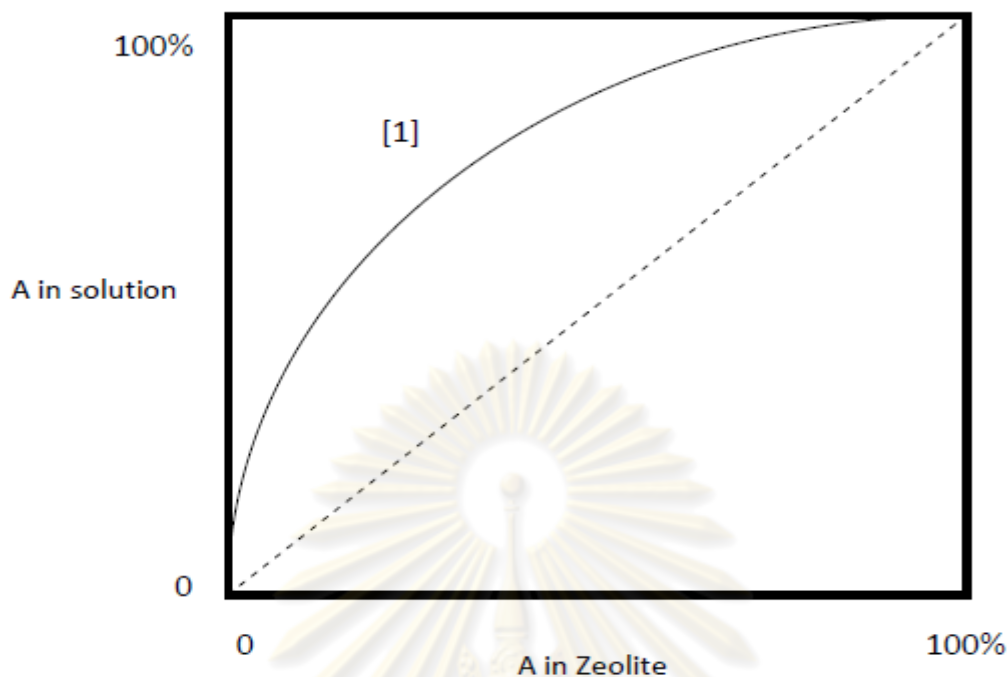
เช่น Zeolite X (Si/Al ~1) จะ hard กว่า Zeolite Y (Si/Al ~2.5), Sodalite cage hard กว่า Zeolite A



รูปที่ 2.11 ซีโอไลต์ (a) Zeolite A (b) Sodalite cage [11]

ไอออนบวก A ทำหน้าที่เป็น exchange cation ได้ แต่มี interaction กับ zeolite ได้ไม่ดี เมื่อเทียบกับไอออนบวกที่มีอยู่ก่อน (ไอออนบวก B) Ion Exchange Isotherm จะเป็นดังกราฟรูปที่ 2.12

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

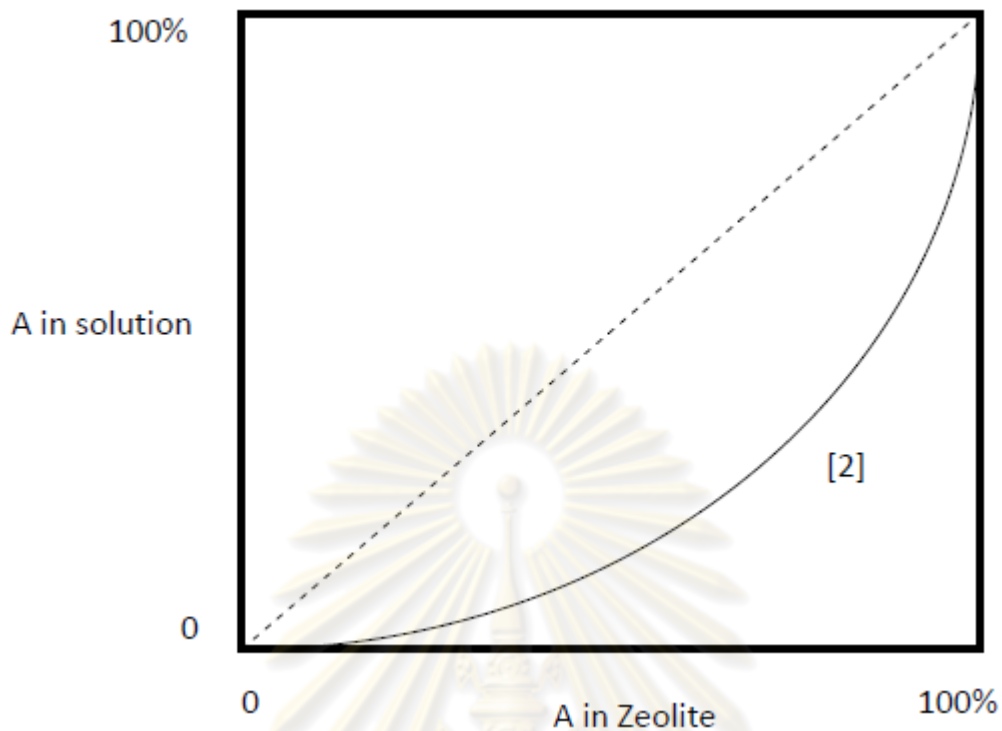


รูปที่ 2.12 Ion Exchange Isotherm1 [11]

จะเห็นได้ว่า แม้ว่าสัดส่วนโมลของไอออนบวก A ในสารละลายจะมากกว่า แต่ที่สมดุล ไอออนบวก A ในซีโอไลต์ มีปริมาณน้อยมาก ต้องทำการแลกเปลี่ยนด้วยสารละลายที่มีแต่ไอออน A ซ้ำอีกหลาย ๆ ครั้งจึงจะได้ ไอออนบวก A ใน Zeolite มากขึ้น

หากไอออนบวก A ที่นำมาแลกเปลี่ยน สามารถทำหน้าที่ exchange cation ได้และมี interaction กับซีโอไลต์ได้ดีกว่า ไอออนบวก B ที่มีอยู่ก่อน Ion Exchange Isotherm จะเป็นดัง กราฟในรูปที่ 2.13

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

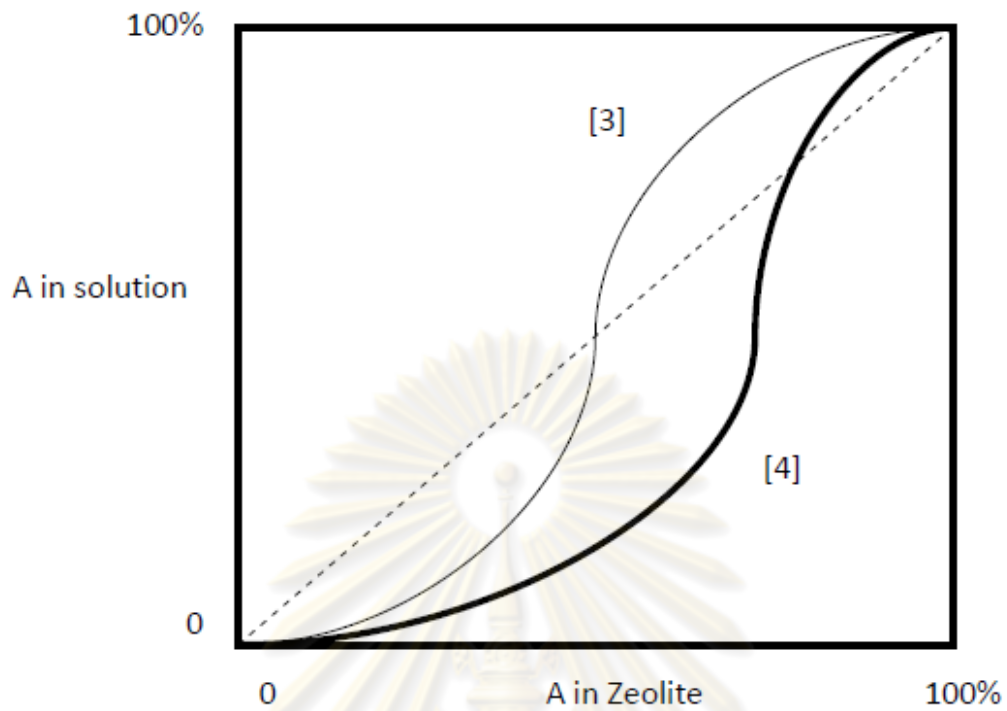


รูปที่ 2.13 Ion Exchange Isotherm2 [11]

จาก Ion Exchange Isotherm แบบที่ 2 ในรูปที่ 2.12 จะเห็นว่า แม้มีสัดส่วนโมลของ ไอออนบวก A ในสารละลายเพียงเล็กน้อย แต่ที่สมดุลไอออนบวก A สามารถแลกเปลี่ยนเข้าไปใน ซีโอไลต์ในปริมาณมาก และหากเส้น Isotherm อยู่ห่างจากเส้นอุดมคติ (เส้นประ) แต่เข้าใกล้แกน มากเท่าใด แสดงว่าไอออนบวกนั้นชอบที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนในซีโอไลต์มากเท่านั้น

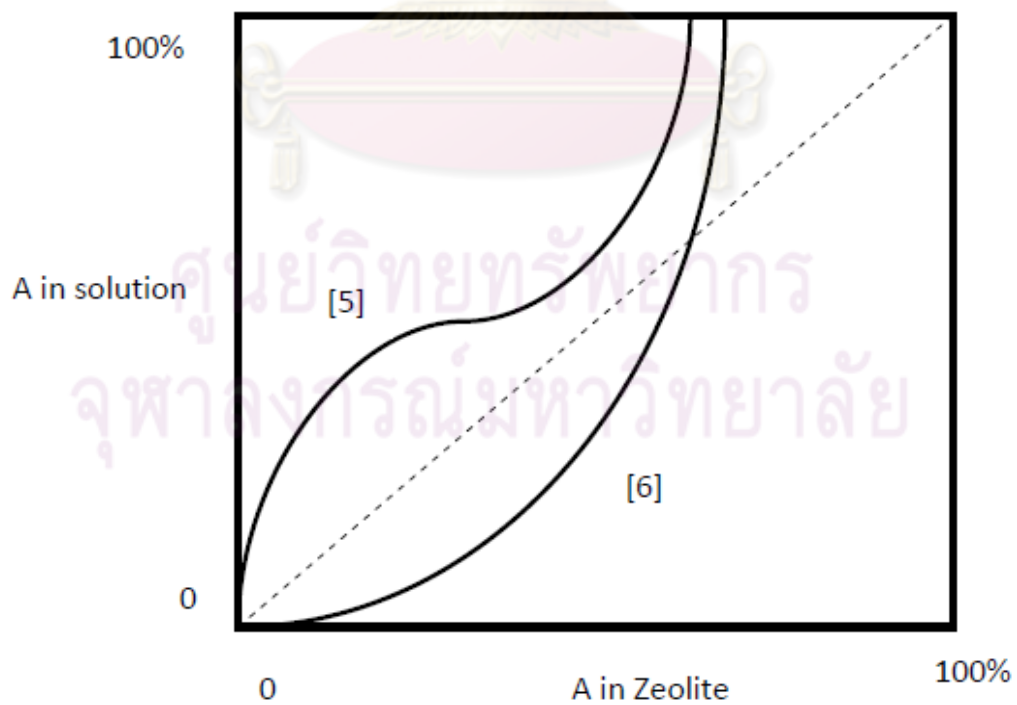
โดยทั่วไป Ion exchange isotherm ของไอออน มักจะเกิดการแลกเปลี่ยนได้ดีในช่วง สัดส่วนโมลของการแลกเปลี่ยนต่ำๆ และจะลดลงเมื่อสัดส่วนมีค่ามากขึ้นดัง Isotherm แบบที่ [3] หรือ [4] ดังรูปที่ 2.14

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



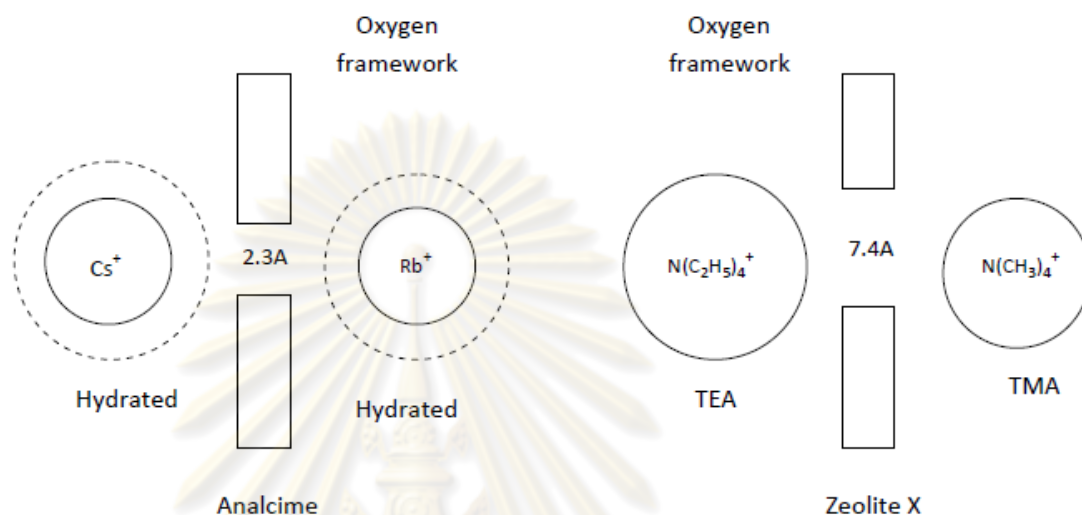
รูปที่ 2.14 Ion Exchange Isotherm^{3,4} [11]

ไอโซเทอรัมที่ไม่สมบูรณ์ (Incomplete Isotherm) ส่วนใหญ่เกิดเนื่องจากความไม่เหมาะสมของขนาดไอออนและรูพรุนของซีโอไลต์ ดังกราฟที่ [5] และ [6] ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 Ion Exchange Isotherm^{5,6} [11]

เมื่ออยู่ในสารละลาย ไอออนบวกจะถูกล้อมรอบด้วยน้ำเสมอ (Water Shell) มากหรือน้อย ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย และ Hardness - Softness ของไอออนนั้น เรายานิยามขนาดของไอออนที่มีน้ำล้อมรอบนี้ว่า “ขนาดไฮเดรต (Hydrate Size)” ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 การแลกเปลี่ยนไอออนที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากความไม่เหมาะสมของขนาดไอออนและรูพรุนของซีโอไลต์

(รูปซ้ายมือ) ขนาดของไอออนบวก Cs⁺ และ Rb⁺ เมื่ออยู่ในสารละลายจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนที่ไม่มีน้ำล้อมรอบ ดังนั้นไอออนบวกทั้งสองจึงแพร่ผ่านได้เฉพาะรูพรุนของ Analcime ที่มีขนาดใหญ่กว่า Hydrate size ของ Cs⁺ และ Rb⁺ เท่านั้น แต่ไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่รูพรุนบางส่วนที่มี window size เล็กกว่าได้ จึงทำให้ ion exchange isotherm ไม่สมบูรณ์ (รูปขวามือ) เปรียบเทียบรูพรุนซีโอไลต์ NaX กับ tetramethyl ammonium ion (TMA) และ tetraethyl ammonium ion (TEA) พบว่าไม่สามารถทำการแลกเปลี่ยน TEA กับ NaX ได้ เนื่องจากไอออนมีขนาดใหญ่กว่าขนาด window ของซีโอไลต์ TEA จึงไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่รูพรุนได้ แต่ซีโอไลต์ NaX สามารถแลกเปลี่ยนกับ TMA ที่มีไอออนขนาดเล็กกว่า window รูพรุน supercage ได้แต่ไม่สมบูรณ์ เพราะ TMA มีขนาดใหญ่กว่า window ของ sodalite cage ทำให้ TMA แลกเปลี่ยนกับ sodium ion ในซีโอไลต์ NaX ได้เฉพาะตำแหน่งแลกเปลี่ยนที่อยู่ใน supercage เท่านั้น

ระยะห่างของตำแหน่งที่แลกเปลี่ยน (Site Proximity)

ระยะห่างของตำแหน่งที่แลกเปลี่ยน (Site Proximity) จะมีผลอย่างมากต่อตำแหน่งและจำนวนของไอออนบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนในโครงสร้างได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่ในโครงสร้างแบบ cage ซึ่งมักประกอบด้วย cage ต่างขนาดกัน และมี Si/Al ค่อนข้างต่ำทำให้มี Exchangeable cation ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก หรือการแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีประจุมากกว่า 1 ในโครงสร้างที่มี Si/Al สูง กล่าวคือ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงจะมีโอกาสที่ negative framework charge จะอยู่ห่างกันมากกว่าซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ อย่างไรก็ตาม ลักษณะและขนาดรูพรุนก็มีผลต่อ site proximity เช่นกัน เมื่อเราพิจารณาซีโอไลต์ที่มี Si/Al เท่ากัน ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ site proximity จะห่างกันมากกว่าในรูพรุน ขนาดเล็ก Site proximity ที่ไม่เหมาะสมทำให้ไอออนไม่สามารถแลกเปลี่ยนเข้าไปใน exchangeable site นั้นๆ ได้ แม้ว่าขนาดของไอออนเล็กกว่าขนาดของรูพรุนก็ตาม หาก exchangeable cation ที่ดูดกับ negative framework charge อยู่ในช่องว่างของ hexagonal prism ซึ่งเกิดจากการเชื่อม sodalite cage ด้วย D6R เราเรียกตำแหน่งนี้ว่า cation site I โดย exchangeable cation ขนาดเล็กๆ เท่านั้นจึงดูดประจุในตำแหน่งนี้ได้ และจะมี interaction ที่แข็งแรงกับ framework เนื่องจากอยู่ในช่องว่างขนาดเล็ก แต่หาก exchangeable cation อยู่ใน sodalite cage เราเรียกตำแหน่งนี้ว่า cation site II ตำแหน่งนี้จะมี sodium cation อยู่มาก และเสถียรตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นเหตุให้เราเรียก cage นี้ว่า sodalite cage หรือ cage ของ sodium cation ถ้า exchangeable cation ดูดประจุกับอะลูมิเนียมตัวเดียวกัน แต่อยู่ภายนอก sodalite cage หรืออยู่ใน supercage นั้นเอง เราเรียกตำแหน่งนี้ว่า cation site III ซึ่งสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้ง่ายที่สุด เนื่องจากสามารถแพร่เข้า-ออกจากรูพรุนได้ง่าย ไอออนบวกจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับ cation site III ได้ก่อนจากนั้นจึงเกิดการแลกเปลี่ยนใน site อื่นๆ ต่อไป Cs^+ สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้ดีกับ cation site III ใน Na Faujasite เท่านั้น เนื่องจากขนาดไอออนที่ใหญ่เกินกว่าที่อยู่ใน cation I หรือ แพร่ผ่านหน้าต่าง 6 T-ring ของ sodalite cage ขณะที่น้ำล้อมรอบ (Hydrated Cation) เพื่อแลกเปลี่ยนกับ cation site II เมื่อทำการแลกเปลี่ยน Cs^+ ใน zeolite NaY (Si/Al ~ 2.5) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเดียวกันกับ NaX แต่มี site proximity ห่างกันมากกว่า พบว่าสามารถแลกเปลี่ยน Cs^+ ได้ $\sim 70\%$ โดย Cs^+ จะแลกเปลี่ยนกับ cation site III ได้สมบูรณ์ (ใน supercage) แต่ยังไม่แลกเปลี่ยนกับ cation site I และ II ได้ไม่ดี เนื่องจากปัญหาของขนาดไอออน

นอกจากนั้นการที่ ion exchangeable isotherm ไม่สมบูรณ์ ไม่เพียงเกิดจาก site proximity ที่ใกล้กันเกินไป ดังเช่น การแลกเปลี่ยน Cs^+ ใน zeolite NaX เท่านั้น หาก site proximity ที่ไม่เหมาะสมเนื่องจาก exchangeable site อยู่ห่างกันเกินไป ก็ทำให้ ion exchange

isotherm ไม่สมบูรณ์ได้ หรือแม้แต่ไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้เลย โดยเฉพาะการแลกเปลี่ยนไอออนประเภท polyvalent cation ในซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง ความแตกต่างของ Hardness-Softness ทำให้การแลกเปลี่ยนไม่สมบูรณ์ แต่ site proximity ใน NaZSM-5 หรือ NaBeta อยู่ห่างกันเกินกว่าที่ Ca^{2+} จะคลุมประจุลบในโครงสร้างได้นั่นเอง ดังนั้นการแลกเปลี่ยนไอออนของ polyvalent cation จึงเกิดได้แต่ในซีโอไลต์ที่มี Si/Al ค่อนข้างต่ำ (~1-2) เท่านั้น เราจึงพบว่าซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติมักมี Si/Al ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากธรรมชาติมี polyvalent cation

ขนาดและปริมาตรรูพรุน

การแลกเปลี่ยนไอออนที่มีขนาดต่างกับ exchangeable cation ที่มีอยู่เดิมในซีโอไลต์ย่อมทำให้ขนาดและปริมาตรรูพรุนเปลี่ยนแปลงด้วย แต่ไม่เพียงขนาดไอออนเท่านั้น ประจุที่ต่างกันมีผลต่อขนาดรูพรุนโดยตรง นอกจาก Zeolite CaA จะมีจำนวน exchangeable cation น้อยกว่าใน Zeolite NaA แล้ว Ca^{2+} มักอยู่ใน sodalite cage มากกว่าใน \square -cage ทำให้ Zeolite CaA มีขนาดและปริมาตรรูพรุนใหญ่กว่า Zeolite NaA แต่ในทางตรงกันข้าม เมื่อทำการแลกเปลี่ยน Ca^{2+} ใน Zeolite NaX กลับทำให้ขนาดและปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์ลดลง ทั้งนี้เนื่องจาก Ca^{2+} ใน Zeolite CaX ชอบที่จะอยู่ใน site III (Supercage) มากกว่า ใน site II (Sodalite Cage) บริเวณ 12-T window ของ Zeolite CaA จึงมี Ca^{2+} อยู่อย่างหนาแน่น

ความเป็นกรด-เบส

การเกิดซีโอไลต์ในธรรมชาติและที่ได้จากการสังเคราะห์ ล้วนแล้วแต่เกิดจากการตกผลึกทั้งสิ้น ดังนั้น องค์ประกอบทุกส่วนจะอยู่ในสภาวะสมดุลและเสถียรที่สุดในสภาวะที่ใช้ในการตกผลึกนั้น ซีโอไลต์ที่ได้จึงมี exchangeable cation ที่มี Hardness-Softness เหมาะสมกับ negative framework charge อยู่แล้ว แต่หากเราพยายามที่จะแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มี Hardness-Softness ต่างไปจากเดิม ซีโอไลต์เหล่านั้นจะมีสภาพความเป็นกรด-เบส เกิดขึ้น กล่าวคือ หากโครงสร้างที่มี Si/Al ต่ำ (Hard Framework) แต่มีไอออนบวกขนาดใหญ่ (Soft Cation) เป็น exchangeable cation ซีโอไลต์นั้นจะแสดงความเป็นเบส ทั้งนี้ความแรงของกรดและเบสนี้ จะขึ้นกับความแตกต่างระหว่าง Hardness-Softness ของโครงสร้างและ exchangeable cation โดยปกติโครงสร้างซีโอไลต์ที่ Hard ที่สุด (Si/Al =1) จะมี Hardness-Softness ใกล้เคียงกับ Ca^{2+} และ Na^+ ส่วน exchangeable cation ที่ soft ที่สุด (Cs^+) จะมี Hardness-Softness ใกล้เคียงกับโครงสร้างซีโอไลต์ที่มี Si/Al ~3 และด้วยเหตุนี้เช่นกัน ซีโอไลต์ที่

พบในธรรมชาติส่วนใหญ่จึงมี Si/Al ในช่วง 1-3 เนื่องจาก ความเป็นกรด (Acidity) จะขึ้นกับจำนวน H^+ ซึ่งเป็น exchangeable cation ในโครงสร้าง ดังนั้น acidity จะแปรผกผันกับ Si/Al กล่าวคือ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงจะมี negative framework charge น้อย จำนวน H^+ ในโครงสร้างก็จะมีน้อยตามไปด้วย (H^+ จะมีปริมาณเท่ากับจำนวนของ Al) ดังนั้นซีโอไลต์ประเภทนี้จะมี acidity ต่ำ ขณะที่โครงสร้างที่มี Si/Al ต่ำ (Hard Framework) จะมีจำนวน H^+ มากกว่า acidity จึงสูงกว่า แต่การที่โครงสร้างประกอบด้วย Al ในปริมาณมากนั้น จะทำให้ภายในรูพรุนมีความเป็นลบมาก เนื่องจากมีความหนาแน่นของประจุสูง ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่าง negative framework charge กับ H^+ ซึ่งทำหน้าที่เป็น exchangeable cation มีค่ามาก ความสามารถในการให้โปรตอน (H^+) จากโครงสร้างจึงลดลง ความแรงของกรด (Acid Strength) ในโครงสร้างที่มี Si/Al ต่ำจึงมีค่าน้อย กล่าวคือ หากโครงสร้างมีปริมาณ Al มาก H^+ ก็จะมีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับโครงสร้าง เนื่องจากความเป็นลบที่หนาแน่นจะลด การขาดแคลนอิเล็กตรอน (Electron Difficiency) ของ H^+ ลงทำให้ acidity แปรผกผันกับ Si/Al

สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieves)

จากการที่ซีโอไลต์มีรูพรุนระดับจุลภาค (Microporosity) เมื่อให้ความร้อนจนน้ำระเหยจากรูพรุนจนหมด รูพรุนจะมีสภาพว่างเปล่า (Space) ที่สะสมพลังงานไว้อย่างน้อยเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการคายซับน้ำจากรูพรุน เราอาจพิจารณาได้ว่า สภาวะที่เกิด space ในรูพรุนเช่นนี้ เป็น สภาวะเร้า (Excited State) ของซีโอไลต์ ซึ่งพร้อมที่จะดูดซับโมเลกุลใดๆ ที่สามารถแพร่ผ่านเข้ามาในรูพรุนได้ ความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์ จึงเกิดจากแรงขับทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อทำให้พลังงานของระบบลดลง การดูดซับจึงเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic Process) เสมอ จะมากหรือน้อยขึ้นกับ interaction ระหว่างผนังรูพรุนซีโอไลต์ (Wall) กับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไว้ ด้วยเหตุนี้ในสภาวะปกติ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำจึงมีน้ำดูดซับในรูพรุนเสมอ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงขึ้นจะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง แต่จะสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น ดังนั้นเมื่อให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำจากรูพรุนซีโอไลต์จึงมีความสามารถในการดูดซับสารชนิดต่างๆ ได้ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับความเหมาะสมระหว่างความเป็นขั้วของซีโอไลต์และความเป็นขั้วของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ กล่าวคือซีโอไลต์ที่มีขั้วสูง (Si/Al) ต่ำจะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วสูง ส่วนซีโอไลต์ที่มีขั้วต่ำ (Si/Al) สูง จะดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดี

การคัดสรรในการแยก (Sieving Selectivity)

จากการที่ซีโอไลต์มีพื้นผิวส่วนใหญ่ (>95%) อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคการคัดสรรในการแยกสาร จึงเป็นผลมาจากความสมดุลของการแพร่และการดูดซับของสารในรูพรุนเหล่านั้น โดยเราสามารถพิจารณาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลซึ่งกันและกัน และนำไปสู่การคัดสรรในการแยกสารที่แตกต่างกันของซีโอไลต์ได้ 3 ประการ ดังนี้

1. การคัดขนาด (Size Exclusion)
2. ความเป็นขั้ว (Polarity)
3. อุณหภูมิ (Temperature)

โดยการคัดขนาดและความเป็นขั้วจะขึ้นกับทั้งในส่วนของซีโอไลต์และโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ส่วนอุณหภูมิจะมีผลต่อโมเลกุลที่ถูกดูดซับมากกว่า

1. การคัดขนาด (Size Exclusion)

การที่สารจะถูกดูดซับในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ ย่อมต้องมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าขนาดของหน้าต่างรูพรุน (Window Size) สารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า window size จะไม่สามารถถูกดูดซับได้เลย แม้ว่าความเป็นขั้วของสารจะใกล้เคียงกับซีโอไลต์นั้นก็ตาม ดังนั้นความเหมาะสมของขนาดโมเลกุลและขนาดรูพรุน จึงเป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาสำหรับการดูดซับ

ขนาดเชิงจลนศาสตร์ (Kinetic Diameter)

โดยปกติเราสามารถพิจารณาขนาดโมเลกุลจากน้ำหนักโมเลกุลของสารนั้น แต่เนื่องจากการแพร่ (Diffusion) มีผลอย่างมากต่อการดูดซับใน micropore เราจึงไม่สามารถพิจารณาขนาดของโมเลกุลจากความยาวพันธะในโมเลกุลในสภาพนิ่งได้ หากต้องพิจารณาขนาดโมเลกุลจากเส้นผ่านศูนย์กลางของสารที่ถูกดูดซับ

ในขณะที่เคลื่อนที่ หรือที่เราเรียกว่า ขนาดเชิงจลนศาสตร์ (Kinetic Diameter) ซึ่ง kinetic diameter ของสารที่ถูกดูดซับจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิขณะที่ทำการดูดซับเป็นสำคัญ เนื่องจากพลังงานจลน์ (Kinetic Energy) ของสารมีค่าไม่เท่ากันเมื่ออุณหภูมิ เปลี่ยนไป ซึ่งทำให้ความเร็วและรัศมีในการสั่นหมุน (Rotational Vibration) ของสารชนิดนั้นๆ ต่างกันด้วยโดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะส่งผลให้ความเร็วในการเคลื่อนที่และหมุนตัวของสารสูงกว่าสถานะที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้น

ความสามารถในการดูดซับจึงลดลงเมื่ออุณหภูมิต่ำ ในขณะที่การแพร่ผ่าน (Diffusion) และการคายซับ (Desorption) จะดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ขนาดหน้าต่างของรูพรุน (Window Size)

Zeolite ที่มี window size ขนาดใหญ่ (Large Pore, 0.7-0.8 nm) จะมีความสามารถในการดูดซับมากกว่าซีโอไลต์ที่มี window size ขนาดกลาง (Medium Pore, 0.5-0.6 nm) และขนาดเล็ก (Small Pore, 0.4-0.5 nm) ตามลำดับ

ปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อปริมาตรรูพรุนและความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์ ได้แก่

ลักษณะทางโครงสร้าง (Framework Structure)

ซีโอไลต์ที่มี window size เท่ากันแต่มีโครงสร้างแบบ cage จะสามารถดูดซับสารได้มากกว่าซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ channel เนื่องจากปริมาตรของรูพรุนของโครงสร้างแบบ cage จะมากกว่าโครงสร้างแบบ channel ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ channel โครงสร้างแบบโพรงต่อกัน 3 มิติ จะสามารถดูดซับสารได้ดีที่สุด เพราะเปรียบเสมือนอุโมงค์ที่มีทางแยกหลายทาง ทำให้โมเลกุลสามารถแพร่ได้ดี

อัตราส่วน Si/Al

ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงๆ จะมีปริมาณ exchangeable cation ในรูพรุนน้อย ปริมาตรรูพรุนในโครงสร้างจึงมาก ทำให้การดูดซับสารชนิดเดียวกันได้มากกว่า ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่างกันก็จะมีควมมีขั้วต่างกัน

ชนิดและขนาดของไอออนบวก

exchangeable cation ต่างชนิดกันจะมีจำนวนประจุและขนาดที่ไม่เท่ากันทำให้ปริมาตรรูพรุนไม่เท่ากัน ทำให้มีความสามารถในการดูดซับแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดและจำนวนของ exchangeable cation ที่เข้าไปแทนที่ เช่น เมื่อทำการแลกเปลี่ยนไอออนจาก Na^+ เป็น Ca^+ ความสามารถในการดูดซับสารของ zeolite A เพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนแลกเปลี่ยนของ Ca^+ มากขึ้น เนื่องจาก Ca^+ เป็น divalent cation สามารถดุล framework negative charge ได้ 2 site ทำให้จำนวน exchangeable cation ในโครงสร้างลดลง ปริมาตรของรูพรุนจึงมากขึ้น การดูดซับของสารจึงมากขึ้นด้วย การดูดซับสารยังขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของขนาดโมเลกุล และขนาดช่องว่างในรูพรุน สารที่มี kinetic diameter เล็กกว่าขนาดรูพรุนก็จะแพร่และถูกดูดซับในรูพรุนของซีโอไลต์

ได้ แต่ถ้าสารมีขนาดที่ใกล้เคียงกับขนาดของช่องว่างในรูพรุน จะทำให้สารขาดอิสระในการเคลื่อนที่

2. ความเป็นขั้ว

โดยปกติความเป็นขั้วของสารสามารถพิจารณาได้จาก ความแตกต่างของ electron density ในโมเลกุลของสารนั้น หากมีการกระจายตัวไปในส่วนใดส่วนหนึ่งของโมเลกุล สารนั้นจะแสดงค่า dipole moment เช่นน้ำ มี dipole moment ไปตามทิศทางของออกซิเจน หากสารที่มีการกระจายตัวของ Electron density ที่แตกต่างกัน แต่ไม่มีทิศทางที่ชัดเจน จะพิจารณาจาก quadrupole moment ที่จะแสดงความเป็นขั้วเมื่อถูกทำให้เป็นขั้ว เช่น dipole moment ของน้ำ

การวัดค่าของ dipole หรือ quadrupole moment นั้นทำได้ยากในทางปฏิบัติ จะพิจารณาความเป็นขั้วจาก ค่าคงที่คู่อิทธิพล ซึ่งวัดได้จากการทดลอง ส่วนความเป็นขั้วของซีโอไลต์จะขึ้นกับสนามไฟฟ้าสถิตภายในรูพรุนที่เกิดจากแรงกระทำระหว่างประจุ โดยเราสามารถพิจารณาจัดระดับความเป็นขั้วของซีโอไลต์จาก Si/Al ที่แตกต่างกันได้ ดังนี้

Si/Al ตั้งแต่ 1-2 มีขั้วมาก

Si/Al ระหว่าง 3-7 มีขั้วปานกลาง

Si/Al ระหว่าง 8-15 มีขั้วน้อย

Si/Al มากกว่า 15 ไม่มีขั้ว

สารที่มีขั้วจะถูกดูดซับได้ดีโดยซีโอไลต์ที่มีขั้ว ในขณะที่สารไม่มีขั้วก็ถูกดูดซับได้ดีในซีโอไลต์ที่ไม่มีขั้ว Site proximity ของซีโอไลต์เป็นอีกปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยเฉพาะ สำหรับสารที่มีความเป็นขั้วอันเนื่องมาจาก quadrupole moment หากการกระจายตัวของ electron density ในโมเลกุลของสารมีความเหมาะสมกับ site proximity ในรูพรุน จะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ดี

Carbon dioxide โดยปกติมีรูปร่างเป็นเส้นตรง จะถูก polarized บนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่ถูกดูดซับ ทำให้มีโครงสร้างเป็นมุมงอ เกิดได้ในรูพรุนที่มี site proximity ใกล้เคียงกันเท่านั้น การดูดซับของสารบน site นี้ จะเกิดการดูดซับที่แข็งแรงและมีการคัดสรรจัดเป็น

การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) จะเกิดขึ้นเพียงชั้นที่ติดกับผิว (Monolayer) เท่านั้น ความสามารถในการดูดซับจะขึ้นอยู่กับ interaction ของสารนั้นกับ site เป็นหลัก สภาพข้างเคียง site จึงมีผลอย่างมาก ส่วนขนาดและปริมาณรูพรุนจะมีผลน้อยมาก

การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) อาจเกิดขึ้นได้เป็นหลายชั้น ความแข็งแรงในการดูดซับจะต่ำกว่า Chemisorption แต่ความสามารถในการดูดซับจะขึ้นกับขนาดและปริมาตรรูพรุนเป็นหลัก

อย่างไรก็ตามการดูดซับแบบ Chemisorption สามารถเหนี่ยวนำทำให้เกิดการดูดซับแบบ Physisorption ในชั้นการดูดซับถัดมาได้ กล่าวคือ ในรูพรุนขนาดเล็กที่สารสามารถดูดซับได้เพียง monolayer จะมี adsorption strength ที่แข็งแรงกว่าอย่างมาก และในรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น adsorption strength จะลดลงแบบ exponential เนื่องจากสัดส่วนของสารที่ถูกดูดซับแบบ Physisorption เพิ่มขึ้นมากกว่าแบบ Chemisorption เมื่อประกอบกับความสามารถในการคัดสรร การแยกด้วยขนาด สามารถที่จะเลือกใช้ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนและความเป็นขั้วที่เหมาะสมในการ แยกสารได้อย่างมีประสิทธิภาพขึ้น

3. อุณหภูมิ

โดยทั่วไปแล้วการดูดซับจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีสมบัติทาง thermodynamic เป็นแบบ exothermic เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้อัตราการดูดซับลดลง แต่การคายซับจะเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การแพร่ (Diffusion) มีความสำคัญอย่างมากต่อการดูดซับในรูพรุนจุลภาค อุณหภูมิจึงมีส่วนช่วยให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ดีเช่นกัน การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ไม่ดี หากโมเลกุลที่ดูดซับอยู่ก่อนไม่แพร่เข้าไปในรูพรุนด้านใน การแพร่จึงเปรียบเสมือนการคายซับจากตำแหน่งหนึ่งไปดูดซับอีกตำแหน่งหนึ่งภายในรูพรุนโมเลกุลของสารก่อนถูกดูดซับจะมีพลังงานค้ำที่ยังสูงอยู่ค่าหนึ่ง เมื่อเกิดการดูดซับขึ้นที่ pore mouth ทำให้สารมีพลังงานลดลงอย่างมาก พลังงานที่คายออกมานี้ เรียกว่า พลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy) โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับนั้นจะมีความเสถียรมากขึ้น การที่โมเลกุลของสารถัดไปจะเข้ามาดูดซับได้ โมเลกุลของสารจำเป็นจะต้องเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ส่วนที่ลึกเข้าไป เพื่อที่จะเกิดที่ว่างให้สารโมเลกุลต่อไปสามารถดูดซับได้ ซึ่งจำเป็นต้องให้พลังงานค่าหนึ่ง ซึ่งต้องมีค่ามากกว่า ค่าพลังงานการดูดซับ ณ ตำแหน่งนั้นจึงจะสามารถทำให้โมเลกุลของสารเคลื่อนที่ต่อไป พลังงานที่ใช้ในการคายซับภายในรูพรุน เพื่อให้เกิดการแพร่นี้ เรียกว่า พลังงานกระตุ้นของการแพร่ (Activation Energy of Diffusion)

ดังสมการ

$$D = D_0 e^{E_a/RT}$$

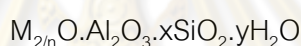
จากสมการการแพร่ จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการแพร่ผ่านภายในรูพรุนจะสูงขึ้น เนื่องจากมีสัดส่วนของโมเลกุลที่มี kinetic energy มากกว่า activation energy of diffusion อย่างไรก็ตามความสามารถในการดูดซับของโมเลกุลในซีโอไลต์ก็จะลดลง เนื่องจากมีการแข่งขันระหว่างการดูดซับ และการคายซับนั่นเอง เรียกกลไกการแพร่นี้ว่า การแพร่แบบดูดซับ (Adsorption Diffusion) ซึ่งอุณหภูมิจะมีผลเป็นอย่างมากต่อ adsorption selectivity โดยจะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงแคบๆ เท่านั้น ที่ทำให้เกิดการคัดสรรการดูดซับที่ดี นอกจากการแพร่ในรูพรุนแล้ว การแพร่ระหว่างอนุภาคซีโอไลต์ก็มีผลต่อการดูดซับเช่นกัน เนื่องจากซีโอไลต์มีอนุภาคขนาดเล็ก (0.5-10 μ m) จึงไม่สามารถใช้งานได้ในลักษณะอนุภาคเดี่ยว แต่ต้องขึ้นรูปเป็นเม็ดขนาดประมาณ 2-5 mm โดยอาศัย การเชื่อมยึดอินทรีย์ (Inorganic Binder) ให้อนุภาครวมกันเป็นก้อนโดย pellet จะประกอบด้วยอนุภาคซีโอไลต์ที่ยึดกันด้วย Binder ซึ่งจะทำให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคขึ้นใน pellet การแพร่ในช่องว่างนี้ จะมีผลต่ออัตราการดูดซับ โดยการแพร่ที่ดีจะช่วยให้การดูดซับเกิดได้เร็วขึ้น แต่จะไม่มีผลต่อการคัดสรรการดูดซับแต่อย่างใด กล่าวคือ การแพร่จะดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และโมเลกุลขนาดเล็กจะแพร่ได้ดีกว่าโมเลกุลขนาดใหญ่ จะเห็นได้ว่าทั้งขนาด รูปร่างโมเลกุลของสาร ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับมีผลเกี่ยวเนื่องกันมากต่อความสามารถในการดูดซับและการคัดสรรการดูดซับ ซึ่งจะต้องพิจารณาเป็นกรณีๆร่วมกับผลการทดลอง ซึ่งแสดงในลักษณะของสมดุลการดูดซับที่อุณหภูมิต่างๆ หรือที่เราเรียกว่า ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) นั่นเอง

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างที่มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์อาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะทำให้หน้าซีโอไลต์ไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป

โครงสร้างของซีโอไลต์ [12]

ซีโอไลต์เป็นแร่ที่ประกอบด้วย ผลึกของอะลูมิโนซิลิเกตที่มีน้ำผลึกของโลหะอัลคาไลน์ หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทซึ่งโดยมากจะเป็นโลหะโซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม สตรอนเชียม และแบเรียม โดยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์จะมีลักษณะเป็น โครงสร้าง 3 มิติ ของอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4) และซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) ซึ่งประกอบด้วยอะลูมิโนซิลิเกต โดยมีการเชื่อมต่อของอะตอมออกซิเจนแบบไม่สิ้นสุดคือเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer)

สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์เป็นดังนี้



n = คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) โดยมาก เท่ากับ 1 และ 2 ของโลหะอัลคาไล หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ตามลำดับ

x = คือ จำนวนโมลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y = คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

โครงสร้างซีโอไลต์แบ่งออกเป็น

- โครงสร้างปฐมภูมิ

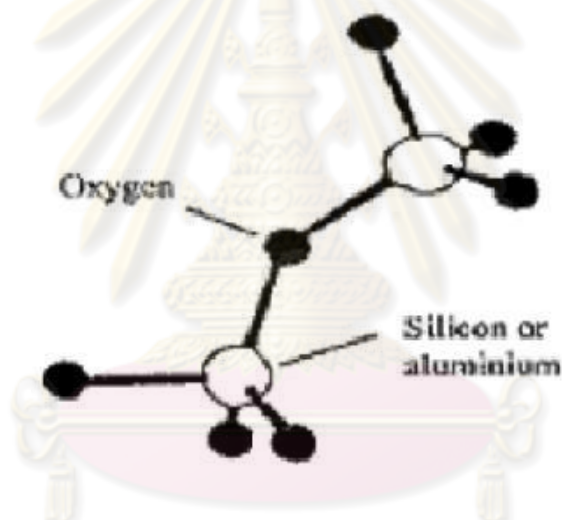
SiO_4 และ AlO_4 แต่ละหน่วยจะจัดเรียงตัวในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) เชื่อมต่อกันโดยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางส่วนอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่จุดยอดมุมสามเหลี่ยมทรงสี่หน้า

- โครงสร้างทุติยภูมิ

จะ เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิแต่ละหน่วยมาเชื่อมต่อกัน โดยอาศัยจุดยอดมุมทั้งสี่เป็นจุดเชื่อมต่อ เพื่อให้ได้เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้น โครงสร้างที่เกิดจากโครงสร้างขั้นปฐมภูมิมาเชื่อมต่อกันเป็นวงขนาดเล็กในรูปแบบต่างๆกัน เช่น สี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม และแปดเหลี่ยมโดยเป็นวงเดี่ยว หรือวงซ้อนก็ได้ เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ

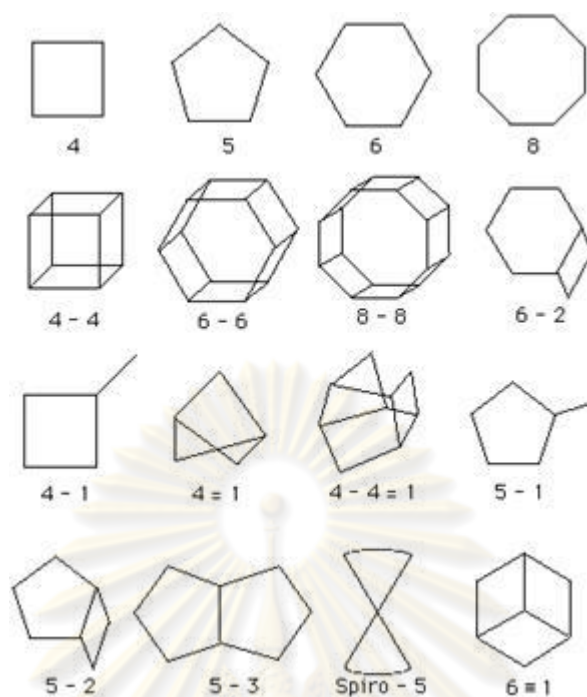
- โครงสร้างรูปทรงหลายหน้า

เมื่อนำโครงสร้างทศนิยมมาเชื่อมต่อกันจะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่ ซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ทำให้คุณสมบัติของซีโอไลต์นั้นๆมีคุณสมบัติแตกต่างกันไปด้วย องค์ประกอบอีกส่วนหนึ่งของซีโอไลต์ คือ ไอออนบวก ซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุลบที่เกิดจากอะลูมิเนียมในรูปทรงหลายหน้า เมื่ออะลูมิเนียมที่มีประจุบวกสามเข้ามาแทนที่ซิลิกอนที่มีประจุบวกในทรงสี่หน้า จึงจำเป็นต้องมีประจุบวกจากภายนอกเข้ามาดุลประจุ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นกรด

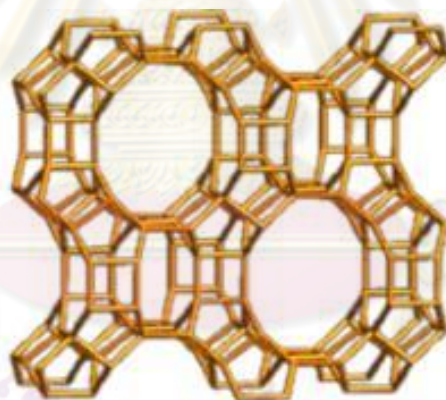


รูปที่ 2.17 แสดงหน่วยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ เตตระฮีดรอลสองหมู่ของ $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ [12]

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.18 แสดงโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ [12]



รูปที่ 2.19 แสดงซีโอไลต์ธรรมชาติ[12]

ชนิดของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ ซีโอไลต์ที่พบตามธรรมชาติ (natural or mineral zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolite) ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ที่พบตามธรรมชาติมีมากกว่า 35 ชนิด ส่วนซีโอไลต์สังเคราะห์ขึ้นมีถึงประมาณ 100 ชนิด ซีโอไลต์มี 2 ชนิด ดังนี้

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (Mineral zeolites or Naturally occurring zeolites) ซึ่งส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโนหรือได

วาเลนซ์เบส (mono and divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น faujasite erionite offretite chabazite clinoptilolite เป็นต้น ซีโอไลต์ธรรมชาติเดิมนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้าง ในทางอุตสาหกรรม ใช้เป็น filter ในอุตสาหกรรมกระดาษ หลังจากได้ค้นพบคุณสมบัติการเป็น molecular sieves และ ion exchange จึงได้นำมาใช้เป็น molecular sieves adsorbent ในอุตสาหกรรมแยกก๊าซธรรมชาติและแยกแอมโมเนียในขบวนการกำจัดน้ำทิ้ง



รูปที่ 2.20 แสดงซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด clinoptilolite [12]

2. ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolite) เกิดจากการทำปฏิกิริยาเบสิกออกไซด์ต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ที่มีน้ำผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดได้ตั้งแต่เป็นเจล (gelatin) จนถึงรูปที่เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (sandlike) ได้แก่ Zeolite A, Zeolite Y, Zeolite F, Zeolite M เป็นต้น

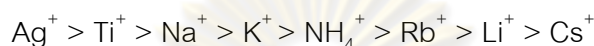
ประโยชน์ของซีโอไลต์

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Hydrogenation, Iskylation, Aromatization และ Isomerization เป็นต้น
2. ใช้เป็น Sorption agent เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถ ดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด เช่น ใช้ในขบวนการ

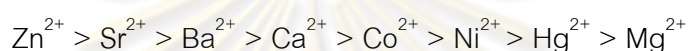
defying ของ natural gas แยก CO₂ และสารประกอบซัลเฟอร์จากแก๊สธรรมชาติแยกสารที่ทำให้เกิดสสารมลภาวะ เช่น SO₂ NO₂ และ O₂ จากอากาศ เป็นต้น

3. Water softeners ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกในโครงร่างผลึกกับแคลเซียมไอออนหรือแมกนีเซียมไอออนได้จึงช่วยลดความกระด้างของน้ำ

4. ใช้เป็น ion exchange resins จากคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นเรซิน เพื่อแลกเปลี่ยนกับไอออนบวก Univalent หรือ Divalent Selectivity ของซีโอไลต์ของไอออนบวกที่เป็น Univalent จากมากไปหาน้อย ดังนี้



สำหรับไอออนบวกที่เป็น Divalent มีดังนี้



พฤติกรรมของการแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของไอออนบวก เช่น ขนาด ประจุ
- อุณหภูมิ
- ความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลาย
- ชนิดของไอออนบวกที่รวมตัวกับไอออนบวกในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน Aqueous solution)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

5. ใช้เป็น Detergent builder หรือส่วนผสมของผงซักฟอกซึ่งเป็นที่นิยมในประเทศที่เจริญแล้ว เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสม คือมีค่า Capacity และ Kinetics ซึ่งทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นไปได้มากและเร็ว นอกจากนี้ซี โอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตได้อีกด้วย ซึ่งฟอสเฟตทำให้พืชน้ำหรือพวกสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ทำให้มีปัญหาในการกำจัดและเมื่อมีการตายแล้วทับถมกันเข้าจึงทำให้ น้ำเน่าเสียและสัตว์น้ำที่จำเป็นลดจำนวนลงได้ เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

โครงสร้างของซีโอไลต์เป็นแบบเปิดประกอบไปด้วย channel หรือ Interconnected void จำนวนมากซึ่งมีไอออนบวกและโมเลกุลของน้ำเกาะเชื่อมอยู่ภายใน ไอออนบวกนี้สามารถเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchanger เมื่อโมเลกุลของน้ำผ่านเข้ามาในช่องว่างทำให้ไอออนที่อยู่ในสารละลายสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในโครงสร้างได้คุณสมบัติดังกล่าวนำไปใช้ในกระบวนการ water softening และ water treatment ปฏิกริยานี้ซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยน Na⁺ กับ Ca⁺⁺ ที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง ในขณะที่ปล่อยให้น้ำกระด้างไหลผ่านเม็ดของซี

โอไลต์ ดังนั้นน้ำที่ผ่านออกมาจะมีปริมาณ Na^+ เพิ่มขึ้นก็จะเป็นการป้องกันการเกิดตะกรันขึ้น นอกจากนี้โลหะหนักอื่นๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน

ซีโอไลต์ เมื่อได้รับความร้อนโมเลกุลของน้ำภายในช่องว่างจะหลุดออกมาและน้ำจะระเหยออกมาอย่างต่อเนื่องโดยโครงสร้างโมเลกุล (Dehydrated structure) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือบอบสลายหลังจากที่มีการ dehydration แล้วช่องว่างในโครงสร้างโมเลกุลสามารถถูกเติมด้วยน้ำได้เช่นเดิมซึ่งเรียกว่า reversible dehydration

ซีโอไลต์ ได้ชื่อว่าเป็น Molecular sieve เนื่องจากโมเลกุลมีช่องว่างที่สม่ำเสมอจำนวนมากซึ่งสามารถแสดงคุณสมบัติคล้าย sieve บนโมเลกุลที่มีช่องว่างที่สม่ำเสมอ

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

J.-L. Li และคณะ [13] ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและเมทานอลดีไฮเดรชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เพื่อช่วยในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลผลิตเป็นดีเอ็มอีเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังทำการศึกษาดังวิธีการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 วิธี โดยพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ co-precipitation impregnation และแบบ co-precipitation ของ Cu/Zn ด้วย NaAlO_2 จะให้ activity มากที่สุด คือ ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 60.6% และ 63.8% ตามลำดับ ส่วนวิธีการเตรียมแบบ co-precipitation ของ $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ ด้วย Na_2CO_3 จะให้ค่า activity น้อยที่สุด คือ ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 32.7 % และผลเนื่องจากอุณหภูมิในการเผาให้เป็นเถ้า (calcination) จะมีผลต่อค่าพื้นผิวของคัพประกอบของวัฏภาค และค่า activity ของอะลูมินาในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน พบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้ค่าพื้นผิวและค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด คือ 67.7%

Mingting Xu และคณะ [14] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากเมทานอลภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบ plug-flow บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid catalyst โดยทำการศึกษาดังอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-ZSM-5 และ Amorphous silica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้ Amorphous silica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ที่มีเปอร์เซ็นต์ซิลิการะหว่าง 0-40% โดยน้ำหนัก ซึ่ง

การเพิ่มค่าเปอร์เซ็นต์ซิลิกาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง อยู่ระหว่าง 140-350 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นและเมื่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น (เปอร์เซ็นต์ซิลิกามาก) พบว่าจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าลดลง โดยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดันย่อยของเมทานอลเท่ากับ 116 torr บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมากกว่า 80% ซึ่งให้ผลดีกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

Ohno และคณะ [15] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สารแขวนลอย หาสภาวะที่เหมาะสม และดูผลของการใช้ดีเอ็มอีในเครื่องยนต์ดีเซล จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ดีเอ็มอีโดยใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้นมีค่าการเปลี่ยนสูงสุดสอดคล้องกับ stoichiometry ของสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพบว่าอัตราส่วนของ $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ จะให้ร้อยละของการเปลี่ยนสูงกว่า $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ เมื่อเพิ่มอัตราส่วน H_2/CO ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีมีการลดลงอย่างช้าๆ ในขณะที่ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงขึ้น โดยคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถประมาณได้เท่ากับจำนวนโมลของดีเอ็มอี ในการทดลองนี้ทำที่อุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส ความดัน 30 และ 50 บรรยากาศ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าร้อยละของการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมากที่สุดที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากผลของสมดุลเป็นตัวจำกัดและค่าร้อยละของการเปลี่ยนที่ 50 บรรยากาศ มีค่ามากกว่า ที่ 30 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บรรยากาศ ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนมากกว่า 50 และร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีมากกว่า 90 ซึ่งเป็นค่าที่สูงมาก ผลของการใช้ดีเอ็มอีในเครื่องยนต์ดีเซลพบว่าไม่มีวันดำ NO_x ที่ปล่อยออกมาน้อยกว่าเมื่อใช้น้ำมันดีเซล และเกิดเสียงรบกวนน้อยกว่า

Y. Adachi และคณะ [16] ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในช่วงอุณหภูมิ 260-320 องศาเซลเซียส และความดัน 30, 50 บรรยากาศ โดยดูผลของอุณหภูมิและความดันกับค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งแล้วค่อยๆลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากผลของภาวะสมดุลเป็นตัวจำกัด และเมื่อทำการเพิ่มความดันจะพบว่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง คือ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 50 บรรยากาศ ซึ่งให้ร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 50 และร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีมากกว่า 90

Freshteh Raof และคณะ [17] ทำการศึกษาการ dehydration ด้วยตัวเร่ง γ -alumina ของเมทานอลเป็น dimethyl ether (DME) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed bed heterogeneous ที่อุณหภูมิเฉลี่ยของตัวเร่ง(หรืออุณหภูมิในการดำเนินการของเครื่องปฏิกรณ์) อยู่ในช่วง 233-303 องศาเซลเซียส และสังเกตค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ผลแสดงให้เห็นว่าค่าการเปลี่ยนของเมทานอลขึ้นกับอุณหภูมิในการดำเนินการเป็นอย่างมาก และยังคงศึกษาค่าการเปลี่ยนของเมทานอลบริสุทธิ์และเมทานอลผสมน้ำเทียบกับเวลาเพื่อศึกษาผลของน้ำต่อการ deactivate ของตัวเร่ง พบว่าในกระบวนการที่ใช้เมทานอลบริสุทธิ์ การ deactivate ของตัวเร่งจะเกิดขึ้นช้ามาก แต่ในกระบวนการที่ใช้น้ำร่วมกับเมทานอลเป็นสารป้อนเข้านั้น การ deactivate เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อผสมน้ำในสารป้อนเข้า 20 % โดยน้ำหนัก ทำยที่สุดได้พัฒนาแบบจำลองอุณหภูมิเพื่อคาดการณ์ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลบริสุทธิ์เป็น DME ให้สอดคล้องกับผลจากการทดลอง

Nahid Khandan และคณะ [18] ศึกษาผลของตัวเร่งซีโอไลต์ชนิดต่างๆ คือ ZSM-5, Y, Mordenite, Ferrierite และ Beta (ซิลิกาและอลูมินา) ในการ dehydration ของเมทานอลเป็น dimethyl ether (DME) ในภาวะของเหลว โดยศึกษาจากอัตราส่วน Si/Al และการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ พบว่า Mordenite zeolite exchange ด้วย H^+ ให้ค่าความว่องไวในกระบวนการ dehydration ของเมทานอลสูงสุด เมื่อนำ Mordenite zeolite มาปรับปรุงด้วย Cu, Mg, Al, Zr, Na, Ni, และ Zn โดยกระบวนการ wet-impregnation ศึกษาลักษณะและค่าการเลือกเกิด โดย AAS, XRD, NH_3 -FT-IR, NH_3 -TPD และ BET พบว่าสารเหล่านี้มีผลกระทบต่อความว่องไว ของ HM zeolite โดยการเปลี่ยนค่าความเป็นกรด จากการศึกษาพบว่า Al-modified HM zeolite ให้ค่าความว่องไว ค่าการเลือกเกิดและความคงทนเป็นที่น่าพอใจในการ dehydration ของเมทานอลเป็น dimethyl ether

Seung-Moon Kim และคณะ [19] ทำการศึกษาการใช้วิธีโซลเจลในการสังเคราะห์ boehmites ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยใช้ aluminum iso-propoxide (AIP), acetic acid (AA) และ 2-propanol ศึกษาผลกระทบบของพื้นที่ผิวและความว่องไวในกระบวนการเมทานอลดีไฮเดรชัน ภาวะในการไฮโดรไลซิสของ AIP ใน AA ในสารละลาย 2-propanol ถูกแปรผันเพื่อศึกษาผลกระทบบต่อการเกิดเฟส ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของอลูมินา พื้นที่ผิวและจำนวน acid sites แปรผันกับอัตราส่วนโดยโมลของ AA/AIP ที่เปลี่ยนไป การศึกษานี้เป็นการศึกษาผลของ boehmite ที่มีพื้นที่ผิวที่สูง ($628-717 \text{ m}^2/\text{g}$) ซึ่งเตรียมได้จากอัตราส่วนของ AA/AIP เท่ากับ 0.5 และ H_2O/AIP ที่ ~ 3 . rod shape แกมมาอลูมินาที่มีรูพรุนมีพื้นที่ผิว $438 \text{ m}^2/\text{g}$ หลังจากการ calcinations boehmites ที่อุณหภูมิ $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ในอากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

The temperature programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) ของแกมมาอะลูมินาแสดงความเข้มข้นสูงของ acid site เมื่อใช้ AA ระหว่างการเตรียมมากกว่าเมื่อไม่ใช้ AA ในการเตรียมการดีไฮเดรชันในเฟสไอของเมทานอล (มีน้ำ 20%) ไปเป็น dimethyl ether (DME) ถูกนำไปสู่การเตรียมอะลูมินาที่เพิ่มพื้นที่ผิวของแกมมาอะลูมินา การลดอุณหภูมิถูกใช้เพื่อให้ ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลถึง 50 % โดยเป็นการเพิ่มจำนวน acid site ที่ชอบเกิดปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันที่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อย ความว่องไวของตัวเร่งสำหรับกระบวนการเมทานอลดีไฮเดรชันขึ้นกับจำนวน acid site ของแกมมาอะลูมินาที่ควบคุมโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของ AA/AIP และ $\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}$

Jutharat Khom-in และคณะ [20] ทำการศึกษาการดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME) ถูกศึกษาบน nanocrystalline Al_2O_3 ด้วยการผสมกันระหว่างผลึก γ - และ χ -crystalline phase ตัวเร่งถูกตรวจสอบลักษณะด้วย X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, ion exchange titration, และ NH_3 temperature programmed desorption (NH_3 -TPD) พบว่า γ - Al_2O_3 ที่มี 20% ของ χ - phase ให้ผลได้สูงที่สุด (86%) และมีความเสถียรดีในการสังเคราะห์ DME NH_3 -TPD และ ion exchange titration แสดงให้เห็นว่า γ - Al_2O_3 ที่มี 20% ของ χ - phase เพิ่มทั้งความหนาแน่นและความแรงของพื้นที่ผิวที่เป็นกรดของอะลูมินา

Dingfeng Jin และคณะ [21] ทำการปรับปรุงซีโอไลต์ Y ด้วย La, Ce, Pr, Nd, Sm และ Eu ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธี ion-exchange และตรวจสอบลักษณะโดย XRD, FT-IR, และ NH_3 -TPD พบว่าโลหะ rare earth จะอยู่ใน supercage ของซีโอไลต์ Y ซึ่งเป็นผลให้ค่าความเป็นกรดสูงขึ้นในบรรดาโลหะทั้งหมดที่ใช้พบว่า La-, Ce-, Pr- และ Nd-modified zeolite ให้ค่าความว่องไวสูงกว่าซีโอไลต์ Y ที่ไม่ถูกปรับปรุง สำหรับปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันเป็นดีเอ็มอี สำหรับการสังเคราะห์ดีเอ็มอีโดยตรงจากคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจีเนชันจะใช้ตัวเร่ง Cu-Mn-Zn/Modified-Y พบว่า Cu-Mn-Zn/La-Y และ Cu-Mn-Zn/Ce-Y มีความว่องไวมากกว่า Cu-Mn-Zn/pure-HY ค่าการเปลี่ยนของ CO บน Cu-Mn-Zn/Ce-Y มีค่า 77.1% ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ isothermal fixed bed ที่อุณหภูมิ 245°C , 2 Mpa, $\text{H}_2/\text{CO} = 3/2$ และ 1500 h^{-1}

Suk-Hwan Kang และคณะ (2008) [22] สังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตจากชีวมวล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ ชนิดต่างๆ (Ferrite, ZSM-5, Y) ที่ปรับปรุงด้วย Zr ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม Cu-ZnO- Al_2O_3 precursors ในสารแขวนลอยซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วย Zr ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ ที่เตรียมได้แสดงค่าความว่องไว

ที่เสถียร และแสดงค่าร้อยละของการเลือกเกิด DME ดีที่สุด Cu ฤทธิ์ดีชัดได้ง่ายแสดงให้เห็นว่า ตำแหน่งที่เป็นกรดมีความแรงที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน จึงให้ผลดีกว่า Cu-ZnO-Al₂O₃/ Zn- Ferrite

Yanqiao Zhao และคณะ (2007) [23] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซึ่งเตรียมโดยวิธี wet mixing สกัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ ต่อซีโอไลต์ HZSM-5 (สกัดส่วนโดยโมลของ SiO₂/Al₂O₃ ประมาณ 25) คือ 2:1 ส่วนประกอบ CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ เตรียมโดยใช้วิธีตกตะกอนร่วมสองขั้นตอน โดยผลของการเติม ZrO₂ ต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/ HZSM-5 สำหรับการสังเคราะห์ DME จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ซึ่ง ZrO₂ ทำหน้าที่เป็น promoter ปรับปรุงคุณสมบัติของ CuO-ZnO-Al₂O₃/ HZSM-5

P.S. Sai Prasad และคณะ [24] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมต่างกัน 4 ชนิด ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล Cu-ZnO-Al₂O₃ กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ Ferrite, ZSM-5, Na-Y หรือ H-Y ซึ่งเตรียมโดยการตกตะกอนร่วมในซีโอไลต์ ทดสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน, XRD, NH₃-TPD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al₂O₃ / Ferrite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ เพราะให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนและเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง เนื่องจากสามารถรีดิวได้ง่าย มีรูพรุน ความเป็นกรดที่เหมาะสมและลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Wang Dong-sheng และคณะ [25] ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ DME ใน slurry reactor ในภาวะ 260 °C 5 MPa พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu บนโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลไม่มีความเสถียร เป็นเหตุให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม การศึกษาอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu บนโลหะออกไซด์ใน slurry reactor ถูกนำมาเปรียบเทียบกับ fixed bed พบว่าน้ำที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ DME เป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu บน โลหะออกไซด์สำหรับ slurry reactor ทดสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR, XRD, SEM-EDS พบว่าการฝังตัวของ C และการเพิ่มขนาดของ Cu เป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงอย่างรวดเร็วและไม่พบการหายไปของ Cu เลย

Xufang Zhai และคณะ [26] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu บนตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล เกิดขึ้นในระบบ Stirred autoclave reactor โดยการสังเคราะห์

จะเกิดขึ้นโดยใช้เวลาต่าง กัน ที่ภาวะเดียวกันเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ระดับต่างๆ องค์ประกอบและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาทดสอบด้วยเครื่อง TPR, XRD, TEM, SEM-EDS, EA และ เทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน ผลการทดลองระบุว่าองค์ประกอบของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปมากนักในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โดยสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการเกิดการรวมตัวกันของ Cu



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

	บริษัท
1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Loba Chemie
2. ซิงค์ (II) ไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Loba Chemie
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)	Qrec
4. เมทานอล	Loba Chemie
5. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 78$)	
6. ซีโอไลต์ชนิด Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$)	Tosoh
7. ซีโอไลต์ชนิด Mordenite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$)	Tosoh

3.1.2 แก๊ส

	บริษัท
1. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 99.99%)	Praxair
2. แก๊สฮีเลียม (Helium, 99.995%)	Praxair
3. อากาศศูนย์ (Air zero)	Praxair
4. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 5% in N_2)	Praxair
5. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.9%)	Praxair
6. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 2% in N_2)	Praxair

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
2. เครื่องรีดิคซ์และอุปกรณ์รีดิคซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
3. pH Meter
4. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
5. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath)

6. เครื่องซึ่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
7. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
8. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
9. เครื่องอัดความดัน
10. บั๊มสุญญากาศและกรวยกรอง
11. โถดูดความชื้น
12. เตาเผาสาร รุ่น AWF 12/12 ของบริษัท LENTON FURNACES
13. ตู้อบ
14. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ [27]

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

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

3.3.2 X-ray Diffractometer (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง “เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน” หรือ X-ray Diffractometer (XRD) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า $\text{CuK}\alpha$ ที่มุม 2theta ในช่วง 5 ถึง 80

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

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

เมื่อ

K is a unit cell geometry dependent constant

λ is wavelength of the x-ray

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

θ_B is the Bragg angle

3.3.3 Temperature Reduction Program (TPR)

การศึกษาความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการศึกษาจากเทคนิคการดูดซับ ตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงหรือ Temperature Reduction Program (TPR). ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 50 มิลลิกรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาที เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียส/นาที โดยใช้แก๊ส 5% H₂ ใน N₂ 20 มิลลิลิตร/นาที แก๊สที่ออกถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 (GC-TCD) [28]

ร้อยละการรีดิวซ์คำนวณได้จากสมการ 3.2 ดังนี้

$$\%Reduction = 100 \times \frac{\text{mole of H}_2 \text{ Consumption measured}}{\text{mole of H}_2 \text{ Consumption calculated}} \quad (3.2)$$

3.3.4 Temperature Program Desorption

การศึกษาตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจะได้ข้อมูลชนิดของตำแหน่งที่ว่างไว และการวิเคราะห์เชิงปริมาณจะได้ข้อมูลปริมาณของตำแหน่งที่ว่างไวแต่ละชนิด โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางเคมี (chemisorption) และการคาย (desorption) ระหว่าง probe molecules เช่น H₂ NH₃ CO₂ เป็นต้น และตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) บนพื้นผิวหรือในรูพรุนของตัวเร่งที่ต้องการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หรือหลายอุณหภูมิตามที่ผู้วิเคราะห์โปรแกรมไว้ (temperature-programmed function) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง TPDRO/MS 1100

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 0.3 กรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ให้ตัวอย่างดูดซับแก๊สแอมโมเนีย 20 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 60 นาที ไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ถูกดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 60 นาที วิเคราะห์การคายซับด้วยการปรับอุณหภูมิเป็น 800 องศาเซลเซียส ด้วยแก๊สฮีเลียม 20 มิลลิลิตร/นาที่ อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ คงที่ไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 180 นาที

3.3.5 Gas Chromatograph (GC)

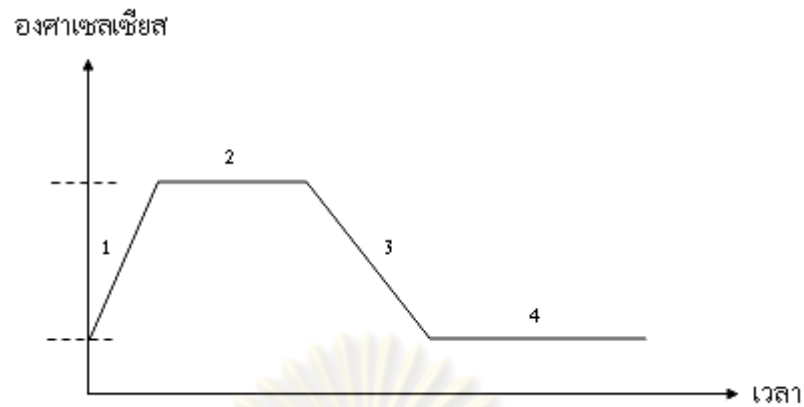
แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารเนื้อเดียวในสถานะ ก๊าซออกจากกัน โดยอาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายและถูกดูดซับ ต่างกัน จึงทำให้สารแต่ละชนิดแยกออกจากกันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 โดยทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอน ออกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และมีเทน ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด thermal conductivity detector, TCD โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่เป็นไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอน ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด flame ionized detector, FID โดยใช้คอลัมน์ชนิด polar pack Q, PQ/PQ

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลต์ ชนิดต่างๆ (HZSM-5, Y, Mordenite) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ตัวเร่ง ปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลร่วมกับการบดผสมทางกายภาพ (Physical mixing) กับซีโอไลต์ในสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์เท่ากับ 2:1 3:1 และ 4:1 เป็นต้น

3.4.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วนโดย
โมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม บดผสมกับซี
โอไลต์ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก เท่ากับ 2:1 3:1 4:1

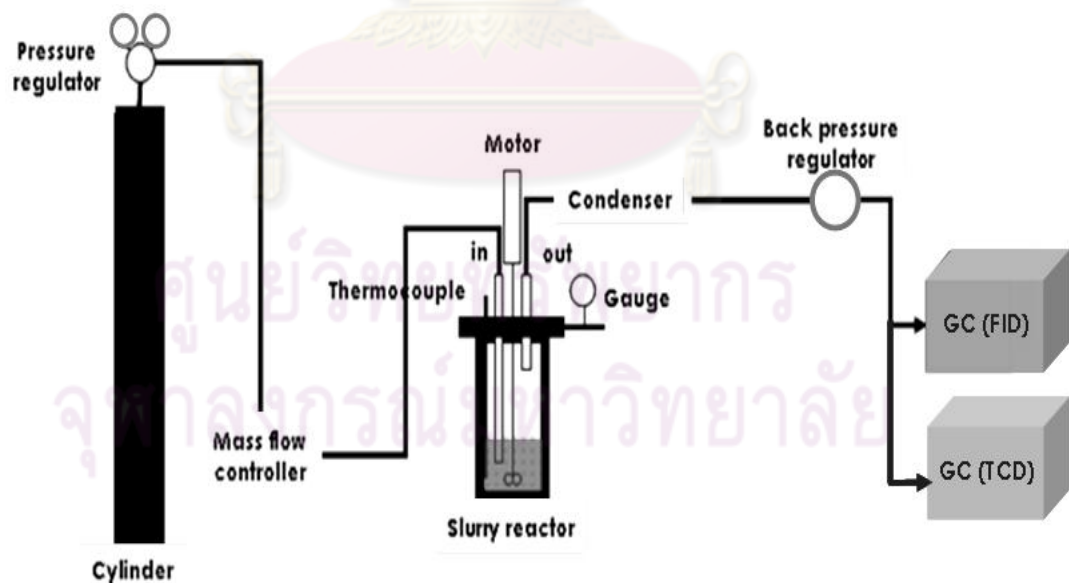
1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดและซิงค์ไนเตรดละลายในบีกเกอร์ด้วย
น้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ปริมาตร 600 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน
(deionized water) ปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายในข้อ 1 และ 2 มาตกตะกอนร่วมกันในบีกเกอร์ที่บรรจุด้วย
น้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ใน
ภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 7 ตกตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 – 12
ชั่วโมง
4. ล้างตะกอนและอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลตามต้องการ
6. เผาซีโอไลต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน บรรยากาศเป็นเวลา 4
ชั่วโมง เพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลมาบดผสมร่วมกับซีโอไลต์
ปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์
เท่ากับ 2:1 3:1 4:1
8. นำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
กับการรีดิวิชั่น
9. ทำการรีดิวิชั่นตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูป 3.1



รูปที่ 3.1 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ระยะที่ 1 แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 ระยะที่ 2 แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
 ระยะที่ 3 แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 ระยะที่ 4 แก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

โดยลำดับขั้นตอนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. บดตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ผสมกับตัวทำละลายร่วมเมทานอล 40 มิลลิลิตร เทลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ ปรับอัตราการไหลแก๊สสังเคราะห์เป็น 40 มิลลิลิตรต่อ นาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล
3. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิ
4. แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

3.6 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือใน ส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนของภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

3.6.1. ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. อัตราส่วนโดยน้ำหนักโมลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ (CuZnO/HZSM5) เช่น 2:1, 3:1, 4:1 เป็นต้น
2. ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เช่น HZSM-5, Y, Mordenite เป็นต้น

3.6.2. ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับภาวะต่างๆ ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น CuZnO/HZSM5, CuZnO/Y, CuZnO/Mordenite
2. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เช่น 170 180 190 องศาเซลเซียส เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ถือเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยเน้นไปที่การนำตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล (Cu/ZnO) มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งก็คือซีโอไลต์ชนิดต่างๆ (HZSM-5, Y, Mordenite) ที่มีความแตกต่างทางโครงสร้าง เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้น ในส่วนของผลการศึกษาดังกล่าว จะเป็นการศึกษาเกี่ยวกับตัวแปรต่างๆ (อุณหภูมิ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา) ที่จะมีผลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนของสารตั้งต้น ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ รวมถึงค่าร้อยละของผลได้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

การศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัส BET surface area เป็นการหาพื้นที่ผิวโดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือ N_2 adsorption พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นปัจจัยที่สำคัญมากซึ่งจะส่งผลต่อความว่องไว หรือความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ดังนั้นการทดสอบหาพื้นที่ผิวสัมผัส จึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญและน่าสนใจขั้นตอนหนึ่ง ซึ่งจากตารางที่ 4.1 จะพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO(CZ) ผสมซีโอไลต์ที่ต่างชนิดกัน ส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันออกไป โดยผลการทดสอบ BET surface area แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ผสมกับซีโอไลต์ชนิด Y มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากที่สุดถึง 196.0 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ผสมกับซีโอไลต์ชนิด Mordenite มีพื้นที่ผิวสัมผัส 144.2 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุด คือ 135.0 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่า Moradi และคณะ[29] ได้ศึกษาว่าพื้นที่ผิวกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีความสัมพันธ์กัน แต่ Qi และคณะได้ศึกษาไว้ว่าค่าพื้นที่ผิวที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์อยู่ในช่วง 100-200 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา [30] โดยค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมตามงานวิจัยของ Qi และคณะ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซี

โพลีเมอร์อยู่ในช่วง 63.96-90.25 Å โดยเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแสดงแนวโน้มที่ตรงกันข้ามกับพื้นที่ผิว โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ผสมกับซีโอไลต์ HZSM-5 แสดงค่าเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยสูงที่สุด คือ 90.25 Å ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการหลีกเลี่ยงข้อจำกัดในการกระจายตัวสำหรับการดำเนินไปของปฏิกิริยาและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเมทานอลดีไฮเดรชันซึ่งได้รับผลกระทบหลักจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

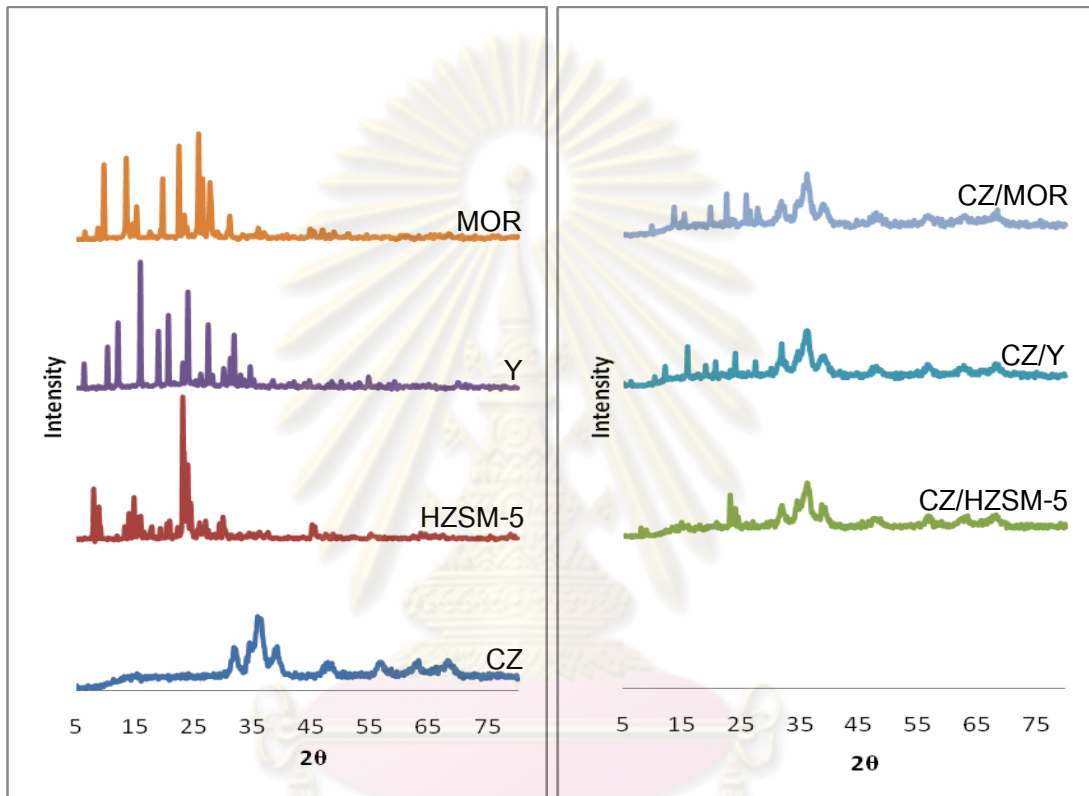
ตารางที่ 4.1 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวสัมผัส (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cc/g)	เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยรูพรุน(Å)
CZ/HZSM-5	135.0	0.3046	90.25
CZ/Y	196.0	0.3134	63.96
CZ/Mordenite	144.2	0.3081	85.43

4.1.1.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.1 (a) แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ก่อนผสม พบว่าพีคที่แสดงผลึกของ CuO จะขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 35 และ 39 ส่วนพีคที่แสดงถึง ZnO จะขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 32, 34, 48, 56, 63 และ 68 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีพีคหลักขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 8, 9, 23, 24 และ 25 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Y มีพีคหลัก ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 6, 10, 12, 16, 19, 21, 23, 24 และ 27 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Mordenite มีพีคหลักขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 6, 10, 14, 20, 22, 26, 27, 28 รูปที่ 4.1 (b) แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO กับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่เตรียมโดยวิธีบดผสมแบบกายภาพ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ทั้งสามชนิดมีลักษณะกราฟหลักที่เหมือนกันคือ พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ CuO ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 36 และ 39 พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ ZnO ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 32, 34, 36, 48, 57, 63 และ 68 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 มีพีคหลักของ HZSM-5 ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 8, 9, 23, 24 และ 25 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y มีพีคหลักของ Y ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 6, 10, 12, 16, 19, 21, 23, 24 และ 27 และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite มีพีคหลักของ Mordenite ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 6, 10, 14, 20, 22, 26, 27, 28 ซึ่งลักษณะพีคดังกล่าวนี้ขึ้นในช่วงของค่า 2θ เดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO และซีโอไลต์บริสุทธิ์ชนิดต่างๆ ในกรณีที่ยังไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2

ชนิดเข้าด้วยกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นผลึกหรือความเป็นอสัณฐานของ CuZnO และซีโอไลต์ นั้นยังคงเหมือนเดิมไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านโครงสร้างแต่อย่างใด เพียงแต่ปริมาณ CuZnO และซีโอไลต์ที่น้อยลงอาจส่งผลให้โอกาสที่การกระจายของแสงที่ตกกระทบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นน้อยลงจึงทำให้พิกัดแสดงค่าความเข้มที่น้อยลงเช่นกัน

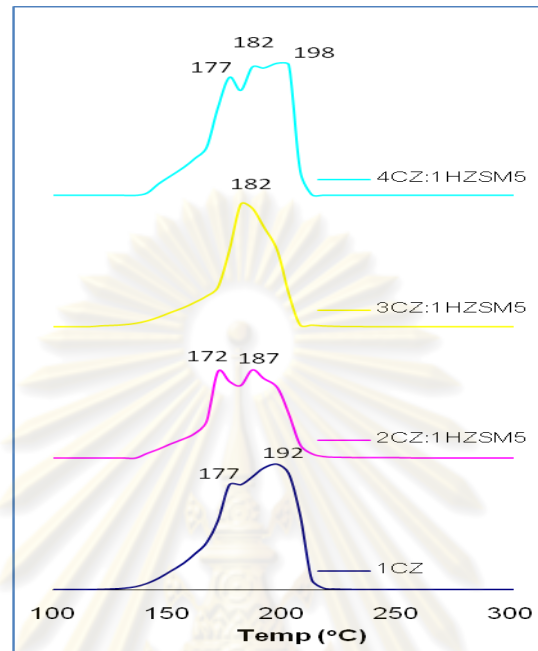


(a)

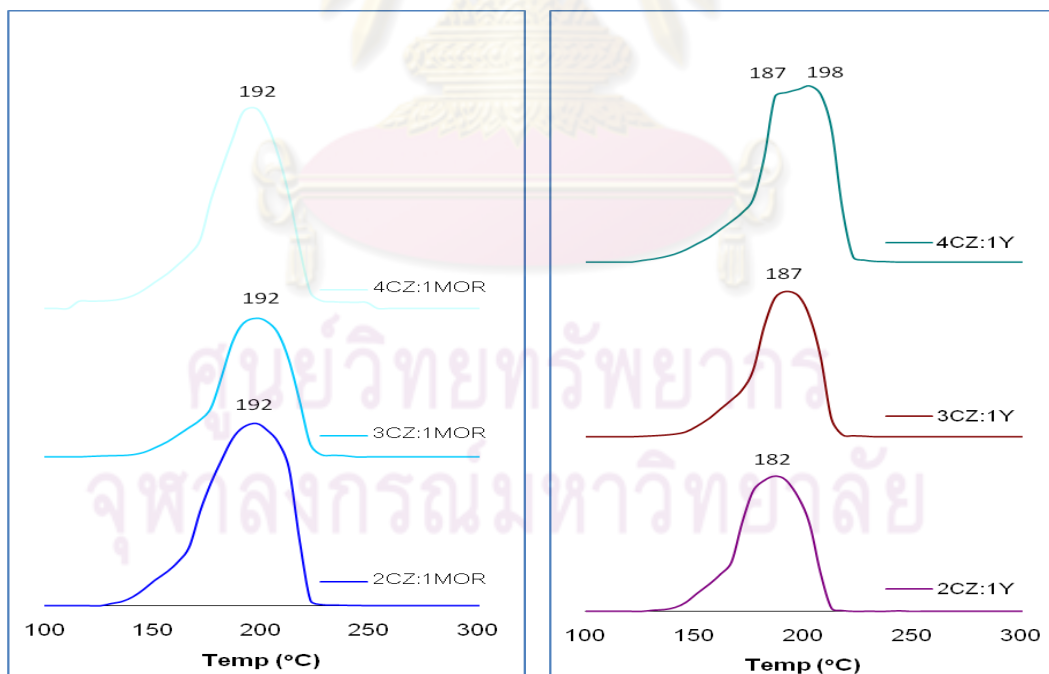
(b)

รูปที่ 4.1 (a) แสดงโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO (CZ) และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ รูป (b) แสดงโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO กับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 2:1 ทดสอบด้วยเทคนิค XRD

4.1.1.3 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR



(a)



(b)

(c)

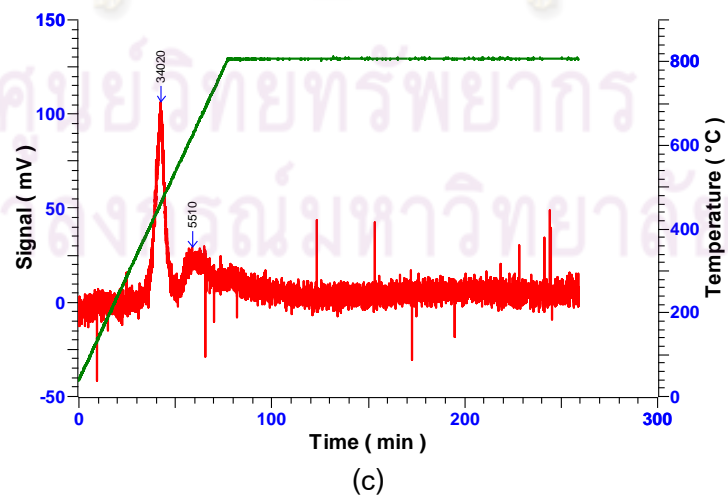
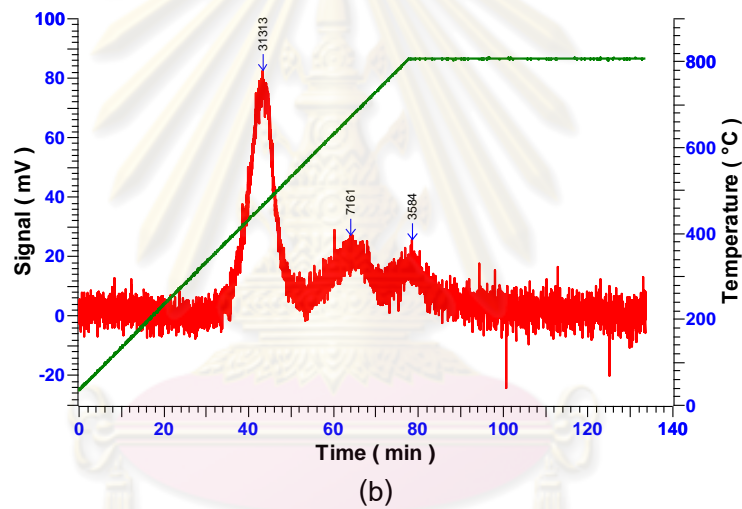
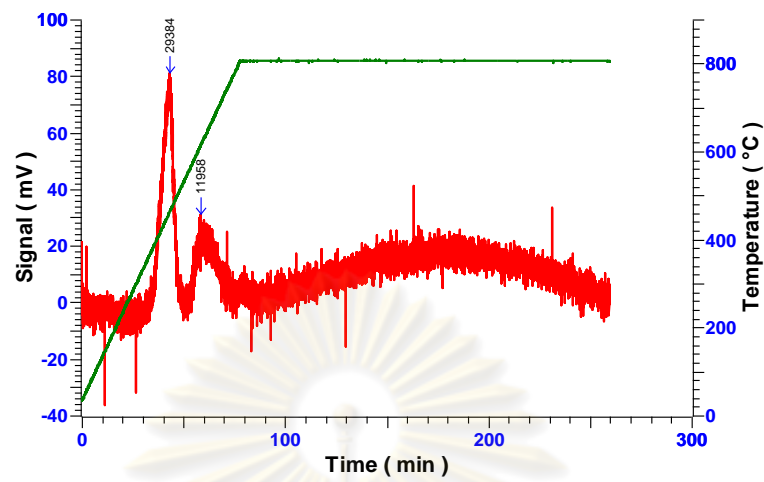
รูปที่ 4.2 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR ของ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ HZSM-5 (b) ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ Mordenite (c) ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ Y ที่อัตราส่วนต่างๆโดยน้ำหนัก

รูป 4.2 เป็นการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction, TPR พบว่า รูป 4.2 (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO มีพีคของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนใน 2 ช่วงคือที่อุณหภูมิ 177 และ 192 องศาเซลเซียส ซึ่งการดูดซับในช่วงอุณหภูมิ 177 องศาเซลเซียสนั้นเกิดจากการดูดซับของ CuO ที่มีอนุภาคเล็ก ส่วนการดูดซับที่อุณหภูมิสูงขึ้นนั้นอาจเกิดจากการดูดซับของผลึก CuO ที่รวมตัวกันเป็นขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลกับซีโอไลต์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 2:1 มีอุณหภูมิรีดักชันต่ำลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลึกของ CuO มีขนาดเล็กลงทำให้รีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วน 3:1 และ 4:1 มีอุณหภูมิรีดักชันไม่แตกต่างจากก่อนผสมมากนัก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite มีอุณหภูมิรีดักชันคงที่ 192 องศาเซลเซียสทุกอัตราส่วน และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y แสดงอุณหภูมิรีดักชันที่สูงขึ้นทุกอัตราส่วน ซึ่งเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแต่ละชนิดจะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนต่างๆมีอุณหภูมิรีดักชันไม่ต่างกันมากนัก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite มีอุณหภูมิรีดักชันสูงที่สุด ดังแสดงในรูป 4.2 (b) และ (c) ตามลำดับ นอกจากนี้ร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดแสดงค่าที่ใกล้เคียงกันแม้จะเป็นแนวโน้มที่ลดลงตามลำดับ แต่การลดลงนั้นไม่มีนัยสำคัญเท่าไรนัก ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่อัตราส่วนต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค TPR

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	%Reduction
CZ	74.79
CZ/HZSM-5(2:1)	74.30
CZ/HZSM-5(3:1)	67.86
CZ/HZSM-5(4:1)	75.89
CZ/Y(2:1)	71.64
CZ/Y(3:1)	67.06
CZ/Y(4:1)	84.02
CZ/MOR(2:1)	77.60
CZ/MOR(3:1)	78.72
CZ/MOR(4:1)	78.60

4.1.1.4 การเกิดการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPD



รูปที่ 4.3 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่อัตราส่วน 2:1 จากการทดสอบด้วยเทคนิค NH_3 -TPD (a) CZ/HZSM-5 (b) CZ/Y (c) CZ/MOR

การศึกษาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมด้วยเทคนิค NH_3 -TPD ตามรูปที่ 4.3 พบว่าค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทุกชนิดแสดงค่าความเป็นกรดสองช่วงคือ ช่วงอุณหภูมิ 332-502 และ 533-702 องศาเซลเซียส ซึ่งบ่งบอกถึงช่วงที่แสดงตำแหน่งความเป็นกรดอ่อนและตำแหน่งความเป็นกรดแก่ตามลำดับ เมื่อพิจารณาตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าค่าความแรงกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 มากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/MOR และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/MOR ยังมีร้อยละตำแหน่งความเป็นกรดอ่อนต่อความเป็นกรดแก่สูงที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่ อัตราส่วน 2:1 จากการทดสอบด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

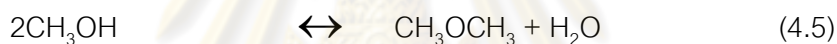
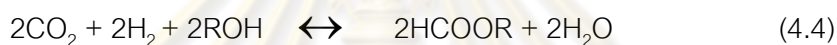
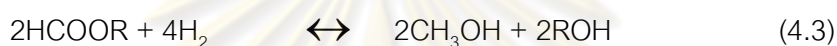
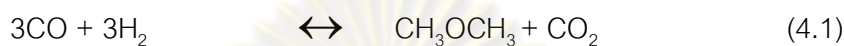
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ($^{\circ}\text{C}$)	ความเป็นกรด (พื้นที่ใต้กราฟ)	%ความเป็นกรด	ความเป็นกรดรวม
CZ/Y	465	31313.13	0.81	38474.60
	668	7161.47	0.19	
CZ/MOR	458	34020.38	0.86	39530.49
	621	5510.11	0.14	
CZ/HZSM-5	462	29383.90	0.71	41341.44
	614	11957.54	0.29	

4.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.2.1 ผลของชนิดซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO และซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยแก๊สสังเคราะห์นั้นเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ขั้นตอนเดียว โดยรวมเอาตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่ใช้ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล มาผสมรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน ข้อดีของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยขั้นตอนเดียว คือการลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายจากการสังเคราะห์สองขั้นตอน ซึ่งเป็นการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ แล้วนำเมทานอลที่ได้มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไดเมทิล

อีเทอร์ต่อไป ดังเป็นที่รู้กันว่าในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลนั้น จะต้องดำเนินการที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง อีกทั้งในขั้นตอนของการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลนั้น ชอบที่จะเกิดปฏิกิริยาในภาวะที่เป็นกรด เราจึงมุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่มีความเป็นกรดสูง เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งนี้ได้ใช้เมทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยสมการในการดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



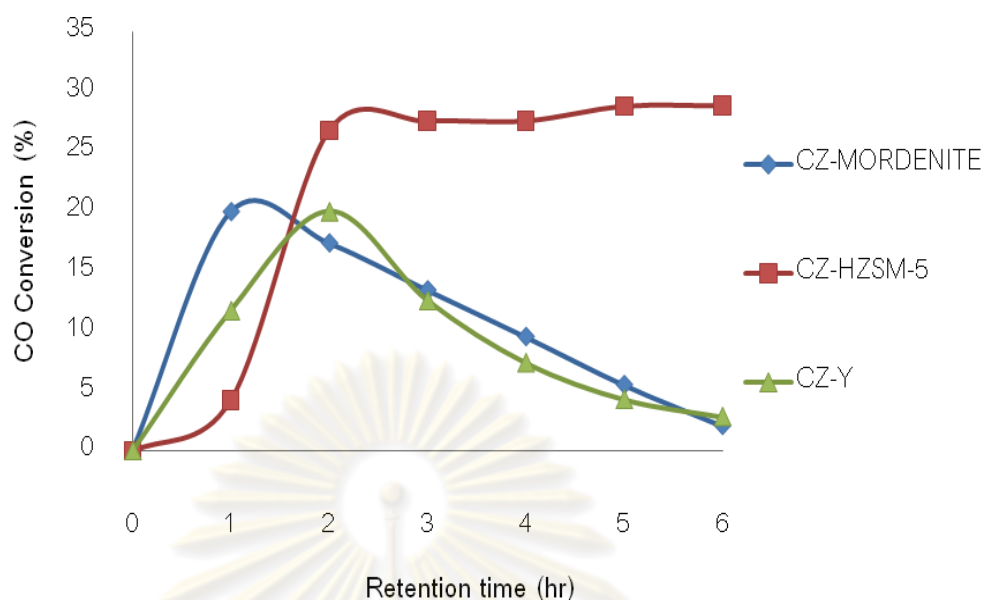
สมการที่ 4.1 - 4.3 เป็นขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยาและเมทานอลที่เติมลงไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในสมการที่ 4.4 จะช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้สามารถสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำได้

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO (CZ) กับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ (HZSM-5, Y, Mordenite) ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/2$) ที่อุณหภูมิต่ำ แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนสูงที่สุดถึง 28.82 รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยน 2.84 และตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยน 4.63 เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 4.5 และตารางที่ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y ให้ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีสูงที่สุดคือ 98.6 รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ซึ่งให้ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอี 69.6 และ 28.2 ตามลำดับ และเป็นที่สังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ให้ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงถึง 41.6 ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างที่แตกต่างกันของซีโอไลต์ โดยที่ซีโอไลต์ HZSM-5 มีโครงสร้างแบบสามมิติซึ่งเป็นโครงสร้างที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเพราะมีทางเข้าทำปฏิกิริยาถึงสามทาง อีกทั้งจัดอยู่ในซีโอไลต์

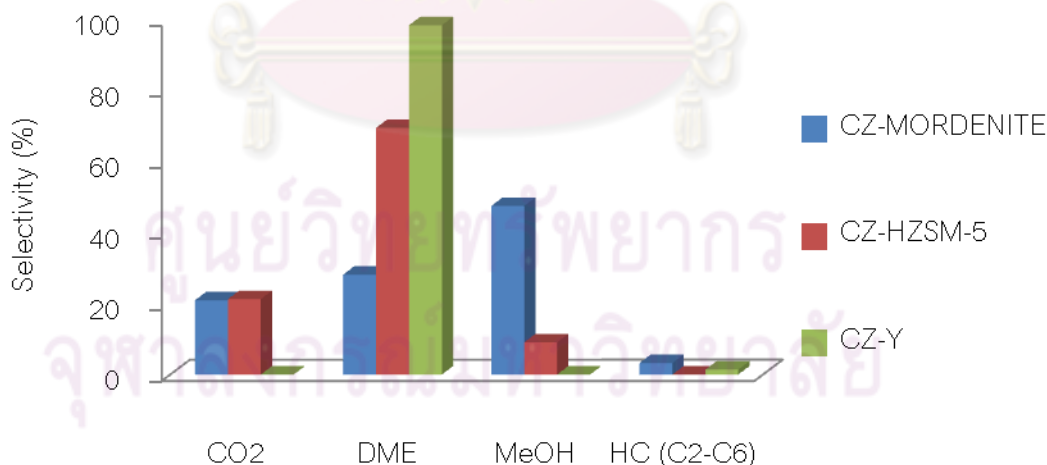
ประเภทที่มีรูพรุนปานกลาง ทำให้เกิดการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีได้อย่างเหมาะสมและไม่เกิดไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นไปตามผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ที่ให้ค่าขนาดของรูพรุนสูงที่สุด การเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจึงเป็นไปได้ง่ายและไม่มีข้อจำกัดเรื่องการแพร่เข้าทำปฏิกิริยาภายในรูพรุน ถึงแม้จะมีพื้นที่ผิวน้อยที่สุดก็ตาม อีกทั้งผลการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำที่สุด จึงสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งยังมีค่าความเป็นกรดรวมสูงที่สุดซึ่งเหมาะแก่การเกิดปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันอีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 จึงให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด ส่วนซีโอไลต์ Y นั้น แม้จะมีโครงสร้างสามมิติซึ่งเหมาะแก่การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนซีโอไลต์ HZSM-5 แต่เนื่องจากโครงสร้างที่ยู่ยากทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งอยู่ภายใน D6R ซึ่งอยู่ลึกเข้าไปในซีโอไลต์ หรือตำแหน่งว่องไวที่อยู่ระหว่าง sodalite cage เชื่อมกับ D6R ได้ จึงสามารถทำปฏิกิริยากับตำแหน่งว่องไวด้านนอกซีโอไลต์ (Super cage) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้มากที่สุดเท่านั้น ดังนั้นแม้จะมีตำแหน่งว่องไวเป็น Lewis acid site เป็นจำนวนมาก ซึ่งเหมาะต่อการเกิดเมทานอลดีไฮเดรชันเป็นดีเอ็มอี ก็ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ อีกทั้งการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำอาจทำให้ตำแหน่งว่องไวไม่ว่องไวพอที่จะทำปฏิกิริยาได้ ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงต่ำ ส่วนซีโอไลต์ Mordenite เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบมิติเดียวซึ่งอาจจะไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และมีตำแหน่งว่องไวชนิด Strong Bronsted acid site ชอบที่จะเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอน ดังจะเห็นได้จากไฮโดรคาร์บอนที่มากที่สุด ในผลิตภัณฑ์เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิดอื่น

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าร้อยละของการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (%)			
		CH ₃ OH	DME	CO ₂	HC(C ₂ -C ₆)
CZ/HZSM-5	28.82	9.1	69.6	21.3	0
CZ/Y	2.84	0.0	98.6	0	1.4
CZ/Mordenite	2.30	47.6	28.2	21.0	3.2



รูปที่ 4.4 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่ภาวะดำเนินการ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลต์ 2:1 (2CZ/1Zeolite) ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร



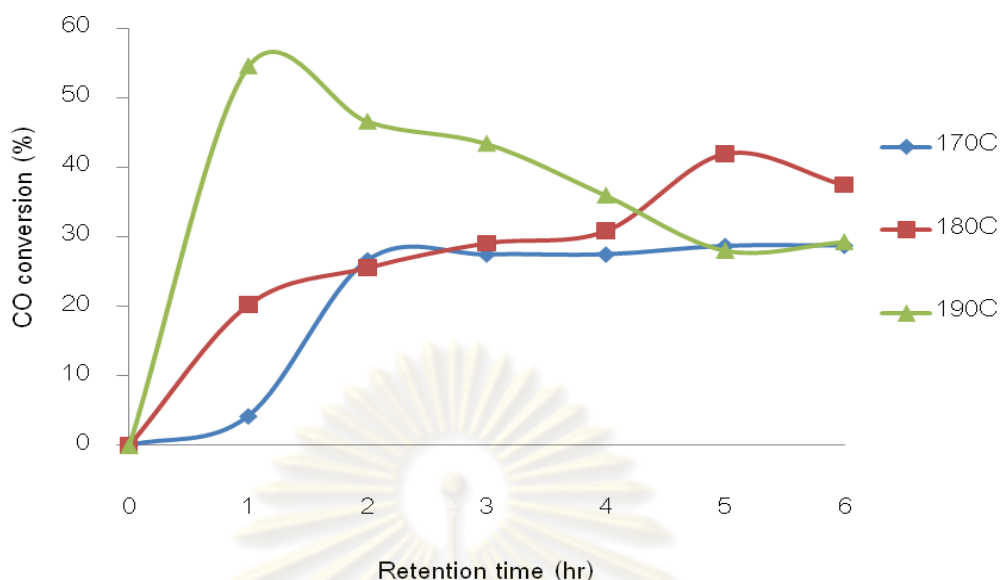
รูปที่ 4.5 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่ภาวะดำเนินการ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลต์ 2:1 (2CZ/1Zeolite) ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

4.1.2.2. ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Zeolite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

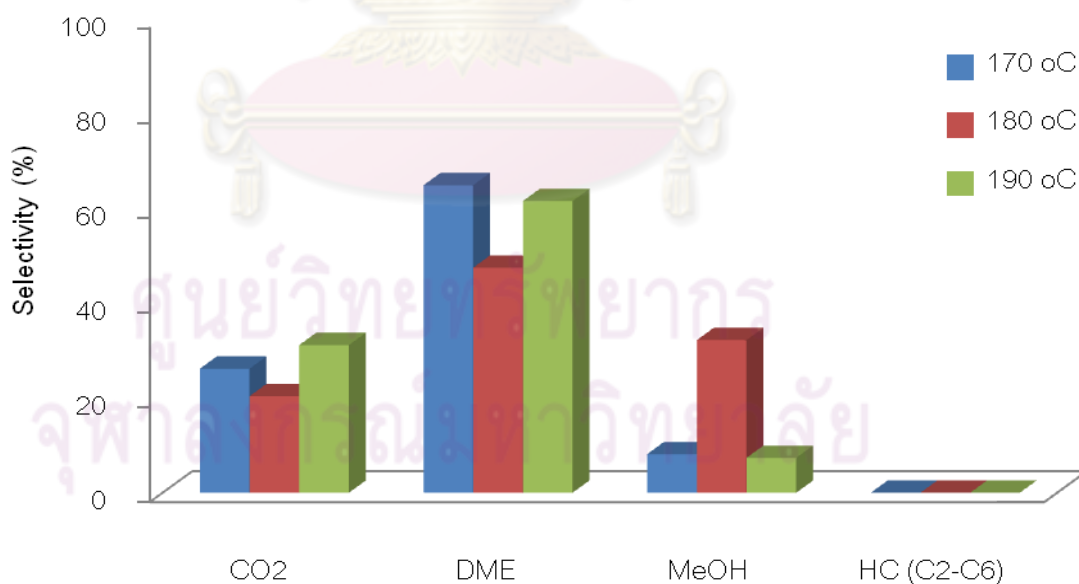
4.1.2.2.1. ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อคาร์บอนของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่มีอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.6 พบว่า คาร์บอนของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิการดำเนินการที่เพิ่มสูงขึ้นในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา ซึ่งที่อุณหภูมิ 170 และ 180 องศาเซลเซียส คาร์บอนของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปจนถึงสมดุล (ชั่วโมงที่ 6) แต่ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส คาร์บอนของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไปจนถึงสมดุล ทั้งนี้เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดได้เร็วขึ้น เมทานอลที่เกิดไม่เพียงพอที่จะเกิดการดีไฮเดรชันต่อไปเป็นดีเอ็มอี เมทานอลที่ใช้เป็นตัวทำละลายในระบบเกิดจึงถูกดึงมาใช้ ทำให้ระบบไม่เป็น slurry ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถสัมผัสกับสารตั้งต้นได้ดี คาร์บอนของการเปลี่ยนจึงมีแนวโน้มลดลงตามเวลาที่อุณหภูมิสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส ดังจะสังเกตได้จากปริมาณเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ที่ลดลงหลังการทำปฏิกิริยา เมื่อทำการศึกษาคาร์บอนของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ดังรูปที่ 4.7 คาร์บอนของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีที่อุณหภูมิในการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียสมีค่าสูงสุด และที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส คาร์บอนของการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าสูงสุด และคาร์บอนของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุด 37.31% ที่อุณหภูมิ 180 และพบว่าทุกอุณหภูมิการดำเนินการไม่มีไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นในแก๊สผลิตภัณฑ์ ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.5

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อุณหภูมิต่างๆ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตร ต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์-HZSM-5 2:1 (2CZ/1HZSM-5)



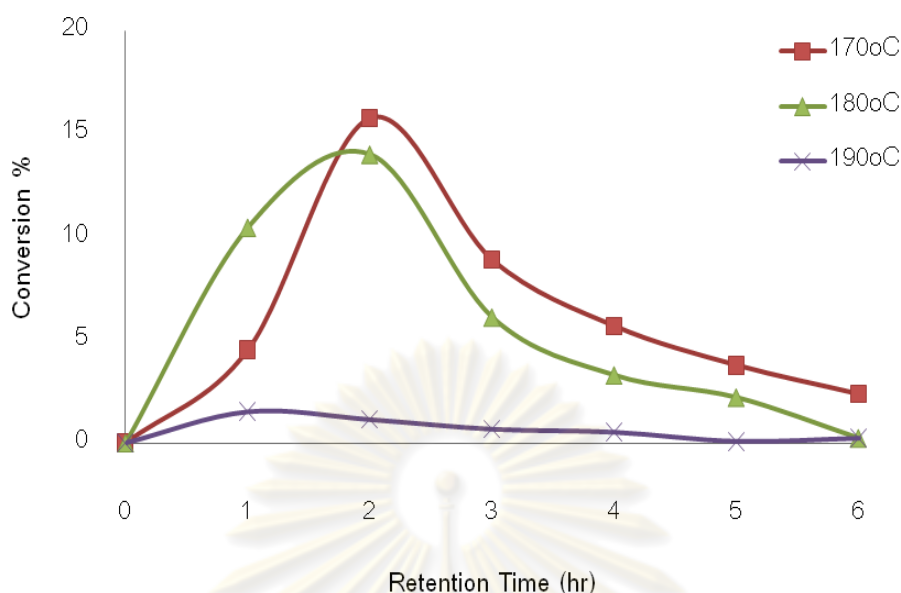
รูปที่ 4.7 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อุณหภูมิต่างๆ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์-HZSM-5 2:1 (2CZ/1HZSM-5)

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

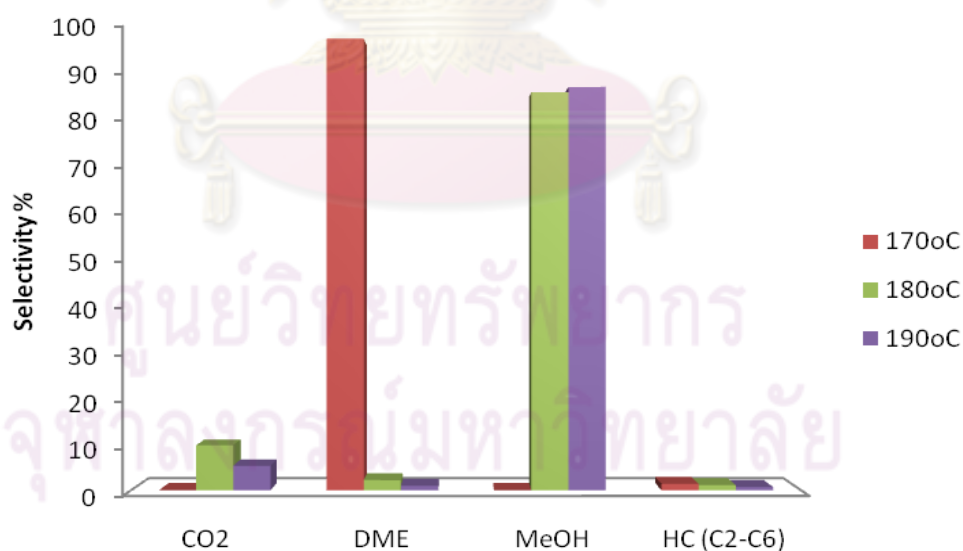
อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา (°C)	ค่าร้อยละของการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อุณหภูมิต่างๆ			
		CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
170	28.82	21.28	69.64	9.07	0
180	37.31	20.36	47.46	32.19	0
190	29.10	31.14	61.51	7.35	0

4.1.2.2.2. ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y ที่มีอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.8 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นในช่วงแรกทุกอุณหภูมิการดำเนินการและตกลงอย่างรวดเร็วตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 ซึ่งเมื่อเข้าสู่สมดุล (ชั่วโมงที่ 6) ที่อุณหภูมิ 170 มีค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดคือ 2.84 เมื่อพิจารณาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ดังรูปที่ 4.9 พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีสูงที่สุดถึง 98.6 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินการสูงขึ้น ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าสูงขึ้นเป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเกิดได้ดีขึ้น แต่การสังเคราะห์ดีเอ็มอีเกิดได้ช้าเนื่องจากสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไวภายในรูพรุนได้ยากเนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ Y ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.8 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y ที่อุณหภูมิต่างๆ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-Y 2:1 (2CZ/1Y)



รูปที่ 4.9 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y ที่อุณหภูมิต่างๆ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-Y 2:1 (2CZ/1Y)

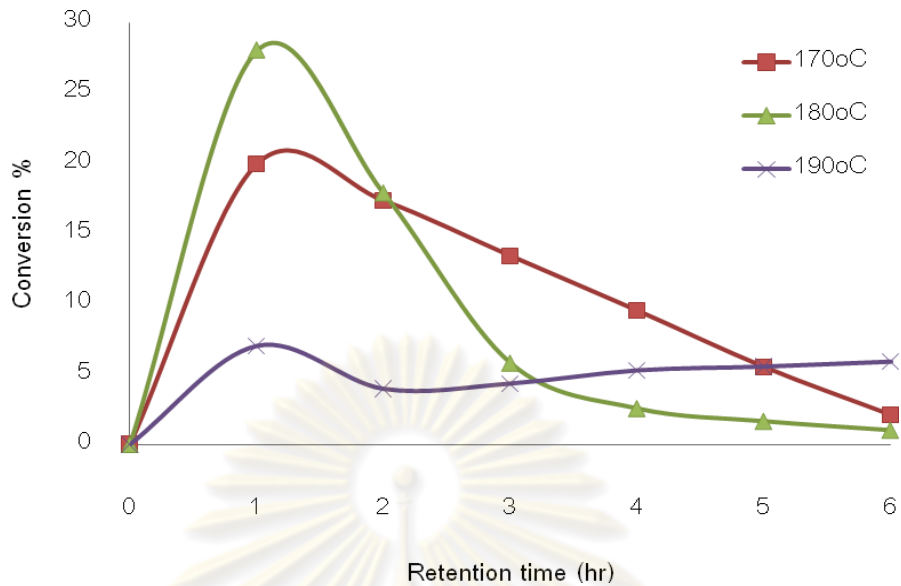
ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CZ/Y

อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา (°C)	ค่าร้อยละของการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y ที่อุณหภูมิต่างๆ			
		CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
170	2.84	0.0	98.6	0	1.4
180	0.23	9.82	2.19	86.89	1.1
190	0.08	5.32	0.94	88.04	0.7

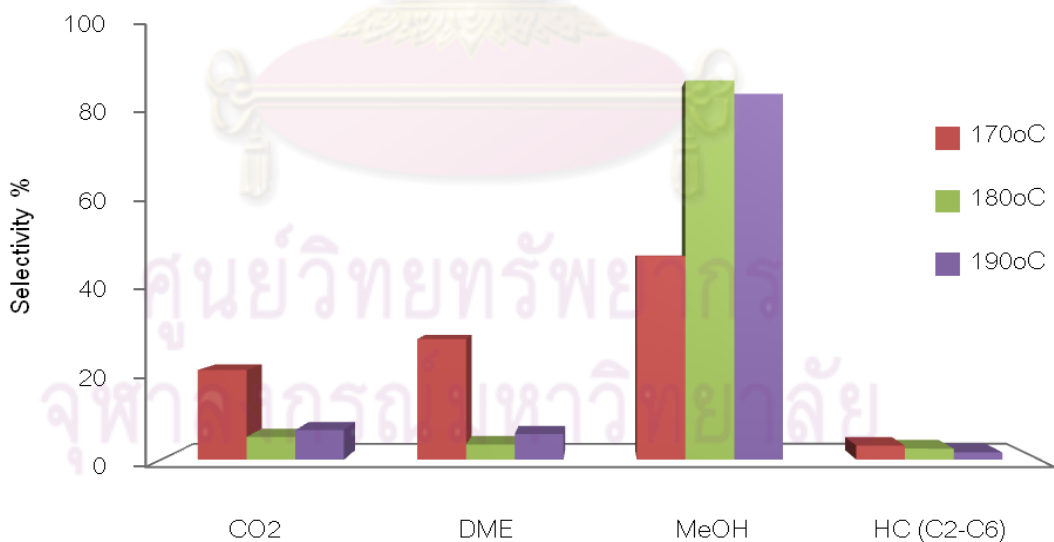
4.1.2.2.3. ผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ที่มีอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.10 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ที่อุณหภูมิดำเนินการ 170 และ 180 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นในช่วงแรก และตกลงอย่างรวดเร็ว แต่ที่อุณหภูมิดำเนินการ 190 องศาเซลเซียส พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆจนเข้าสู่สมดุล และพบว่าค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิดำเนินการ 190 องศาเซลเซียส คือ 5.90 เมื่อพิจารณาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ดังรูปที่ 4.11 พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าสูงและค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีต่ำมากทุกอุณหภูมิดำเนินการ ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/ Mordenite ที่อุณหภูมิต่างๆ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์- Mordenite 2:1 (2CZ/1 Mordenite)



รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/ Mordenite ที่อุณหภูมิต่างๆ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์- Mordenite 2:1 (2CZ/1 Mordenite)

ตารางที่ 4.7 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CZ/ Mordenite

อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา(°C)	ค่าร้อยละของการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/ Mordenite ที่อุณหภูมิต่างๆ			
		CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
170	2.30	47.6	28.2	21.0	3.2
180	1.01	5.27	3.50	88.68	2.55
190	5.90	6.88	5.95	85.52	1.65

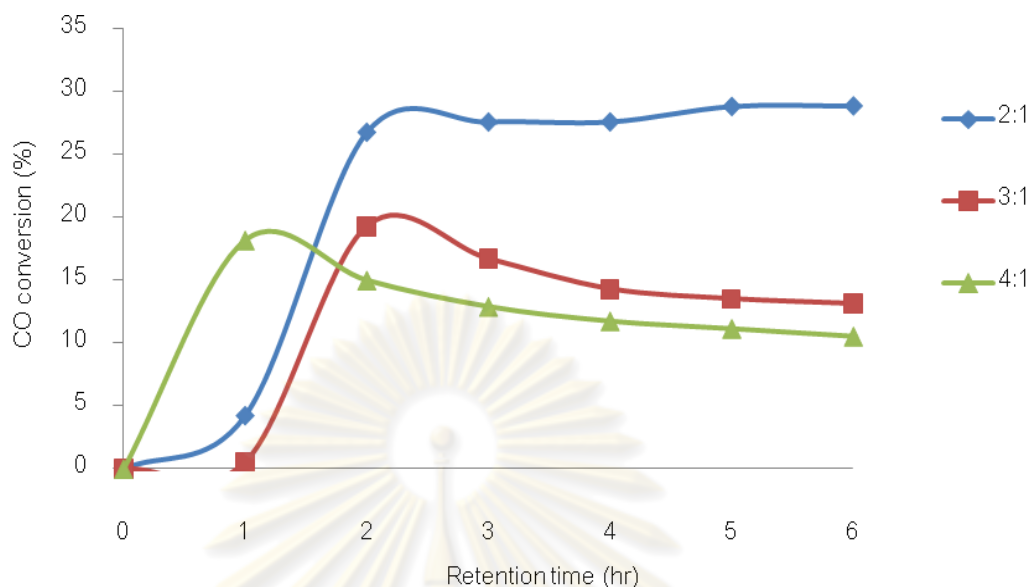
4.1.2.3. ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Zeolite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.1.2.3.1 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

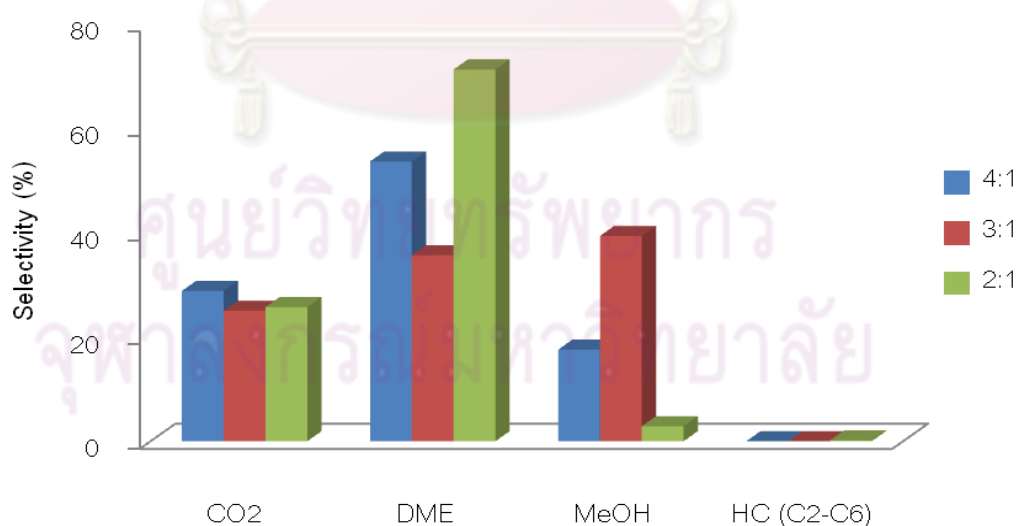
จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 4.12 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน 4:1 มีค่ามากที่สุดคือ 37.49 รองลงมาคืออัตราส่วน 2:1 และ 3:1 ซึ่งมีค่าร้อยละของการเปลี่ยนคือ 28.82 และ 13.12 เมื่อศึกษาค่าร้อยละของการเลือกเกิดดังรูปที่ 4.13 พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 มีค่าสูงที่สุด และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ทุกอัตราส่วนไม่มีไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นในแก๊สผลิตภัณฑ์ สรุปได้ดังตารางที่

4.8

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.12 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ ภาวะในการดำเนินการ : ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร, แก๊สสังเคราะห์อัตราส่วน $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/2$, อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที, ความดัน 40 บาร์, อุณหภูมิการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียส



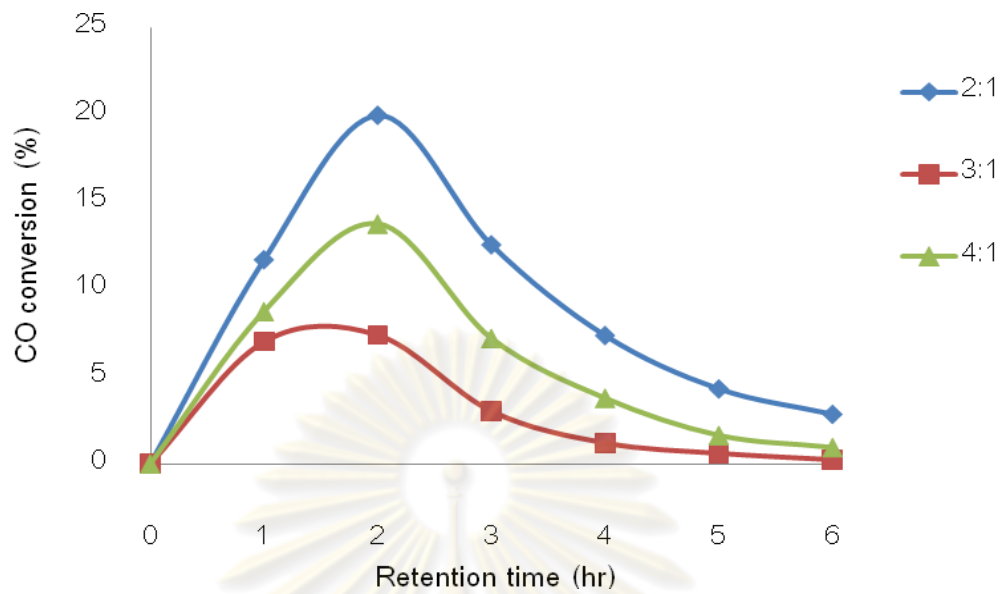
รูปที่ 4.13 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ ภาวะในการดำเนินการ : ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร, แก๊สสังเคราะห์อัตราส่วน $\text{CO}:\text{H}_2:\text{Ar} = 48:48:2$, อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที, ความดัน 40 บาร์, อุณหภูมิการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CZ/HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ

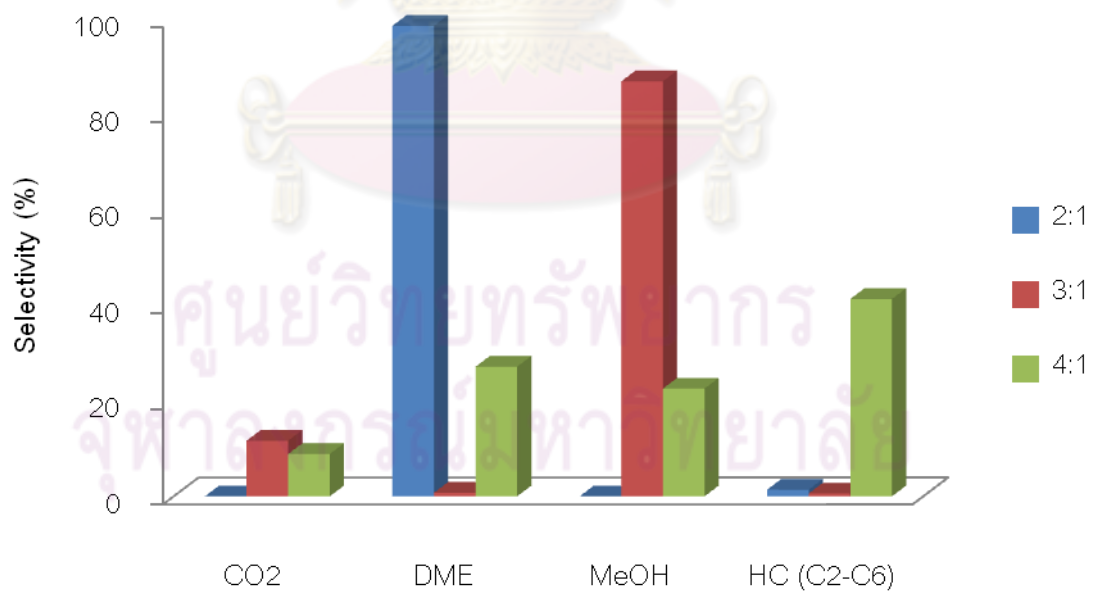
อัตราส่วนของ CZ/HZSM-5	ค่าร้อยละการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/HZSM-5 ที่อุณหภูมิต่างๆ			
		CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
2:01	28.82	21.28	69.64	9.07	0
3:01	13.12	25.00	35.66	39.34	0
4:01	37.49	28.82	53.63	17.55	0

4.1.2.3.2 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.14 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน 2:1 มีค่ามากที่สุดคือ 2.84 รองลงมาคืออัตราส่วน 4:1 และ 3:1 ซึ่งมีค่าร้อยละของการเปลี่ยนคือ 0.23 และ 0.94 เมื่อศึกษาค่าร้อยละของการเลือกเกิดดังรูปที่ 4.15 พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y ที่อัตราส่วน 2:1 มีค่าสูงที่สุด ที่อัตราส่วน 3:1 มีร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงถึง 87.01 และที่อัตราส่วน 4:1 มีร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นสูงมากถึง 41.36 สรุปได้ดังตารางที่ 4.9 ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ถึงแม้จะมีโครงสร้างแบบสามมิติ พื้นที่ผิวที่สูงและตำแหน่งที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็น Lewis acid site ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เหมาะสมแก่การทำปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันเป็นดีเอ็มอี แต่โครงสร้างที่ซับซ้อน ทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวภายในรูพรุนได้ยาก จึงทำปฏิกิริยากับตำแหน่งว่องไวที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตำแหน่งแบบ Bronsted acid site ซึ่งว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากกว่า Lewis acid site ทำให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นในช่วงแรก และตกลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของ Bronsted acid site



รูปที่ 4.14 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-Y ที่อุณหภูมิการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียส ที่ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อัตราส่วนต่างๆ



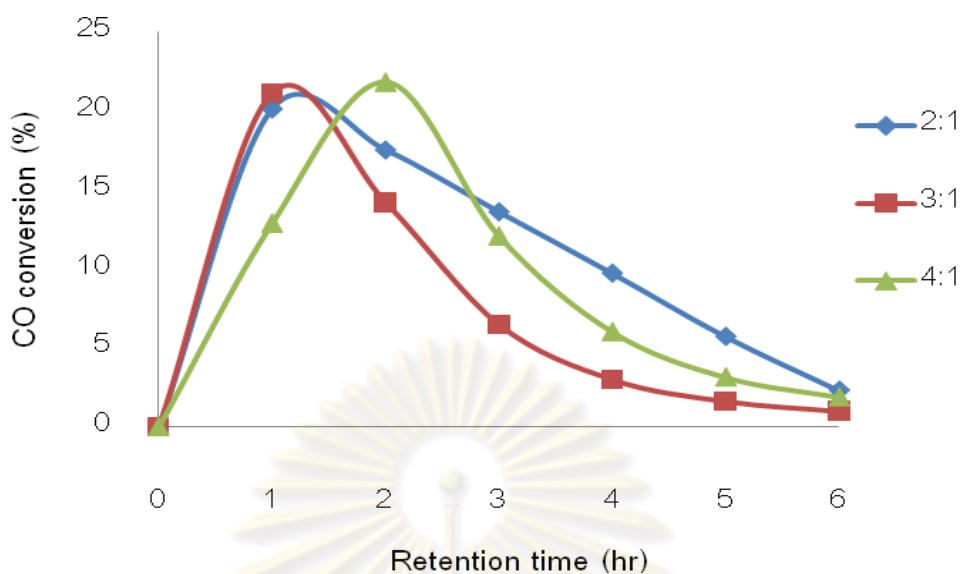
รูปที่ 4.15 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Y อุณหภูมิการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CuZnO/Y ที่อัตราส่วนต่างๆ

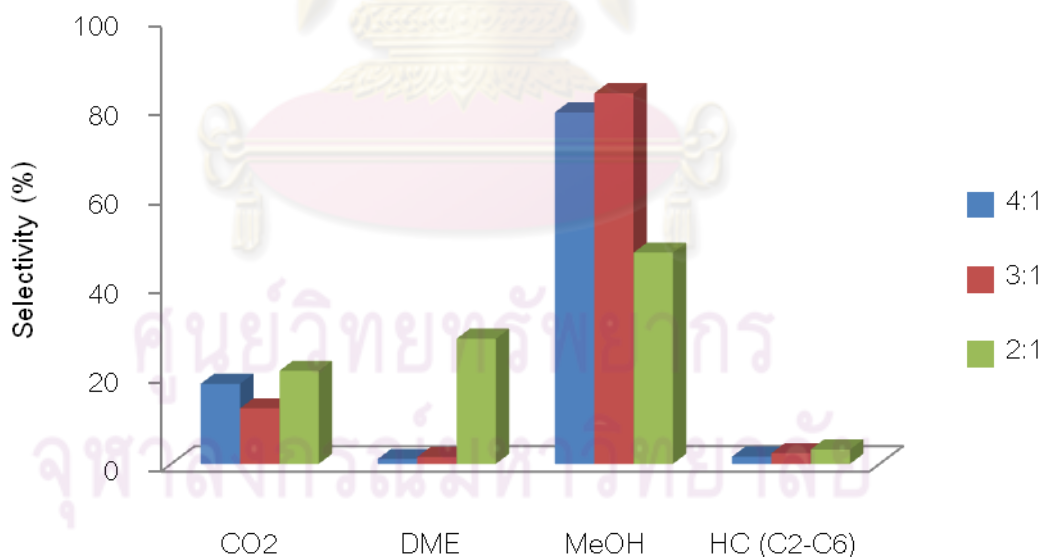
อัตราส่วนของ CZ/Y	ค่าร้อยละของการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y ที่อัตราส่วนต่างๆ			
		CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
2:1	2.84	0	98.62	0	1.38
3:1	0.23	11.66	0.74	87.01	0.59
4:1	0.94	8.88	27.18	22.58	41.36

4.1.2.3. ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Mordenite ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Mordenite ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 4.16 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ทุกอัตราส่วน มีค่ามากที่สุดประมาณ 23 % และมีค่าตกลงจนเข้าใกล้ 0 เมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง โดยมีค่าร้อยละของการเลือกเกิดแสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าให้ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงที่สุดในทุกอัตราส่วน โดยที่อัตราส่วน 3:1 สูงกว่าอัตราส่วน 4:1 และอัตราส่วน 2:1 ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อเพิ่มสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลจะทำให้ได้เมทานอลเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.10 ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ซึ่งมีตำแหน่งที่ว่องไวเป็น Strong Bronsted acid site และมีโครงสร้างแบบหนึ่งมิติ ทำให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนตกลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรก เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-Mordenite ที่อุณหภูมิการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียส ที่ ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.17 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Mordenite อุณหภูมิการดำเนินการ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar : 48/48/4 อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.10 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ CuZnO/Mordenite ที่อัตราส่วนต่างๆ

อัตราส่วนของ CZ/MOR	ค่าร้อยละการเปลี่ยน CO (%)	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยาCZ/MOR ที่อัตราส่วนต่างๆ			
		CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
2: 1	2.30	20.96	28.20	47.60	3.24
3: 1	1.00	12.52	1.55	83.53	2.40
4: 1	1.90	18.05	1.11	79.21	1.63



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) ในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์นั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Zeolite (HZSM-5, Y, Mordenite) ที่เตรียมโดยวิธีบดผสมทางกายภาพ การสังเคราะห์จะเป็นระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิต่ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase ศึกษาผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ และศึกษาผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ดีเอ็มอี โดยให้ความดันคงที่ 40 บาร์ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์คือตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 และภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีคือ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 เท่ากับ 2:1 ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูง 28.82 และค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีสูงที่สุดคือ 69.6 โดยไม่มีสารประเภทไฮโดรคาร์บอนปนอยู่ เนื่องจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM-5 เป็นสามมิติ ซึ่งเหมาะในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีขนาดรูพรุนและค่าความเป็นกรดที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเป็นดีเอ็มอี แม้จะมีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/Y ถึงแม้จะมีโครงสร้างแบบสามมิติ พื้นที่ผิวที่สูงและตำแหน่งที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็น Lewis acid site ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เหมาะสมแก่การทำปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันเป็นดีเอ็มอี แต่โครงสร้างที่ซับซ้อน และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำ ทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวภายในรูพรุนได้ยาก จึงทำปฏิกิริยากับตำแหน่งว่องไวที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตำแหน่งแบบ Bronsted acid site ซึ่งว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากกว่า Lewis acid site ทำให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นในช่วงแรก และตกลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของ Bronsted acid site เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Mordenite ซึ่งมีตำแหน่งที่ว่องไวเป็น Strong Bronsted acid site และมีโครงสร้างแบบหนึ่งมิติ ทำให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนตกลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรก เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ดีเอ็นเอนั้นควรมีการพัฒนาโดยเน้นที่ชนิดของโลหะเติมแต่งซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการเปลี่ยน Bronsted acid site ของซีโอไลต์ ให้องไวต่อสังเคราะห์ดีเอ็นเอจากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำเพื่อพัฒนาค่าธรรมเนียมของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เพิ่มสูงขึ้น รวมถึงการหาแนวทางในการกำจัดน้ำซึ่งเป็นตัวการที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1.] วิชาการ. เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vchakarn.com/varticle/37774> [2553, มีนาคม 19]
- [2.] Pengmei, L., et al. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. Energy Conversion and Management 48 (2007): 1132–1139.
- [3.] Maschio, G., Lucchesi, A., and Stoppato, G. Production of syngas from biomass. Bioresource technology 48 (1994): 119 – 126.
- [4.] วิชาการ. เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดทางเลือก[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/3745> [2553, มีนาคม 1]
- [5.] นิตยสารรถวันนี้. พลังงานทดแทน[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: http://www.vrclassiccar.com/content/sub_energy.php [2553, มีนาคม 1]
- [6.] Japan DME forum. The comparison of physical properties between DME and similar fuels [online]. 2004. Available from: http://www.dmeforum.jp/about/property_e.html [2010, March 19]
- [7.] Campbell, Ian M. Biomass, Catalyst and liquid fuels. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1983.
- [8.] สุรางคนา หัตถดี. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา แกมมา-อะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [9.] Ohno, Y. Recent situation and future development of DME direct synthesis technology. Japan, NKK Corporation.
- [10.] Satterfield, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 2nd ed. USA: McGraw-Hill, 1991.
- [11.] ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. สมบัติและโครงสร้างของซีโอไลต์[ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา: <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-STRUCTURE-ZEOLITE.pdf> [2553, มีนาคม 1]
- [12.] วิชาการ. ซีโอไลต์[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/vblog/38694> [2553, มีนาคม 1]

- [13.] 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.
- [14.] Xu, M., Lunsford, Jack H., Goodman, D., and Bhattacharyya, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. Applied Catalysis A: General 149 (1997): 289-301.
- [15.] Ohno, Y., Komoto, M., and Adachi, Y. New –Alternative Fuel Technology for Clean Environment and Sustainable Development. International Development Engineering Society Japan, 1998.
- [16.] 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.
- [17.] Raouf, F., Taghizadeha, M., and Eliassib, A. Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina. Fuel 87 (2008): 2967-2971.
- [18.] Khandan, N., Kazemeini, M., and Aghaziarati, M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. Applied Catalysis A: General 349 (2008): 6-12.
- [19.] Kim, S., Lee, Y., Bae, J.W., Potda, H.S. and Jun, K. Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. Applied Catalysis A: General 348 (2008): 113-120.
- [20.] Khom-in, J., Prasertdam, P., Panpranot, J., and Mekasuwandumrong, O. Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al₂O₃ with mixed γ - and χ -crystalline phases. Catalysis Communications 9 (2008): 1955-1958.
- [21.] Jin, D., et al. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu–Mn–Zn catalysts. Fuel 86 (2007): 2707–2713.

- [22.] Kang, S., Bae, J.W., Jun, K., and Potdar, H.S. Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified zeolites. Catalysis Communications 9 (2008): 2035-2039.
- [23.] Zhao, Y., Chen, J., and Zhang, J. Effects of ZrO₂ on the Performance of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. Journal of Natural Gas Chemistry 16 (2007): 389-392.
- [24.] Sai Prasad, P.S., Bae, J.W., Kang, S.H., Lee, Y.J., and Jun, K.W. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites. Fuel Processing Technology 89 (2008): 1281-1286.
- [25.] Dong-sheng, W., Yi-sheng, T., Yi-zhou, H., and TSUBAKI, N. Study on deactivation of hybrid catalyst for dimethyl ether synthesis in slurry reactor. Journal of Fuel Chemistry and Technology 36 (2008): 171-175.
- [26.] Zhai, X., et al. Study on the deactivation phenomena of Cu-based catalyst for methanol synthesis in slurry phase. Fuel 87 (2008): 430-434.
- [27.] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
- [28.] ชนากานต์ ภูวพิทยานนท์. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มาก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [29.] Moradi, G.R., Nosrati, S., and Yaripour, F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. Catalyst Communications 8 (2007): 598-606.
- [30.] Qi, G., Zheng, X., Fei, J., and Hou, Z. A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation: 1. Activity, structure and surface properties. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 176 (2001): 195-203.
- [31.] W.Wang, A., Weigel, S., and Muraro, G. Molecular sieves as catalysts for methanol dehydration in the LPDMETM process. Air Products and Chemicals (2002).



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ภาวะการทดลองสัดส่วนแก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4

อัตราการไหลสารตั้งต้น 40 มล./นาที

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ปริมาณ 1 กรัม

ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ความดัน 4 เมกกะปาสคาล

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCDตารางที่ ก1 แก๊สสารตั้งต้น CO/H₂/Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส
	H ₂	Ar	CO	CO/Ar
1	1205.6	6789.2	76677	11.29
2	1155.6	6801.1	76635.1	11.26
3	1155.6	6801.1	76635.1	11.26
AVG				11.27

ตารางที่ ก2 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar
1	1196.8	6711.5	72242.1	2470.6	10.76
2	1182.1	5930.2	48838.0	19595.7	8.24
3	1254.0	5654.2	46048.2	20941.3	8.14
4	1202.0	5446.0	44348.3	21052.4	8.14
5	1207.0	5378.4	43056.5	21763.6	8.01
6	1224.3	5265.9	42131.9	22138.0	8.00

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ FID

ตารางที่ ก3 แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	พื้นที่		
	CO ₂	DME	MeOH
1	40221819.2	14168.2	218110917.5
2	366436714.5	39471965.0	133894350.8
3	329361805.2	127180675.0	130585489.2
4	293020357.9	272216039.5	50618782.6
5	266826974.2	314087592.4	46162236.2
6	137621850.9	341216354.4	42789528.8



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสี (CuZnO) อัตราส่วน 1:1

<u>ข้อมูล</u>	มวลโมเลกุล CuO เท่ากับ 79.55
	มวลโมเลกุล ZnO เท่ากับ 81.39
	มวลโมเลกุล $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 241.59
	มวลโมเลกุล $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 297.47
	มวลโมเลกุล Na_2CO_3 เท่ากับ 105.99

กำหนดให้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม



จากสมการ ข1 เตรียม CuO: ZnO อัตราส่วน 1:1 โดยโมล

CuO 1 โมล น้ำหนัก 79.55 กรัม

ZnO 1 โมล น้ำหนัก 81.39 กรัม

ดังนั้น น้ำหนักรวม เท่ากับ 160.94 กรัม

ต้องการเตรียม CuO: ZnO อัตราส่วน 1:1 โดยโมล ปริมาณ 10 กรัม

ต้องใช้ CuO = $(79.55/160.94) \cdot 10 = 4.90$ กรัม = 0.0621 โมล

ต้องใช้ ZnO = $(81.39 / 160.94) \cdot 10 = 5.08$ กรัม = 0.0621 โมล

-CuO 0.0621 โมล เท่ากับ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 โมล

ดังนั้นใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0621 \cdot 241.59 = 15$ กรัม

-ZnO 0.0621 โมล เท่ากับ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 โมล

ดังนั้นใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.0621 \cdot 297.47 = 18.47$ กรัม

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Na_2CO_3 2 โมล

ดังนั้นใช้ $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \cdot 0.0621 \cdot 105.99 = 13.2$ กรัม

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

กำหนดให้ อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO:HZSM-5 เท่ากับ 2:1

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 10 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยมวล CuZnO:HZSM-5 เท่ากับ 2:1 ปริมาณ 3 กรัม

มีตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO 2 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 1 กรัม

ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม มีตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO = $(2/3)*10 = 6.7$ กรัม

และมีตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 = $(1/3)*10 = 3.3$ กรัม

3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้น

$$\begin{aligned} \% \text{ CO} &= \frac{(\text{CO}/\text{Ar})_{\text{in}} - (\text{CO}/\text{Ar})_{\text{out}}}{(\text{CO}/\text{Ar})_{\text{in}}} * 100 \\ &= \frac{(11.27 - 8.00)}{11.27} * 100 \dots\dots\dots \text{ชั่วโมงที่ 6} \\ &= 29.02 \end{aligned}$$

4. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{Area of wanted product}}{\text{Area of all product}} * 100$$

$$\text{Area of wanted product} = \frac{\text{(FID area)}_{\text{product}}}{\text{(FID area)}_{\text{std}} * \text{number of C in product}} * \% \text{ CH}_4 \text{ in syngas}$$

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

$$\text{Area of CO}_2 = \frac{\text{(FID area)}_{\text{CO}_2}}{\text{(FID area)}_{\text{std}} * \text{number of C in product}} * \% \text{ CH}_4 \text{ in syngas}$$

$$= \frac{137621850.9}{292819910.82} * 10$$

$$= 4.699880227$$

$$\begin{aligned} \text{Area of CH}_3\text{OH} &= \frac{\text{(FID area)}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\text{(FID area)}_{\text{std}} \times \text{number of C in product}} \times \% \text{CH}_4 \text{ in syngas} \\ &= \frac{42789528.8}{292819910.82 \times 1} \times 10 \\ &= 1.461291641 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Area of CH}_3\text{O CH}_3 &= \frac{\text{(FID area)}_{\text{CH}_3\text{O CH}_3}}{\text{(FID area)}_{\text{std}} \times \text{number of C in product}} \times \% \text{CH}_4 \text{ in syngas} \\ &= \frac{341216354.4}{292819910.82 \times 2} \times 10 \\ &= 23.30554322 \end{aligned}$$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{Area of wanted product}}{\text{Area of all product}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity CO}_2 &= \frac{\text{Area of CO}_2}{\text{Area of all product}} \times 100 \\ &= \frac{4.699880227}{(4.699880227 + 1.461291641 + 23.30554322)} \times 100 \\ &= 15.94979357 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity CH}_3\text{OH} &= \frac{\text{Area of CH}_3\text{OH}}{\text{Area of all product}} \times 100 \\ &= \frac{1.461291641}{(4.699880227 + 1.461291641 + 23.30554322)} \times 100 \\ &= 4.959126379 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity CH}_3\text{O CH}_3 &= \frac{\text{Area of CH}_3\text{O CH}_3}{\text{Area of all product}} \times 100 \\ &= \frac{23.30554322}{(4.699880227 + 1.461291641 + 23.30554322)} \times 100 \\ &= 79.09108006 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ค

ผลการทดลอง

ตาราง ค การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระบบบึงกะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	อุณหภูมิ (oC)	ตัวทำละลาย	ปริมาณตัวทำละลาย (มล.)	ร้อยละการเปลี่ยน CO	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาCZ/ Zeolite ที่อุณหภูมิต่างๆ			
						CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
2CuZnO/1HZSM5	1	170	เมทานอล	40	28.82	9.1	69.6	21.3	0
2CuZnO/1Y	1	170	เมทานอล	40	2.84	0.0	98.6	0	1.4
2CuZnO/1MORDENITE	1	170	เมทานอล	40	2.30	47.6	28.2	21.0	3.2
3CuZnO/1HZSM5	1	170	เมทานอล	40	13.12	25.00	35.66	39.34	0
4CuZnO/1HZSM5	1	170	เมทานอล	40	37.49	28.82	53.63	17.55	0
3CuZnO/1Y	1	170	เมทานอล	40	0.23	11.66	0.74	87.01	0.59
4CuZnO/1Y	1	170	เมทานอล	40	0.94	8.88	27.18	22.58	41.36
3CuZnO/1MORDENITE	1	170	เมทานอล	40	1.00	12.52	1.55	83.53	2.40
4CuZnO/1MORDENITE	1	170	เมทานอล	40	1.90	18.05	1.11	79.21	1.63

ตาราง ค การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระบบบึงกะ(ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวทำละลาย	ปริมาณตัวทำละลาย (มล.)	ร้อยละการเปลี่ยน CO	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาCZ/ Zeolite ที่อุณหภูมิต่างๆ			
						CO ₂	DME	MeOH	HC (C ₂ -C ₆)
2CuZnO/1HZSM5	1	180	เมทานอล	40	37.31	20.36	47.46	32.19	0
2CuZnO/1Y	1	180	เมทานอล	40	0.23	9.82	2.19	86.89	1.1
2CuZnO/1MORDENITE	1	180	เมทานอล	40	1.01	5.27	3.50	88.68	2.55
2CuZnO/1HZSM5	1	190	เมทานอล	40	29.10	31.14	61.51	7.35	0
2CuZnO/1Y	1	190	เมทานอล	40	0.08	5.32	0.94	88.04	0.7
2CuZnO/1MORDENITE	1	190	เมทานอล	40	5.90	6.88	5.95	85.52	1.65

เวลาที่ใช้ = 6 ชม.; ความดัน = 40 บาร์; อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น = 40 มล./นาที่; ผสม CZ/Zeolite ด้วยวิธีทางกายภาพ

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสิริรัตน์ อยู่เวียงไชย เกิดเมื่อวันที่ 19 มิถุนายน พ.ศ. 2528 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2553



ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย