



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง

ผลของโปรโมเตอร์ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง

Effect of Mg Promoter on the Performance of CuZnAl/Ferrierite Bifunctional Catalyst for Direct Synthesis of DME

นามผู้วิจัย

นางสาวนิศารัตน์ สหกิจ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์สุนันท์ ลิ้มตระกูล, D.Sc.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ผลของโปรโมเตอร์ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite
สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง

Effect of Mg Promoter on the Performance of CuZnAl/Ferrierite Bifunctional Catalyst for
Direct Synthesis of DME

โดย

นางสาวนิศารัตน์ สหกิจ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2556

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นิตสารันต์ สหกิจ 2556: ผลของโปรโมเตอร์ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง ปรินญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุตสาคร, Ph.D. 114 หน้า

การสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Syngas-to-DME หรือ STD ให้ได้ ประสิทธิภาพที่ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ซึ่งประกอบด้วยส่วนของการสังเคราะห์ เมทานอลและการขจัดน้ำออกจากเมทานอล ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลกระทบของการใช้ Mg เป็นโปรโมเตอร์ใน ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วน ที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ CuZnAl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นการ สังเคราะห์เมทานอล เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และเปลี่ยนแปลงปริมาณโปรโมเตอร์ Mg ตั้งแต่ 0 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นผสมกับ Ferrierite ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นการขจัดน้ำออกจากเมทานอลด้วย วิธีการกายภาพเพื่อสังเคราะห์ DME และในส่วนของ การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite ด้วยโปรโมเตอร์ Mg ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Mg ตั้งแต่ 0 ถึง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เตรียมด้วยวิธีการฝังตัว แล้วผสมกับ CuZnAl ด้วยวิธีการกายภาพเช่นกัน นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 -adsorption, ICP-OES, XRD และ FT-IR จากนั้นทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ก๊าซ สังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO เท่ากับ 1 ผลการทดลองถูกนำมาคำนวณหาค่าการแปลงผันของ CO ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และผลได้ของ DME พบว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของ การสังเคราะห์ เมทานอลด้วย Mg ในปริมาณที่เหมาะสมเท่ากับ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ร้อยละผลได้ของ DME เพิ่มขึ้น 23 เปอร์เซ็นต์และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของ การขจัดน้ำออกจากเมทานอลด้วย Mg 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ร้อยละผลได้ของ DME เพิ่มขึ้น 37 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มี โปรโมเตอร์

ลายมือชื่อนิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Nisarath Sahakit 2013: Effect of Mg Promoter on the Performance of CuZnAl/Ferrierite Bifunctional Catalyst for Direct Synthesis of DME. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Kandis Sudsakorn, Ph.D. 114 pages.

A direct synthesis of dimethyl ether (DME) via the syngas-to-DME process or STD has relied significantly on the performance of bifunctional catalysts containing both methanol synthesis and methanol dehydration parts. Various promoters including Mg have been studied to enhance the catalytic activity. This research investigated the effect of Mg loading on the activity of bifunctional Cu-based catalysts admixed with ferrierite zeolite having CuZnAl as a methanol synthesis part and ferrierite as a methanol dehydration part. The CuZnAl catalysts were prepared with various loadings of Mg (0–5 wt. %) using a co-precipitation method and then physically mixed with ferrierite zeolite. In addition, Mg-modified ferrierite catalysts were prepared with various loadings of Mg (0–1 wt. %) using the impregnation method and then physically mixed with CuZnAl. The catalysts were characterized using N₂-adsorption, ICP-OES, XRD and FT-IR techniques. The catalytic activity was tested in a fixed bed reactor using reactants with a H₂/CO ratio of 1 and measured in terms of CO conversion, product selectivity, and yield of DME. The results indicated that an optimal Mg loading of 2.5 wt% on methanol synthesis catalyst increased the DME yield by 23% and Mg loading of 0.25% on methanol dehydration catalyst increased the DME yield by 37% compared to unmodified catalyst.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.กานติส สุดสาคร ประธานกรรมการ ที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์และช่วยเหลือการวางแผนงานวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำในการแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างการทำวิทยานิพนธ์และตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆจนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สุนันท์ ลิ้มตระกูล ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.มานพ เจริญไชยตระกูล และ ดร.ปริญญา คงพรม ผู้ทรงคุณวุฒิที่เสียสละเวลาเพื่อเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงให้คำแนะนำและแนวคิดที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี (National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนและส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบความรู้ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำต่างๆ

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ ครอบครัว รุ่นพี่และเพื่อนๆทุกคน ที่คอยให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจและสนับสนุนจนประสบความสำเร็จในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ด้วยความดีหรือประโยชน์อันใดเนื่องมาจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบแด่ ครูบาอาจารย์ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่ได้อบรมสั่งสอนและให้กำลังใจผู้วิจัยมาตลอดในทุกเรื่อง

นิศารัตน์ สหกิจ

กุมภาพันธ์ 2556

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(5)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	6
อุปกรณ์และวิธีการ	33
อุปกรณ์	33
วิธีการ	35
ผลและวิจารณ์	39
สรุปและข้อเสนอแนะ	55
สรุป	55
ข้อเสนอแนะ	56
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	57
ภาคผนวก	64
ภาคผนวก ก การคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยา	65
ภาคผนวก ข โครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟฟีของ MCZA(X)/FER	72
ภาคผนวก ค โครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟฟีของ MCZA(X)/FER	89
ภาคผนวก ง การคำนวณหาปริมาณสารจากการทำปฏิกิริยา	103
ภาคผนวก จ ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค XRD	105
ภาคผนวก ฉ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค N ₂ -physisorption	108
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	114

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ค่า GWP ของ DME และสารชนิดอื่น	7
2	การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของ DME กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น	10
3	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite-Y ที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะชนิดต่างๆ	22
4	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุง Zeolite-Y ด้วยโลหะชนิดต่างๆ	23
5	ผลการทดสอบความน่าเชื่อถือของผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/FER ในการสังเคราะห์ DME แบบ STD	47
6	เปรียบเทียบองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ระหว่างค่าที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค ICP-OES และค่าจากการคำนวณ	39
7	ขนาดผลึกของ CuO หลังการแคลไซน์	41
8	พื้นที่ผิว BET ขนาดรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา	42
9	อิทธิพลของ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME	50
10	อิทธิพลของ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME	53
ตารางผนวกที่		
ก1	มวลโมเลกุลของธาตุ และสารประกอบที่ใช้ในการคำนวณ	66

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	สูตรโครงสร้างของ DME	7
2	เปรียบเทียบระบบของการสังเคราะห์ DME ทางอ้อมกับโดยตรง	14
3	แผนภาพดีเฟกต์ของ Monovalent cationic บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
4	อิทธิพลของปริมาณ ZrO_2 ที่มีต่อความเข้มข้นของ Cu ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	17
5	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านกระบวนการทำให้แห้งจากเตาอบ	19
6	แผนภาพพลังงานการเกิดปฏิกิริยาเพื่อฟอร์ม DME ผ่านพื้นผิวมัธยันต์เมทอกซี (kJ/mol)	20
7	แผนภาพพลังงานการสำหรับการขจัดน้ำจากเมทานอลไปเป็น DME (kJ/mol)	21
8	กราฟไตเตรชันของ Cu, Zn, Al ที่เป็นสารละลายไนเตรท (สีดำ) และฟอร์เมท (สีเทา)	26
9	ร้อยละผลได้ของ DME ตลอดช่วงดำเนินการ 30 ชั่วโมง	27
10	อิทธิพลของตัวแปรในการดำเนินการที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ DME	29
11	อิทธิพลของตัวแปรในการดำเนินการที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ DME	31
12	แผนผังแสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเบดนิ่ง	36
13	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X) ซึ่งผ่านการแคลไซน์ ก่อนทำปฏิกิริยา	40
14	การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X)	43
15	อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(Y) ในช่วงเลขคลื่น 700-4,000 cm^{-1}	44
16	โครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์	45
17	อินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงการสั่นภายในของอลูมิโนซิลิเกตของตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(Y)	46
18	โครงสร้างของตำแหน่งของกรดบรอนสเตดบนซีโอไลต์	46

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
19	ผลของปริมาณโลหะ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์	49
20	ผลของปริมาณโลหะ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์	51
ภาพผนวกที่		
๑1	รูปแบบความเป็นผลึกจากการวิเคราะห์ด้วย XRD	106

คำอธิบายสัญลักษณ์และอักษรย่อ

Al	=	Aluminium
Al ₂ O ₃	=	Alumina
CH ₃ OH	=	Methanol
CO	=	Carbonmonoxide
CO ₂	=	Carbondioxide
Cr	=	Cromium
Cu	=	Copper
DME	=	Dimethyl ether
GC	=	Gas chromatography
JCPDS	=	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Mg	=	Magnesium
Mn	=	Manganese
MTO	=	Methanol to olefin
Na ₂ CO ₃	=	Sodium carbonate
NaOH	=	odium hydroxide
NO _x	=	Nitrogen oxide
Sb ₂ O ₃	=	Antimony oxide
SiO ₂	=	Silica
SO ₂	=	Sulfur oxide
SO _x	=	Sulfur oxide
STD	=	Syngas to DME
WGS	=	Water-gas shift
ZnO	=	Zinc oxide
ZrO ₂	=	Zirconia
%	=	Percent

ผลของโปรโมเตอร์ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง

Effect of Mg Promoter on the Performance of CuZnAl/Ferrierite Bifunctional Catalyst for Direct Synthesis of DME

คำนำ

พลังงานเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับชีวิตประจำวันของทุกคน ทุกครัวเรือน และทุกอุตสาหกรรม ในอดีตการประหยัดพลังงานไม่ได้รับความสนใจมากนัก ซึ่งอาจเนื่องมาจากความคิดที่ว่า พลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ หรือเชื้อเพลิงฟอสซิลมีปริมาณมากมายมหาศาลเมื่อเทียบกับปริมาณการใช้ จึงละเลยและไม่ได้คำนึงถึง แต่ในปัจจุบัน ปริมาณการใช้พลังงานทวีคูณมากขึ้นอย่างรวดเร็ว เชื้อเพลิงฟอสซิลมีไม่เพียงพอต่อความต้องการ ทั่วโลกจึงหันมาให้ความสนใจในการคิดค้นหาพลังงานทดแทนจากแหล่งอื่น เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานลม พลังงานขยะ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานไฮโดรเจน พลังงานถ่านหินสะอาด แก๊สโซฮอลล์ ไบโอดีเซล ก๊าซธรรมชาติ อีกทั้งยังเป็นการลดปริมาณก๊าซเรือนกระจก (ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ หรือซัลเฟอร์ออกไซด์) อันเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน

ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอี (Dimethyl ether, DME) เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่สามารถทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมได้ และกำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในภูมิภาคเอเชีย โดยเฉพาะในประเทศญี่ปุ่น และจีน มีการนำ DME มาใช้เป็นเชื้อเพลิง ทั้งในด้านงานวิจัยและพัฒนา และการใช้ในเชิงพาณิชย์ ในประเทศญี่ปุ่นมีการตั้ง Japan DME Forum ขึ้นในปี 2000 เพื่อเป็นการสนับสนุนให้เกิดการใช้ DME ขึ้นภายในประเทศ ส่วนด้านการผลิตและการนำไปใช้ ประเทศผู้ผลิต DME รายใหญ่ที่สุดในโลกในปัจจุบันคือ ประเทศจีน ซึ่งมีบริษัท China energy จำกัด เป็นผู้บุกเบิก และเป็นผู้นำทางการตลาดของ DME มีกำลังการผลิตสูงถึง 900,000 ตันต่อปี (Fenwick, 2012) ถ่านหิน หรือก๊าซธรรมชาติสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตได้ DME มีส่วนเกี่ยวข้องกับหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมเครื่องทำความเย็น อุตสาหกรรมโฟม และอุตสาหกรรมด้านพลังงาน โดยใช้ทดแทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว ทำให้ความต้องการ DME มีแนวโน้มสูงขึ้นในอนาคต แต่สำหรับประเทศไทยยังอยู่ในช่วงพัฒนา เพื่อใช้ในอนาคตต่อไป

DME สามารถสังเคราะห์ได้สองวิธี คือ การสังเคราะห์โดยอ้อม (Indirect synthesis of DME) เป็นกระบวนการขจัดน้ำออกจากเมทานอลได้เป็น DME ส่วนอีกวิธีคือการสังเคราะห์โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ (Direct synthesis of DME) หรือเรียกว่า Synthesis gas to dimethyl ether (STD) ซึ่งในกระบวนการนี้ DME จะได้มาจากรปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล แล้วผ่านการขจัดน้ำออกเมทานอลอย่างต่อเนื่อง โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional (Bifunctional catalysts)

การสังเคราะห์ DME แบบ STD มีข้อได้เปรียบกว่าการสังเคราะห์โดยอ้อมในเชิงเศรษฐศาสตร์และในเชิงอุณหพลศาสตร์ คือ STD สามารถแปลงผันเมทานอลให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง (เมทานอลไม่ถึงจุดสมดุล) ทำให้สามารถผลิต DME ได้มากกว่า (Ge *et al.*, 1998) นอกจากนี้ต้นทุนการผลิตแบบ STD ยังมีค่าประมาณ 2/3 เท่าของการสังเคราะห์โดยอ้อม (Li *et al.*, 1996) จึงเป็นสาเหตุให้เกิดการคิดค้นและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional เพื่อใช้กับกระบวนการนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ในกระบวนการสังเคราะห์แบบ STD ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO hydrogenation) เพื่อผลิตเมทานอล เช่น Cu-Mn, Cu-Zn, Cu-Zn-Al เป็นต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อผลิต DME เช่น Zeolite, Silica-alumina, γ -alumina เป็นต้น (Qi *et al.*, 2001) โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ให้มีประสิทธิภาพสูง ตำแหน่งที่วงวโคที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาของแต่ละชั้นตอนจะต้องมีการตอบสนองแบบเสริมฤทธิ์กัน (Synergistic effect) และตำแหน่งที่วงวโคของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งต้องไม่บดบังตำแหน่งที่วงวโคของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง นอกจากนี้แต่ละองค์ประกอบต้องไม่ทำปฏิกิริยากันจนเกิดเป็นสารประกอบใหม่ ซึ่งเป็นสาเหตุให้สูญเสียพื้นที่ที่มีความว่องไวไป จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม แล้วนำไปตกตะกอนกับ HZSM-5 (Coprecipitation sedimentation method) เป็นวิธีเตรียมที่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME สูงในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีความดัน 4.0 เมกกะปาสคาล และอัตราการไหลก๊าซ 1,500 ต่อชั่วโมง (Ge *et al.*, 1998)

การศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา CO hydrogenation เพื่อผลิตเมทานอลถูกเผยแพร่ออกมาอย่างมาก โดยโลหะที่นิยมใช้มากที่สุดคือ คอปเปอร์ (Copper, Cu)

เนื่องจากสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ลดต้นทุนในการผลิต แต่ Cu เมื่อสัมผัสกับน้ำจะเสื่อมสภาพ ซึ่งในการสังเคราะห์ DME ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu จะเกิดอัตราการเสื่อมสภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและอีกสาเหตุที่สำคัญของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ คาร์บอนที่เกิดขึ้นจะไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตำแหน่งที่ว่างไวถูกบดบัง (Wang *et al.*, 2008) นอกจากนี้ Cu ยังมีข้อจำกัดของอุณหภูมิ คือ ต้องกระทำภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดจากการเผาไหม้ (Kung, 1992) การแปลงผันของก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของโลหะ Cu โดยการกระจายตัวที่ดี จะทำให้อัตราการสังเคราะห์เมทานอลเกิดขึ้นเร็ว (Choi *et al.*, 2001) การเติมโลหะ (เช่น Zr, L และ Ga) ลงไปในเมตริกของ Cu-ZnO เพียงเล็กน้อย ทำให้เกิดดีเฟกต์ (Defect) ของประจุบวกทั่วพื้นผิวของ Cu และช่วยคงสภาพของ Cu ระหว่างกระบวนการรีดักชัน และการเกิดปฏิกิริยา (Venugopal *et al.*, 2009)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำออกจากเมทานอลเพื่อผลิต DME อลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับกระบวนการขจัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์ แต่สำหรับปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลไปเป็น DME ความว่องไวของอลูมินายังคงต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เช่น HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายท่าน เนื่องจากมีสมบัติความเป็นกรดที่พอเหมาะต่อการสังเคราะห์ DME (Xu *et al.*, 1997) โดยอัตราการสังเคราะห์ DME จากเมทานอลจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งค่าความเป็นกรดที่เหมาะสม และจำนวนของตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Ramos *et al.*, 2005) อย่างไรก็ตามความเป็นกรดของ HZSM-5 ยังค่อนข้างสูง ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนอื่นที่ไม่ต้องการ ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของ DME ลดลง (Mao *et al.*, 2010) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่นำซีโอไลต์ชนิดต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อสังเคราะห์ DME โดยตรง คือ Ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY พบว่า Ferrierite ให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ DME มากที่สุด (Prasad *et al.*, 2008)

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl/Ferrierite ด้วย Mg เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์และเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งการเพิ่มค่าการแปลงผันของ CO (CO conversion) และเพิ่มค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ DME (DME selectivity)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite ในกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์
2. เพื่อศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ที่เตรียมได้
3. เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite ที่มี Mg เป็นโปรโมเตอร์ในสัดส่วนต่างๆ สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

ขอบเขตการวิจัย

1. สังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ H_2 และ CO เป็น 1:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเบดนิ่งผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite และมีโลหะ Mg เป็นโปรโมเตอร์
2. ศึกษาอิทธิพลของโลหะ Mg ที่ใช้ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ ที่สภาวะ ความดัน 4 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และอัตราการไหล 1,500 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยจะศึกษาที่ปริมาณ Mg เท่ากับ 0, 1, 2.5, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
3. ศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์ Mg ที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ ที่สภาวะ ความดัน 3 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และอัตราการไหล 1,500 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยจะศึกษาที่ปริมาณ Mg เท่ากับ 0, 0.25, 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
4. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma (ICP), X-ray powder diffraction (XRD), N_2 -physisorption และ Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite ที่มี Mg เป็นโปรโมเตอร์ในปริมาณที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ตามสภาวะที่ใช้ดำเนินการ
2. สามารถสังเคราะห์ DME ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดได้
3. ได้รับรู้ข้อมูลเบื้องต้นเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรงและใช้พัฒนาต่อยอดสำหรับงานวิจัยในด้านนี้ต่อไป
4. ได้แนวทางในการสังเคราะห์พลังงานทางเลือกใหม่ซึ่งสามารถนำไปสังเคราะห์หรือพัฒนาต่อไปเพื่อผลิตใช้ในประเทศและลดการนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ

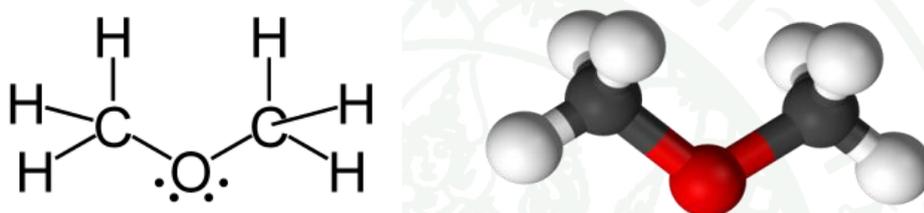
การตรวจเอกสาร

ปัจจุบันแหล่งน้ำมันดิบขนาดใหญ่ยังคงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ในการอำนวยความสะดวกไม่ว่าจะเป็นด้านการขนส่ง อุตสาหกรรมครัวเรือน รวมไปถึงอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ แต่ได้มีการคาดการณ์ว่าน้ำมันซึ่งเป็นพลังงานที่มีค่าน้ำมันสูง จะหมดลงหากโลกยังคงใช้พลังงานในระดับที่เป็นอยู่ พลังงานทดแทนได้ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อช่วยลดปริมาณการใช้พลังงานจากแหล่งน้ำมันดิบ ปัจจุบันแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญประกอบด้วย พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล พลังงานก๊าซชีวภาพ และเชื้อเพลิงสังเคราะห์ในการพัฒนา และผลิตพลังงานดังกล่าวนี้จำเป็นต้องคำนึงถึงต้นทุนการผลิตให้สอดคล้องกับปริมาณการผลิต อีกทั้งวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตต้องสามารถหาได้ง่าย มีใช้อย่างไม่จำกัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ต้องส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุดในขณะที่ให้ประสิทธิภาพเชิงพลังงานที่สูง การค้นคว้าเพื่อพัฒนาพลังงานทางเลือกประเภทพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นอีกทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน เพื่อสังเคราะห์ไฮโดรเจนให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด ควรทำความเข้าใจกับพื้นฐานเกี่ยวกับไฮโดรเจนก่อน เช่น คุณสมบัติเฉพาะของไฮโดรเจนและการนำไปใช้ประโยชน์ ปฏิบัติการสังเคราะห์ ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ รวมไปถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอี (Dimethyl ether, DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) เรียกว่าดีเอ็มอี (DME) หรือชื่ออื่นๆ ยกตัวอย่างเช่น เมทอกซีมีเทน (Methoxymethane) เมทิล อีเทอร์ (Methyl ether) อีเทอร์ไม้ (Wood ether) เป็นสารประกอบออร์แกนิก ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น C_2H_6O หรือ CH_3OCH_3 และมีสูตรโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1 DME เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่เล็กที่สุด ที่อุณหภูมิห้องมีสถานะเป็นก๊าซ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และสามารถทำให้เป็นของเหลว ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -25 องศาเซลเซียส หรือเมื่อถูกอัดภายใต้ความดันประมาณ 6 บรรยากาศ DME ไม่มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนโลหะ และมีความเสถียรภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงหรือความชื้นสูง DME เป็นสารเคมีที่มีความไวไฟสูง ในอดีตถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ ใช้เป็นสารทำความเย็นทดแทนการใช้ฟรอน (Chlorofluorocarbon, CFC) เนื่องจาก DME สามารถติดไฟได้ ทำให้ปัจจุบันมีการนำมาใช้ทดแทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas, LPG) ทั้งในรูปแบบบรรจุใส่ถังก๊าซหรือก๊าซกระป๋อง

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบออร์แกนิกที่ระเหยได้ชนิดอื่นในด้านความปลอดภัย DME เป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษ (Non-toxic) ไม่มีสารก่อเกิดการกลายพันธุ์ (Non-mutagenic) ไม่เป็นสารก่อมะเร็ง (Non-carcinogenic) และเวลาชั่วชีวิตในชั้นโทรโปสเฟียร์ของ DME เป็น 5.1 วัน และมี GWP (Global warming potential) เท่ากับ 1.2 ในเวลา 20 ปี เท่ากับ 0.3 ในเวลา 100 ปี และเท่ากับ 0.1 ในเวลา 500 ปี ซึ่งถือว่าส่งผลกระทบต่อการศึกษาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกน้อย เมื่อเทียบกับคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) มีเทน(CH_4) และไดไนโตรเจนออกไซด์(N_2O) ดังแสดงในตารางที่ 1



ภาพที่ 1 สูตรโครงสร้างของ DME

ที่มา: Oklahoma energy resources board (2010)

ตารางที่ 1 ค่า GWP ของ DME และสารชนิดอื่น

สาร	ค่า GWP ของสาร		
	20 ปี	30 ปี	500 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์, CH_3OCH_3	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์, CO_2	1	1	1
มีเทน, CH_4	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์, N_2O	280	310	170

ที่มา: Semelsberger *et al.* (2006)

2. การนำ DME มาใช้ประโยชน์

เนื่องจาก DME เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม จึงถูกใช้เป็นพลังงานสะอาด และถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลากหลายด้าน เช่น

2.1 ผลิตภัณฑ์กระแสไฟฟ้า (Power generation)

DME เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้า เทียบได้กับก๊าซธรรมชาติ และได้รับการรับรองจากผู้ผลิต เช่น ฮิตาชิ มิตซูบิชิ นำ DME มาเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องกังหันก๊าซ นอกจากนี้ DME ยังเป็นพลังงานทางเลือกที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมขนาดกลาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมที่ยากแก่การขนส่งก๊าซ เช่น อยู่บนเกาะ ในทะเลทราย ซึ่งไกลจากตัวเมือง เป็นต้น เนื่องจาก DME มีต้นทุนในการขนส่งและการเก็บรักษาต่ำ สามารถขนส่ง และเก็บได้ทั้งในถัง และท่อที่อุณหภูมิ 25°C

2.2 สารตัวกลาง (Intermediate)

DME เป็นสารตัวกลางที่สำคัญในการผลิต ไดเมทิลซัลเฟต เมทิลอะซิเตต โอลิฟิน น้ำมันเบนซิน เอทิลีน อะโรเมติกส์ และสารเคมีอื่นๆ (Ge *et al.*, 1998)

2.3 ก๊าซขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ (Aerosol propellant)

DME ถูกใช้ทำก๊าซขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์อย่างกว้างขวาง เช่น ในสเปรย์ฉีดผม สเปรย์พ่นสี ด้วยความสามารถในการทำละลาย และการรวมตัวกับน้ำที่เหนือกว่าสารอื่น

2.4 ทดแทนคลอโร ฟลูออโร คาร์บอน (CFC) และ R-134a (HFC-134a)

DME สามารถใช้ทดแทนสารทำความเย็น CFC และ R-134a (HFC-134a) ซึ่งเป็นตัวทำลายชั้นโอโซนในบรรยากาศ (Xu *et al.*, 1997) DME มีศักยภาพในการทำลายโอโซนเป็นศูนย์ (ODP) และมีศักยภาพในการก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (GWP) ที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับ CFC และ R-134a (HFC-134a)

2.5 เชื้อเพลิงทดแทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas, LPG)

ปัจจุบัน DME ถูกใช้ทดแทน LPG ทั้งการผสมเพียงบางส่วน ในการเผาไหม้โดยตรง หรือการใช้ทดแทน LPG ทั้งหมด LPG เป็นพลังงานที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งตามบ้านเรือน และ โรงงานอุตสาหกรรม ปัจจุบันนี้ความต้องการใช้ LPG กำลังเพิ่มมากขึ้น ในประเทศญี่ปุ่น จีน อินเดีย และเอเชียตะวันออกเฉียงเหนือ ราคาของ LPG จึงถูกคาดการณ์ว่าจะเพิ่มขึ้นตามความต้องการที่มีมากขึ้นในอนาคต DME จึงเป็นคู่แข่งชั้นด้านราคาที่สำคัญของ LPG จากตารางที่ 2 พบว่า DME มีจุดเดือดติดลบน้อยที่สุด และมีค่าใกล้เคียงกับ LPG ซึ่งง่ายต่อการทำให้เป็นของเหลว และการเก็บรักษา นอกจากนี้ DME ยังมีคุณสมบัติคล้ายกับโพรเพนและ บิวเทนที่เป็นองค์ประกอบหลักของ LPG จึงสามารถเก็บและขนย้ายได้ด้วยวิธีเดียวกัน เทคโนโลยีปัจจุบันจึงเริ่มมีการนำ DME มาใช้แทน LPG (Adachi *et al.*, 2000) ซึ่ง DME สามารถใช้ทดแทน LPG ได้ โดยผ่านการปรับปรุงเพียงเล็กน้อย และการทดแทน LPG เป็นหนึ่งในการตลาดของ DME ที่สามารถทำได้ ซึ่งการเผาไหม้ของ DME บริสุทธิ์ที่นำมาใช้แทน LPG ในครัวเรือนได้ถูกทดสอบแล้ว ที่ประเทศญี่ปุ่น และประเทศจีน DME ได้ถูกนำมาผสมกับ LPG เพื่อนำมาใช้เป็นก๊าซหุงต้มในครัวเรือนได้อีกด้วย (Mii *et al.*, 2005)

2.6 ทดแทนน้ำมันดีเซล (Diesel oil)

DME เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกของเครื่องยนต์ดีเซล เครื่องยนต์ก๊าซโซลีน และ ก๊าซเทอร์ไบน์ (Gas turbine) ที่มีความหวังมากที่สุด มีประสิทธิภาพเชิงพลังงานที่สูงเทียบได้กับน้ำมันเชื้อเพลิงแบบดั้งเดิม (น้ำมันดีเซล) และได้รับการยอมรับว่าเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสะอาด เนื่องจากมีค่าการปล่อยก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (Oxides of Nitrogen, NO_x) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon Monoxide, CO) ต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป และไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน (Sulfur, S^{2-}) จึงไม่ก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide, SO_2) DME ประกอบด้วยธาตุออกซิเจน (Oxygen, O^{2-}) ระหว่างคาร์บอน (Carbon, C^4) สองอะตอมทำให้ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน เมื่อติดไฟจะไม่ก่อให้เกิดฝุ่นละออง (Particulate Matter) หรือเขม่า ในทางตรงกันข้าม สำหรับน้ำมันเบา (Light oil) เมื่อเกิดการติดไฟจะไม่สามารถป้องกันการเกิดพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนได้ และจะปล่อยเขม่าออกมามาก ดังนั้นการใช้ DME จะไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และเมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลพบว่าเกิดเสียงรบกวนน้อยกว่าการใช้น้ำมันดีเซลทั่วไป (Ge *et al.*, 1998)

นอกจากนี้ยังพบว่าค่าซีเทน (Cetane) ของ DME มีค่าประมาณ 55 – 60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซล (มีค่าประมาณ 40 – 55) ค่าซีเทนนี้เป็นตัวบ่งบอกถึงคุณภาพในการจุดระเบิดที่แสดงให้เห็นว่า DME สามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ และยังให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า ในขณะที่เชื้อเพลิงสะอาดอื่นๆ เช่น LNG และ LPG มีค่าซีเทนต่ำมาก และไม่สามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้ สำหรับคุณสมบัติทางกายภาพ การเผาไหม้ของ DME และเชื้อเพลิงอื่น ที่เกี่ยวข้องได้แสดงในตารางที่ 2

หากเปรียบเทียบระหว่าง DME กับเมทานอล (Methanol, CH₃OH) ราคาการผลิต DME จากก๊าซธรรมชาติต่ำกว่าราคาการผลิตเมทานอลจากก๊าซธรรมชาติ 20เปอร์เซ็นต์ DME มีคุณสมบัติบางประการที่คล้ายกับสารเฉื่อย ไม่กัดกร่อนโลหะถึงแม้ว่าจะกัดกร่อนยางและเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ (By-products) ไม่ทำให้เกิดมะเร็งและมีความเป็นพิษน้อยกว่าเมทานอล

ตารางที่ 2 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของ DME กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น

คุณสมบัติ	DME	โพรเพน	มีเทน	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	-
จุดเดือด (K) ^b	247.9	231	111.5	337.6	180-370
ปริมาณคาร์บอน(mass%) ^a	52.2	-	-	-	86
Explosion limit ^b	3.4-17	2.1-9.4	5-15	5.5-36	0.6-6.5
ปริมาณไฮโดรเจน(mass%) ^a	13	-	-	-	14
ปริมาณออกซิเจน(mass%) ^a	34.8	-	-	-	0
อัตราส่วนคาร์บอนต่อไฮโดรเจน ^a	0.337	-	-	-	0.516
อุณหภูมิวิกฤต (K) ^a	400	-	-	-	708
ความดันวิกฤต (MPa) ^a	5.37	-	-	-	3.00
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว					
ที่ 293 K (g/cm ³) ^b	0.67	0.49	-	0.79	0.84
แรงตึงผิว ที่ 298 K (N/m) ^a	0.012	-	-	-	0.027
Kinematic viscosity of liquid ^a	cSt	<.1	-	-	3
ความถ่วงจำเพาะ (ในสถานะก๊าซ)					
เมื่อเทียบกับอากาศ) ^b	1.59	1.52	0.55	-	-

ตารางที่ 2 (ต่อ)

คุณสมบัติ	DME	โพรเพน	มีเทน	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
ความดันไอ ที่ 293 K (atm) ^b	6.1	9.3	-	-	-
จุดวาบไฟ (K) ^b	623	777	905	743	-
	Vol%in				
Ignition limits ^a	air	3.4/18.6	-	-	0.6/6.5
ค่าเลขซีเทน ^b	55-60	5	0	5	40-55
ค่าความร้อนสุทธิ (10 ⁶ J/Nm ³) ^b	59.44	91.25	36.0	-	-
ค่าความร้อนสุทธิ (10 ⁶ J/kg) ^b	28.90	46.46	50.23	21.10	41.86

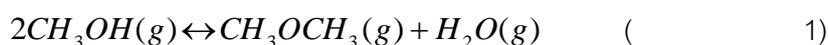
ที่มา: ^aArcoumanis *et al.* (2008), ^bOgawa *et al.* (2003)

3. การสังเคราะห์ DME

การสังเคราะห์ DME สามารถทำได้ 2 วิธี คือ การสังเคราะห์ทางอ้อมผ่านกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล และการสังเคราะห์โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

3.1 การสังเคราะห์ทางอ้อม (Indirect DME synthesis)

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป ซึ่งเมทานอลสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ จากก๊าซสังเคราะห์หรือก๊าซที่มีส่วนผสมของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂) โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออาจผลิตจากมีเทน (CH₄) ที่มีในก๊าซธรรมชาติ (Cheng and Harold, 1994) และเมทานอลที่ผลิตได้จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นหรือการขจัดน้ำออกเกิดเป็น DME และน้ำ แสดงในสมการที่ (1)



เมทานอลเป็นของเหลวใส ไม่มีสี สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ มีฤทธิ์กัดกร่อน และทำลายระบบประสาท หากเข้าสู่ร่างกายจะก่อให้เกิดอันตราย สามารถเป็นเชื้อเพลิง

สะอาด และใช้แทนก๊าซโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่เมทานอลมีค่าซีเทนต่ำ (ประมาณ 5) ซึ่งค่าซีเทนเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ แสดงถึงการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ หากมีค่าสูง แสดงว่าเกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ไม่มีควันดำและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) เมทานอลจึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ แต่ถูกนำมาใช้เพื่อสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น DME ก๊าซโซลีน เป็นต้น (Cheng and Harold, 1994)

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญในการสังเคราะห์ DME จากเมทานอลคือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โอเลฟินจากเมทานอล (Methanol to olefins: MTO) ซึ่งเป็นการขจัดน้ำต่อเนื่องจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล มักจะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง โดยผลิตภัณฑ์ DME ที่เกิดขึ้นในขั้นแรก จะถูกขจัดน้ำแล้ว เปลี่ยนไปเป็นก๊าซโซลีนหรือโอเลฟินส์ โดยเฉพาะเอทิลีน และโพรพิลีน และอาจเกิดการขจัดน้ำต่อเนื่องเกิดเป็น สารประกอบอะโรเมติก และพาราฟินเป็นวัฏจักรแสดงในสมการที่ (2)



ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดหลายชนิด เช่น HZSM-5 H-beta อะลูมินา และ SAPO ถูกใช้ในงานวิจัยเพื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 250-400 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดเหล่านี้ส่วนมากจะให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ และได้มีการค้นพบในหลายงานวิจัยว่าการเกิด DME สัมพันธ์กับความแรงของกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแก่จะมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดโค้ก (Coke) มากขึ้น ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านจึงพยายามทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแก่มีความแรงน้อยลง เช่น การปรับปรุง HZSM-5 ด้วย Sb₂O₃ (Mao et al., 2010)

3.2 การสังเคราะห์โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ (Syngas to DME, STD)

การสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่ถูกคิดค้นขึ้นมา ภายหลัง ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตได้ ก๊าซสังเคราะห์จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของกระบวนการ เนื่องจาก สามารถผลิตได้ง่าย และมีแหล่งวัตถุดิบจำนวนมาก เช่น ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของ

ก๊าซธรรมชาติ นอกจากนี้ยังได้จากการเผาไหม้ขยะพลาสติก ของเหลวชั้นที่เกิดจากน้ำเน่าเสีย (Yisheng *et al.*, 2005) ทำให้ไม่ต้องกังวลเรื่องของการขาดแคลนวัตถุดิบในการผลิต

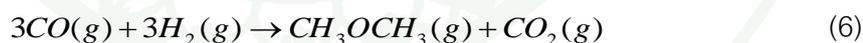
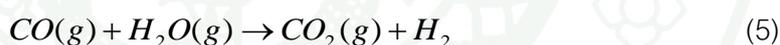
สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ DME นั้นจะเริ่มจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ CO ซึ่งจะเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นเมทานอลดังสมการที่ (3)



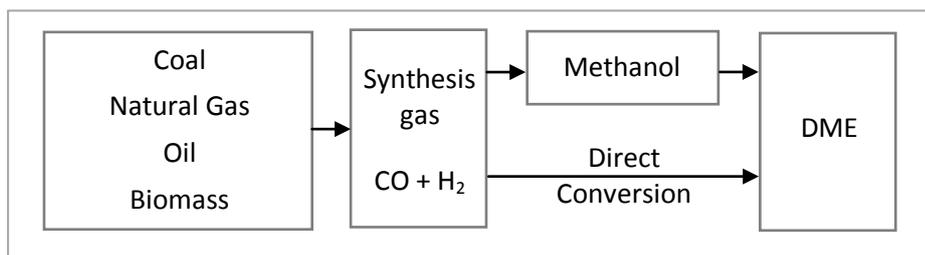
จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็น DME ดังสมการที่ (1) และเมื่อรวมสมการที่ (1) และ (3) จะได้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME ดังสมการที่ (4)



แต่ในการทำปฏิกิริยาอาจมีปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas-shift reaction) เกิดขึ้น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่น้ำในระบบทำปฏิกิริยากับ CO ได้เป็น CO_2 ดังสมการที่ (5) ทำให้ปฏิกิริยารวมของการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์เป็นไปดังสมการที่ (6)



การสังเคราะห์แบบ STD ดีกว่าการสังเคราะห์ทางอ้อม เนื่องจากในกระบวนการแบบ STD เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง (เมทานอลไม่ถึงจุดสมดุล) จึงสามารถผลิต DME ได้มากกว่าการสังเคราะห์ทางอ้อม ดังแสดงในภาพที่ 2 ทำให้มีความได้เปรียบทั้งในเชิงเศรษฐศาสตร์ และเชิงอุณหพลศาสตร์ (Ge *et al.*, 1998) เป็นสาเหตุให้เกิดการคิดค้น และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional (Bi-functional catalysts) สำหรับการสังเคราะห์ DME ในกระบวนการแบบ STD



ภาพที่ 2 เปรียบเทียบระบบของการสังเคราะห์ DME ทางอ้อมกับโดยตรง

ที่มา: Eduardo *et al.* (2005)

4. ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง

การสังเคราะห์ DME โดยตรงจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ซึ่ง DME ได้มาจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความพรุน และมีสภาพเป็นกรด ยกตัวอย่างเช่น แกมมาอลูมินา (γ -Al₂O₃) ซิลิกา-อลูมินา (SiO₂-Al₂O₃) ซีโอไลต์ (Zeolite) เพื่อเร่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



ขณะที่เมทานอลสามารถสังเคราะห์ได้จากก๊าซสังเคราะห์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metallic catalysts) เช่น Cu/Zn, Zn/Al, Zn/Cr, CuZnAl, Cu/Zn/Cr, Cu/Mn/Zn เพื่อเร่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



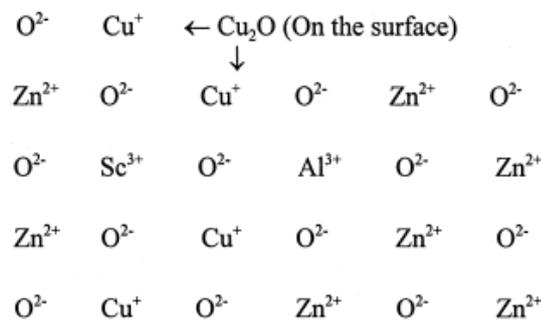
มีงานวิจัยที่เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ DME ขึ้นมามากมาย ไม่ว่าจะเป็นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในส่วนของการสังเคราะห์เมทานอล และในส่วนของการขจัดน้ำออกจากเมทานอล วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และสถานะที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ DME แสดงดังตัวอย่างต่อไปนี้

4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

การกระจายตัวของตำแหน่งที่ว่างไว้ในตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional มีผลโดยตรงต่ออัตราการสังเคราะห์ DME (Li *et al.*, 1996) ซึ่งโลหะ Cu จะถูกใช้เป็นตำแหน่งที่ว่างไว้สำหรับกระบวนการเติมไฮโดรเจนของ CO เพื่อสังเคราะห์เมทานอล จากนั้นได้มีการค้นพบว่า Zn สามารถเป็นโปรโมเตอร์ที่ดีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล เนื่องจากการเติม Zn ทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่างชนิดใหม่ขึ้นนอกเหนือจาก Cu คือตำแหน่งที่อยู่ระหว่างพื้นผิวสัมผัสของ Cu และ Zn (Cu-Zn) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีขึ้นอย่างทวีคูณ หรือเรียกว่าเกิด Synergistic effect นั้นเอง (Fujitani *et al.*, 1997; Choi *et al.*, 2001)

Spencer (1999) ศึกษาบทบาทของ ZnO ที่รวมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาหลักอย่าง Cu ที่มีต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และ WGS พบว่าการเกิดเฟส Zincian, Malachite และ Cu/Zn hydroxyl carbonate มีผลต่อลักษณะผลึก และความเสถียรของคอปเปอร์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้าย นอกจากนี้การกระจายตัวที่เป็นระเบียบของผลึกคอปเปอร์บนเฟสของ ZnO ยังทำให้ช่วงชีวิตของตัวเร่งปฏิกิริยายาวนานขึ้นอีกด้วย ในกระบวนการ WGS ZnO ทำหน้าที่ดูดซับซัลเฟอร์ซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนในการสังเคราะห์เมทานอล ZnO จะทำหน้าที่จำกัดตำแหน่งที่เป็นกรดบนเฟสของอลูมินา ซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME ZnO จะไม่เกิดการรีดักชันไปเป็นโลหะ Zn แต่จะเกิดการรีดักชันไปเป็น Cu-Zn alloy ผู้วิจัยได้เสนอบทบาทของ ZnO ไว้ดังนี้ ไฮโดรเจนจะดูดซับลงบนเฟสของคอปเปอร์ในขั้นแรก แล้วไฮโดรเจนจะแตกจากกันบนตำแหน่งของ ZnO จากนั้นจะไหลไปที่คอปเปอร์อีกครั้ง

Chen *et al.* (1999) เติมโลหะหมู่ 3 เช่น Al^{3+} , Sc^{3+} และ Cr^{3+} เพื่อเป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ Cu-ZnO เพื่อปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม จากผลการทดลองพบว่าการเติมโลหะหมู่ 3 ใน ZnO จะช่วยให้เกิดดีเฟกต์ของ Monovalent cationic ซึ่งปกคลุมไปทั่วพื้นผิว และช่วยทำให้ Cu^+ มีความเสถียร ในระหว่างการรีดักชัน และการทำปฏิกิริยา แสดงแผนภาพดังภาพที่ 3 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่างไว้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลสูงขึ้น และยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพช้าลงด้วย

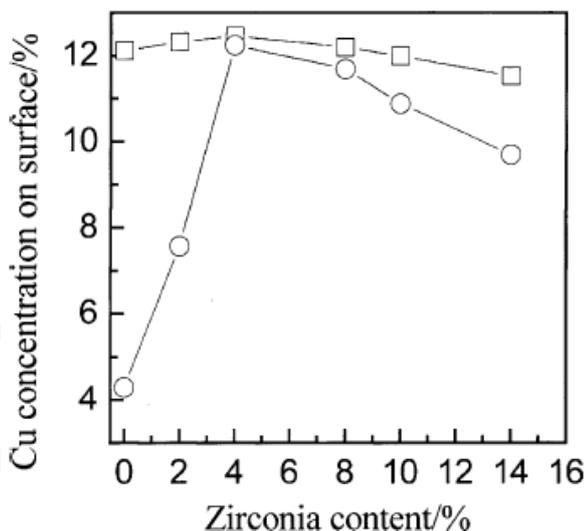


ภาพที่ 3 แผนภาพดีเฟกต์ของ Monovalent cationic บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: Chen *et al.*, 1999

Qi *et al.* (2001) พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาระบบใหม่ Cu-MnO_x/ γ -Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีการฝังตัวแบบธรรมดา ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ที่ความดันต่ำ มีค่าการแปลงผันของ CO สูง และค่าการเลือกเกิดเป็น DME สูง และพบว่าความว่องไวของการสังเคราะห์ DME จากก๊าซสังเคราะห์ เพิ่มขึ้นอย่างไม่เป็นเส้นตรงเมื่อพื้นที่ผิวของโลหะ Cu เพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเกิดการฉีกกำลังระหว่างคอปเปอร์ และแมงกานีสออกไซด์ทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO สูง

Sun *et al.* (2003) ศึกษาการใช้ ZrO₂ ในปริมาณที่เหมาะสมเป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 เพื่อสังเคราะห์ DME จาก CO, CO₂ และ H₂ พบว่า ZrO₂ ในแลตทิซ CuO ช่วยปรับปรุงให้เกิดการฟอรัมของ Cu⁺ เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการรีดักชัน แสดงดังภาพที่ 4 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์ DME และช่วยปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเพิ่มอัตราส่วนของ Cu ต่อ Zn นอกจากนี้พบว่า ZrO₂ ทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และอยู่ชิดกันมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิด Synergistic effect ทำให้การแปลงผันของ CO ไปเป็น DME เกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ และผู้วิจัยสรุปว่า Cu⁺/Cu⁰/Zn^{(2-δ)+}/Zn²⁺/ZrO₂/HZSM-5 เป็นสภาวะที่ว่องไวสำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง



ภาพที่ 4 อิทธิพลของปริมาณ ZrO_2 ที่มีต่อความเข้มข้นของ Cu ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
 □ หลังจากผ่านการแคลไซน์ ○ หลังจากผ่านกระบวนการรีดักชัน

ที่มา: Sun *et al.*, 2003

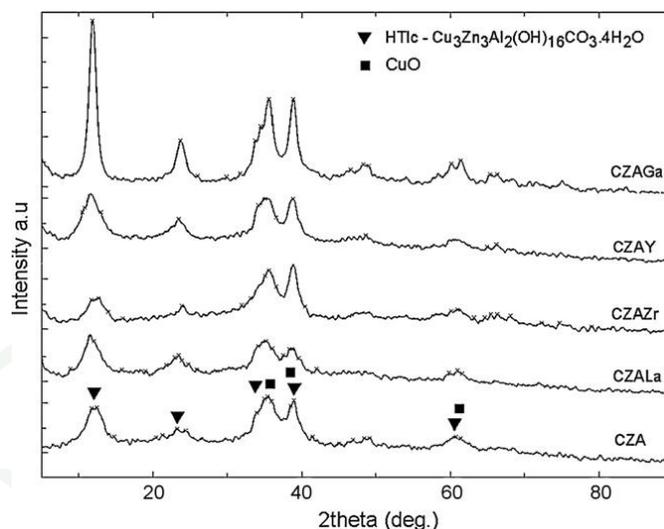
Tan *et al.* (2005) ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ด้วยแมงกานีส (Manganese, Mn) ซึ่งเตรียมด้วย 2 วิธีที่แตกต่างกัน คือ วิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีการฝังตัว แล้วผสมกับ $\gamma-Al_2O_3$ ด้วยวิธีทางกายภาพ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ จากผลการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAlMn ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีรีดิวซ์ได้ ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด หรือ ง่ายกว่า สามารถสรุปได้ว่าอนุภาค คอปเปอร์แพร่กระจายได้ดีกว่า ยิ่งไปกว่านั้นยังทำให้ค่าการเกิด DME ดีกว่า เนื่องจาก Cu และ Zn ของการเตรียมด้วยวิธีนี้จะอยู่ในรูปของ Eutectic CuO-ZnO ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าอัตราส่วนของ Cu : Zn : Al : Mn มีผลต่อการเลือกเกิด DME ด้วย

Fei *et al.* (2006a) ศึกษาปริมาณของ Cu ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn/HY ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ DME ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล คือ Cu-Mn-Zn เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ในกระบวนการขจัดน้ำออกจากเมทานอล คือ Zeolite-Y ซึ่งอัตราส่วนที่เหมาะสมของ Cu/(Cu + Mn

+ Zn) ที่สุดอยู่ที่ 0.6 และพบว่าปริมาณของ CuO ที่มีอยู่เกินพอในสารประกอบช่วยให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ง่ายขึ้น และยังช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ

Wang *et al.* (2009) ทำการศึกษาการสังเคราะห์ DME ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 โดยทำการเปลี่ยนแปลงโมลของ Ti และ Zr ซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากนั้นทำปฏิกิริยาในเบดนิ่ง (Fixed bed-type reactor) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกกะปาสคาล จากผลการทดลองพบว่า CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 ให้ค่าการแปลงผันของ CO₂ และค่าการเกิด DME สูงกว่า CuO-TiO₂/HZSM-5 และ CuO-ZrO₂/HZSM-5

Venugopal *et al.* (2009) พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ DME โดยใช้โปรโมเตอร์ที่เป็นโลหะหมู่ 4 ในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล Cu-Zn-Al-M (Ga, La, Y, Zr) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม แล้วใช้ γ -Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำ ผลจากการทดลองพบโครงสร้าง Hydrotalcite ในทุกตัวอย่าง แสดงดังภาพที่ 5 จากการวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS พบว่าการเติมโลหะเหล่านี้ส่งผลให้อัตราส่วนของ Cu ต่อ Zn เปลี่ยนแปลง ซึ่ง Yttrium ทำให้ Cu ปกคลุมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (Cu/Zn สูงสุด) เนื่องจากโปรโมเตอร์ Yttrium เข้าไปช่วยยับยั้งการเติบโตของผลึกคอปเปอร์ อาจสังเกตได้จากพื้นที่ผิว BET ที่สูงที่สุด และพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์ที่สูงสุดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂O ไตเตรชัน ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al-Y/ γ -Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ในช่วงอุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส



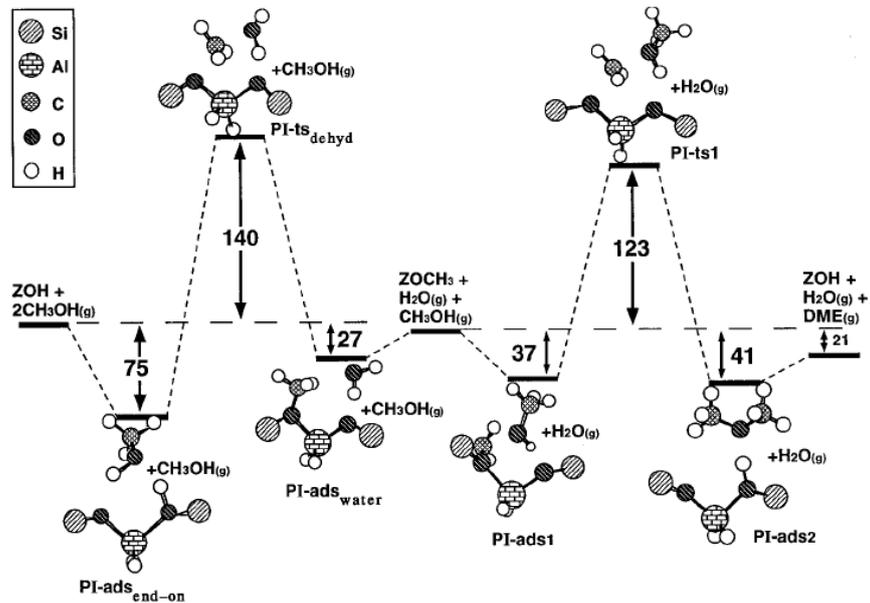
ภาพที่ 5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านกระบวนการทำให้แห้งจากเตาอบ

ที่มา: Venugopal *et al.*, 2009

5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเมทานอล

มีงานวิจัยที่ถูกเผยแพร่ออกมา อย่างมากมายที่พบว่า ซีโอไลต์ที่เป็นกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการ ขจัดน้ำออกจากเมทานอลเป็น DME และของผสมระหว่างเมทานอล กับ DME จะถูกเปลี่ยนไปเป็น โอลิฟินส์ (Olefins), อะลิฟาติก (Aliphatic) และอโรมาติก (Aromatic) ไม่เกิน C_{10} ซึ่งกลไกในการดูดซับเมทานอลบนซีโอไลต์ และการขจัดน้ำ ออกจากเมทานอลยังคงไม่ชัดเจนเท่าที่ควร มีหลายกลไกที่ถูกนำเสนอ เช่น Blaszkowski and Santen (1996) เสนอว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME เกิดขึ้นผ่านสองเส้นทาง โดยเส้นทางแรกประกอบด้วย สองขั้นตอน และเส้นทางที่สองจะเกี่ยวข้องกับการดูดซับแล้วทำปฏิกิริยากันอย่างต่อเนื่องระหว่างเมทานอลสองโมเลกุลในขั้นตอนเดียว

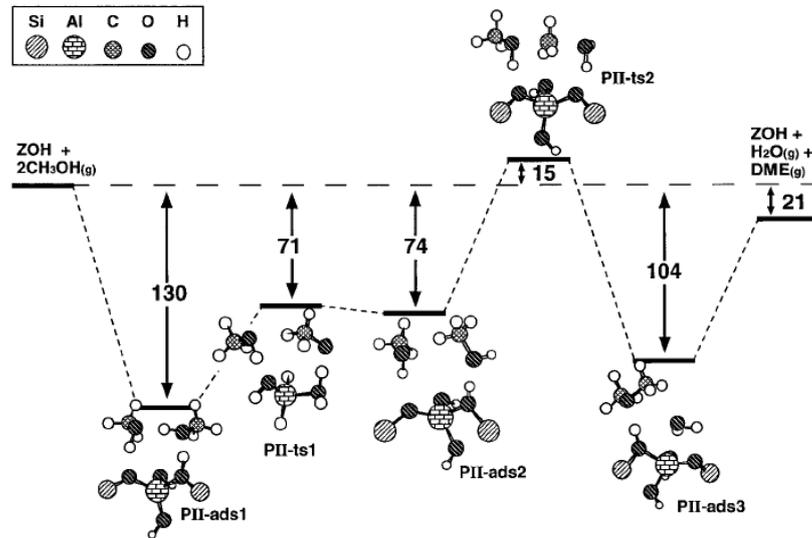
สำหรับเส้นทางแรกแสดงดังภาพที่ 6 ในขั้นแรกโมเลกุลเมทานอลจะดูดซับลงบนตำแหน่งที่เป็นกรดบนซีโอไลต์ แล้วถูกขจัดน้ำออกโดยทิ้งหมู่เมทิลไว้ ทำให้มีไฮออนเมทอกซิเนียม ($CH_3OH_2^+$) เป็นสารมัธยันต์ในกระบวนการขจัดน้ำ จากนั้นพื้นผิวเมทอกซี (PI-ads1) จะทำปฏิกิริยากับเมทานอลตัวที่สอง ขึ้นกำหนดอัตราสำหรับการ เกิด DME ในเส้นทางแรกนี้ จึงเป็นขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอลโมเลกุลแรกโดยมีค่าพลังงานเท่ากับ +215 kJ/mol



ภาพที่ 6 แผนภาพพลังงานการเกิดปฏิกิริยาเพื่อสร้าง DME ผ่านพื้นผิวมีธันด์เมทอกซี (kJ/mol)

ที่มา: Blaszowski and Santen (1996)

สำหรับเส้นทางที่สองแสดงดังภาพที่ 7 เมทานอลสองโมเลกุล จะดูดซับที่ตำแหน่งที่เป็นกรด/เบส บนซีโอไลต์ (PII-ads1) จากนั้นหมู่เมทิลของโมเลกุลเมทานอลด้านขวาจะหมุนจนอยู่ในตำแหน่งที่อิสระพอจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของเมทานอลโมเลกุลซ้าย (PII-ads2) น้ำและ DME จะสามารถเกิดได้โดยตรงผ่าน Transition state (PII-ts2) ซึ่งโปรตรอนของซีโอไลต์จะถ่ายโอนไปยังโมเลกุลเมทานอลด้านขวาเพื่อฟอร์มโมเลกุลน้ำ การยืดหดของพันธะ C-O และหมู่เมทิลจะอยู่ใกล้กับโมเลกุลเมทานอลด้านซ้ายมากขึ้น โปรตรอนของเมทานอลตัวที่สองจะย้ายกลับไปทีซีโอไลต์สร้างตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid site) ขึ้นมาใหม่อีกครั้ง และเกิด DME อย่างต่อเนื่อง เมื่อพิจารณา Activation barrier ที่ได้จากกลไกที่สองคือ 70 kJ/mol ซึ่งต่ำกว่าขั้นกำหนดอัตราที่ได้จากกลไกในเส้นทางแรก (+215 kJ/mol) ดังนั้น กลไกที่สองจะมีโอกาสเกิดได้มากกว่ากลไกที่หนึ่ง



ภาพที่ 7 แผนภาพพลังงานการสำหรับการขจัดน้ำจากเมทานอลไปเป็น DME (kJ/mol)

ที่มา: Blaszkowski and Santen (1996)

ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอลจะเกี่ยวข้องกับสภาพความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของกรดสูง ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME จาก Syngas จะถูกควบคุมด้วยขั้นการสังเคราะห์เมทานอล ส่งผลให้ไม่สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรดกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามงานวิจัยส่วนใหญ่จะพบว่า กรดที่มีความแรงอ่อนหรือปานกลางจะมีความสามารถในการเลือกเกิดเป็น DME ส่วนด้านของกรดที่มีความแรงมาก จะเกิดการขจัดน้ำต่อเนื่องเป็นโพลีเมอร์ และอาจเกิด Coke บนตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ (2) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ และทำให้ค่าการเลือกเกิดของ DME ลดลง (Bae *et al.*, 2009, Mao *et al.*, 2010) การปรับปรุงสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมต่อการสังเคราะห์ DME จึงมีความสำคัญอย่างมาก

Jin *et al.* (2007) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite-Y โดยปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ด้วยการเติมโลหะ ในกลุ่มแลนทาไนด์ ได้แก่ La- Ce- Pr- และ Nd พบว่าทำให้ Zeolite-Y มีสภาพความเป็นกรดลดลง ส่งผลให้มีความเสถียรสูงขึ้น และผลจากการปรับปรุงจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn/La-Y และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn/Ce-Y มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สูงกว่า และค่าการแปลงผันของ CO มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ Cu-Mn-

Zn/Zeolite-Y โดยตารางที่ 3 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn ที่มีการปรับปรุง Zeolite-Y ด้วยโลหะต่างๆ

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite-Y ที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะชนิดต่างๆ

Dehydration components	CO Conversion (mol %)	Selectivity (mol %)			
		DME	CH ₃ OH	HCS	CO ₂
HY	66.6	67.0	1.6	0.1	31.3
La-Y	76.7	66.6	2.1	0.8	30.6
Ce-Y	77.1	66.7	2.1	0.2	31.0
Pr-Y	55.0	64.8	2.3	1.8	31.2
Nd-Y	64.5	66.5	1.9	0.3	31.4
Sm-Y	56.7	64.1	3.4	2.3	30.3
Eu-Y	67.7	63.6	4.3	0.8	31.4

ที่มา : Jin *et al.* (2007)

นอกจากนี้โลหะทรานซิชัน Fe- Co- Ni- Cr- และ Zr- ก็ได้ถูกนำมาใช้เพื่อ ปรับปรุง Zeolite-Y โดย Fei *et al.* (2006b) ซึ่งจะให้คุณสมบัติในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite-Y ทั้งด้านความว่องไว และความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล โดยเมื่อทดสอบสภาพความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH₃-TPD โลหะ Fe- Co- และ Cr- จะให้พื้นที่ได้ฟีดที่ตำแหน่งของกรดที่มีความแรงสูงมากขึ้น ซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะทำให้เกิดการขจัดน้ำต่อเนื่องจาก DME เป็นไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆ ส่ง ผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ไวก้นกว่าเดิม สำหรับการทดลองนี้พบว่าถ้าทำการปรับปรุง Zeolite-Y ด้วยสาร Zr- จะมีความเหมาะสมมากที่สุด โดยในตารางที่ 4 แสดงถึงค่าการแปลงผันของ CO และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite-Y ที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะ Fe- Co- Ni- Cr- และ Zr-

ตารางที่ 4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุง Zeolite-Y ด้วยโลหะชนิดต่างๆ

Support	CO Conversion (mol %)	Selectivity (mol %)			
		DME	CH ₃ OH	HCs	CO ₂
HY	66.6	67.0	1.6	0.1	31.3
Fe-HY	22.6	65.2	2.9	0.8	31.2
Co-HY	8.7	37.5	2.3	17.3	42.9
Ni-HY	7.5	13.3	1.1	30.1	55.5
Cr-HY	70.9	66.7	1.7	1.3	30.3
Zr-HY	71.4	67.5	2.3	1.7	28.5

ที่มา: Fei *et al.* (2006b)

Ramos *et al.* (2005) พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นการขจัดน้ำออก จากเมทานอล (Alumina, HZSM-5, Tungsten-zirconia และ Sulfated-zirconia) สำหรับ กระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ที่ขึ้นอยู่กับ ความแรงของกรด และจำนวน ตำแหน่งวงแหวนของการเกิดปฏิกิริยาที่มีสภาพเป็นกรด เช่นเดียวกับ Kang *et al.* (2008) ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/Zr-Modified Zeolite (Ferrierite, ZSM-5 และ Y) เตรียมด้วยวิธี ตกตะกอนร่วม (Coprecipitating method) จากผลการศึกษาค้นคว้าจะพบว่า Ferrierite มีความเสถียร ในการเกิดปฏิกิริยา และมีค่าการเลือกเกิด เป็น DME ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซี โอลิท์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจาก มีพื้นผิวที่มีความแรง ของกรด พอเหมาะ สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ออกจากเมทานอล จากนั้น Bae *et al.* (2009) ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Zr ในตัวเร่ง ปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified Ferrierite พบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ Zr ในขณะที่ค่าความเป็นกรดที่น้อย จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดี นอกจากนี้ค่า ความสามารถในการรีดักชันของ CuO และพื้นที่ผิวของโลหะ Cu ยิ่งมากที่สุดที่ ปริมาณ Zr เท่ากัน และให้ค่าการแปลงผันของ CO และค่าการเลือกเกิด DME สูงสุดด้วย

Mao *et al.* (2010) ศึกษาการสังเคราะห์ DME โดยตรง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ และ HZSM-5 zeolite ซึ่งปรับปรุงด้วย Antimony oxide ซึ่งเตรียมด้วย Solid state reaction ที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่าการปรับปรุง HZSM-5 ด้วยปริมาณ Antimony oxide ที่

เหมาะสม เป็นการลดการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอน และคาร์บอนไดออกไซด์ จาก 9.3% และ 32.4% เป็น 1% และ 28% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิด DME จึงเพิ่มขึ้นจาก 55% เป็น 69% ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของ ปริมาณกรดแก่ของ HZSM-5 zeolite หลังจาก ปรับปรุงด้วย Antimony oxide นอกจากนี้ยังได้ศึกษาตัวแปรในการดำเนินการที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และ Space velocity สูง จะส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของ DME และคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ จึงควรทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่เกิน 280 องศาเซลเซียส และ Space velocity ไม่เกิน $3,000 \text{ mL}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cat}$

Qing-li *et al.* (2008) ปรับปรุง HZSM-5 ด้วยแคลเซียมออกไซด์ จากการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีการปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ ด้วย XRD แสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวของแคลเซียมออกไซด์บน HZSM-5 อย่างมาก และไม่มีสารประกอบใหม่ที่เกิดขึ้น เมื่อวิเคราะห์ด้วย Pyridine-IR พบว่าปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ ไม่เพียงแต่เปลี่ยนชนิด และปริมาณของกรดเท่านั้นแต่ยังเปลี่ยนแปลงพื้นผิวกรด Brønsted ไปเป็น กรด Lewis นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1% พีคที่ 240 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นพีคของกรดอ่อนเลื่อนไปที่ 260 องศาเซลเซียส และพีคที่ 460 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นตำแหน่งของกรดแก่จะเลื่อนไปที่ 440 องศาเซลเซียส และพื้นที่ใต้กราฟลดลง แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงช่วยลดความแรงของกรด และเมื่อเพิ่มปริมาณ CaO ขึ้นอีก พีคทั้งสองจะเข้าใกล้กันมากขึ้นจนซ้อนทับกัน และพื้นที่ใต้กราฟก็ลดลงด้วย ซึ่งให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณ CaO จะทำให้ตำแหน่งของกรดอ่อนเพิ่มขึ้น และความเป็นกรดโดยรวมลดลง

Garcia-Trenco and Martinez (2012) ศึกษาผลของสภาพกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ โดยแลกเปลี่ยนไอออน H^+ ในซีโอไลต์ กับ Na^+ , Co^+ เพื่อปรับเปลี่ยนสภาพกรดบนซีโอไลต์ ทั้งตำแหน่ง และความแรงของกรด Brønsted และกรด Lewis ผลจากการศึกษาพบว่าทั้งกรด Brønsted และ กรด Lewis ที่มีความแรงสูงเป็นตำแหน่งที่ว่องไวสำหรับการขจัดน้ำออกจากเมทานอล และพบว่าความเป็นกรดของซีโอไลต์ยังขึ้นกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ด้วย เมื่อกระบวนการสังเคราะห์ DME ถูกควบคุมอัตราด้วยขั้นการสังเคราะห์เมทานอล (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ด้วยอัตราส่วน CZA:ซีโอไลต์ เป็น 2:1) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วน ที่ผ่านการคัดขนาดก่อนที่จะนำมารวมกันไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาตลอดช่วงดำเนินการ 50 ชั่วโมง ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ที่เตรียมด้วยการบดผสมกันระหว่างตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแต่ละส่วน ก่อนที่จะตัดขนาด ซึ่งทำให้อันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองด้อยลงในระหว่างการบด ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรน้อยลง ซึ่งผู้วิจัยได้เสนอว่าข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นระหว่างการบดเกี่ยวข้องกับคุณสมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์

5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

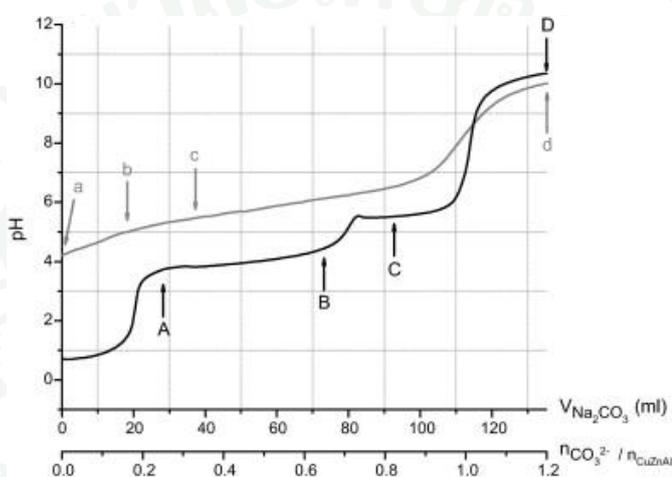
Ge *et al.*, 1998 ศึกษาอิทธิพลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยา การขจัดน้ำออกจากเมทานอล ที่มีต่อความว่องไว และโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ และ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HSY}$ ที่เตรียมด้วยวิธี Coprecipitating sedimentation มีความว่องไวสูงสุด เมื่อทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง แบบช่องจุลภาค ภายใต้สภาวะความดัน 4 เมกกะปาสคาล GHSV 1,500 ต่อชั่วโมง และได้เสนอหลักการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย

- (1) ตำแหน่งว่องไวทั้งสองตำแหน่งควรจะอยู่ชิดกัน และเกิด Synergistic effect
- (2) ตำแหน่งว่องไวทั้งสองต้องไม่บดบังซึ่งกันและกัน
- (3) แต่ละองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องไม่ทำปฏิกิริยากัน เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดสารประกอบใหม่ที่ไม่มีความว่องไว

Zhang *et al.*, 2010 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระบบใหม่โดยใช้ Carbon nanotube (CNT) เป็นตัวปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al/Zr ที่ใช้ในกระบวนการเติมไฮโดรเจนของ CO/CO_2 เพื่อสังเคราะห์เมทานอล และนำมาผสมกับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หรือ HZSM-5 เพื่อสังเคราะห์ DME จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี CNT เป็นโปรโมเตอร์ ทำให้การกระจายตัวของ CuZn ดีขึ้น และเนื่องจาก CNT มีความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจน และโอนถ่ายไฮโดรเจนจากตำแหน่งของ Cu ไปยังตำแหน่งที่เป็นผิวสัมผัสของ Cu กับ Zn จึงส่งเสริมให้ร้อยละผลได้ของเมทานอลเพิ่มขึ้น 7 ถึง 8 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มี CNT นอกจากนี้ CNT ยังมีค่าการนำความร้อนสูง ความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาจึงถูกขจัดออกได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากขึ้นอีกด้วย

Behrens *et al.*, 2011 ศึกษาเกี่ยวกับวิธีการตกตะกอนของ Cu, Zn, Al ซึ่งเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลที่ใช้ในอุตสาหกรรมทั่วไป พบว่าแต่ละ

องค์ประกอบจะตกตะกอนที่ pH ต่างกัน โดย Cu^{2+} จะตกตะกอนที่ pH 3 Zn^{2+} และ Al^{3+} ตกตะกอนที่ pH ประมาณ 5 ดังแสดงในภาพที่ 8 ด้วยเหตุนี้ทำให้การตกตะกอนด้วยวิธีค่อยๆเพิ่ม pH มีการกระจายตัวของโลหะไม่สม่ำเสมอ จึงต้องการเทคนิคการควบคุม pH ด้วยหยดขนาดไมโคร พบว่าตะกอนที่ได้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่อยู่ในรูปของ zincian malachite และ hydrotalcite ซึ่งทำให้ตะกอนมีการกระจายตัวของโลหะดี ส่งผลให้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง



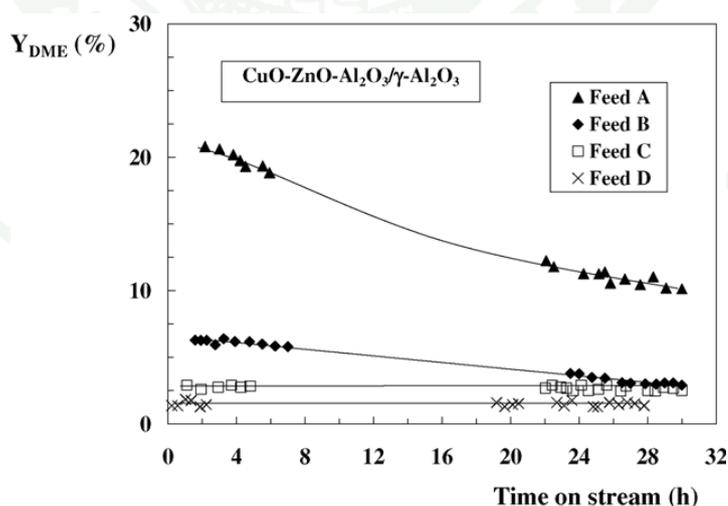
ภาพที่ 8 กราฟไตเตรชันของ Cu, Zn, Al ที่เป็นสารละลายในเตรท (สีดำ) และฟอร์มเมท (สีเขียว)

ที่มา : Behrens *et al.*, 2011

นอกจากค่า pH แล้ว อุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนถูกทดสอบสำหรับสารละลายในเตรทของ Cu, Zn พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิเกิน 50 องศาเซลเซียส ทำให้ pH ที่ใช้ในการตกตะกอน Zn^{2+} เลื่อนต่ำลง ดังนั้นที่ pH เดียวกัน ในสารละลายอุ่น การตกตะกอนเกิดขึ้นสมบูรณ์ในสภาวะที่เป็นกรด ในขณะที่สารละลายที่อุณหภูมิต่ำจะมี Zn^{2+} บางตัวที่ยังคงละลายอยู่ในสารละลาย ดังนั้นทั้ง pH และอุณหภูมิควรจะสูงพอที่ให้ Zn ตกตะกอนสมบูรณ์ และไม่สูงเกินไปเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด CuO

5.4 การเสื่อมสภาพและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

Aguayo *et al.*, 2005 ศึกษาเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพ และการนำกลับมาใช้ใหม่ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจาก H_2+CO และ H_2+CO_2 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-ZnO-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ และ $CuO-ZnO-Al_2O_3/NaHZSM-5$ ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบในช่วง 30 ชั่วโมง จากการทดลอง พบว่าการป้อนน้ำเข้าไปในสายป้อนเข้า ส่งผลให้ลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากได้ ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัว แต่อย่างไรก็ตามน้ำที่ป้อนเข้าไปทำให้ความว่องไวของ $\gamma-Al_2O_3$ ลดลง ด้วย เนื่องจากน้ำมีความสามารถในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสูง ทำให้สูญเสีย ตำแหน่งว่องไวไป ดังแสดงในภาพที่ 9 สำหรับกระบวนการทางอุตสาหกรรม การศึกษาการนำ ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เป็นเรื่องสำคัญ ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะถูกนำไปใช้งาน ในสภาวะที่ก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ และทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่โดย กระบวนการเผาไหม้ไค้ก ด้วยก๊าซผสมระหว่างอากาศกับฮีเลียม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ถูก ควบคุม เพื่อป้องกันการหลอมรวมกันของ CuO พบว่า $CuO-ZnO-Al_2O_3/NaHZSM-5$ มีความ เสถียร และทนทานต่อน้ำมากกว่า $CuO-ZnO-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ และมีความสามารถในการนำ กลับมาใช้ใหม่ถึง 10 ครั้งของการทดสอบ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-ZnO-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ ให้ ผลได้ของ DME ลดลงครึ่งหนึ่งในการใช้ครั้งถัดไป



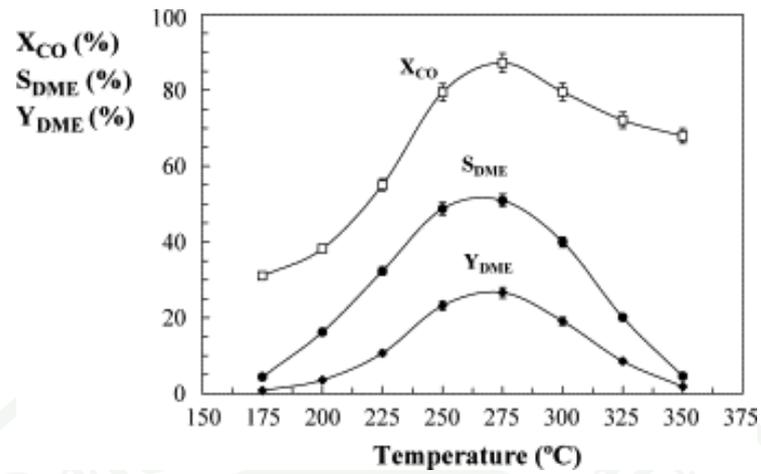
ภาพที่ 9 ร้อยละผลได้ของ DME ตลอดช่วงดำเนินการ 30 ชั่วโมง

ที่มา : Aguayo *et al.* (2005)

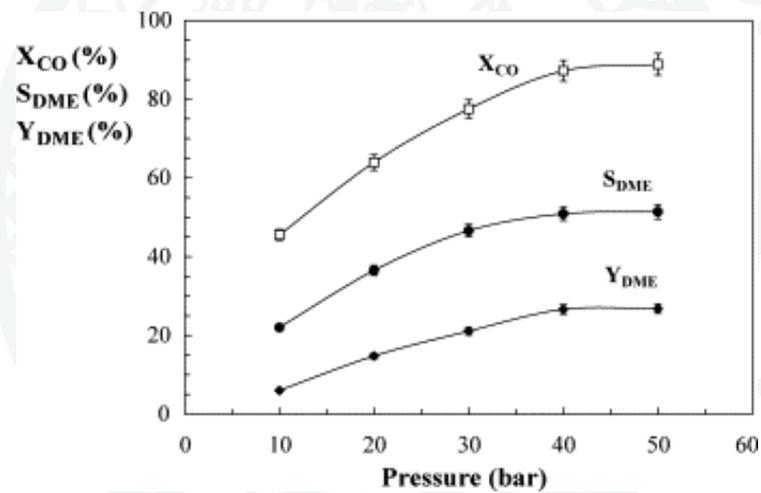
6. สภาวะในการทำปฏิกิริยา

จากหลายงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ DME นั้นมีมากมาย ซึ่งสภาวะในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลอย่างมากต่อพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา

Ereña et al. (2005) ได้เสนอผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับอิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยา ทั้งอุณหภูมิ, ความดัน และ Space time ที่มีต่อค่าการแปลงผันของ CO และ CO₂ และที่มีต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจาก ก๊าซ H₂, CO และ CO₂ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 พบว่าอุณหภูมิมีความสำคัญต่อค่าการแปลงผัน และค่าการเลือกเกิดของ DME ดังแสดงในภาพที่ 10(ก) ที่อุณหภูมิต่ำค่าการแปลงผันของ CO จะต่ำมาก เนื่องจาก CO และ CO₂ ที่เป็นสารตั้งต้นแข่งขันกันดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และค่าการแปลงผันลดลงหลังจากอุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เนื่องจากข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาคายความร้อน และการหลอมรวมกันของโลหะ Cu ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว จากรูปที่ 10(ข) จะเห็นว่า เมื่อเพิ่มความดันจาก 10 เป็น 50 บาร์ ค่าการแปลงผันของ CO เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเป็นขั้นกำหนดอัตราของกระบวนการนี้ และจากสมการที่ (1) การเพิ่มความดันจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้ามากขึ้น นอกจากนี้ค่าการแปลงผันของ CO และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่ม Space time และค่อยๆเข้าสู่สภาวะคงที่ เนื่องจากจากที่ Space time ต่ำ ปฏิกิริยา WGS จะเกิดได้ดีกว่า และที่ Space time สูงจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอลได้ดีกว่าอาจสังเกตได้จากค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ DME ที่เพิ่มขึ้นในรูปที่ 10(ค)



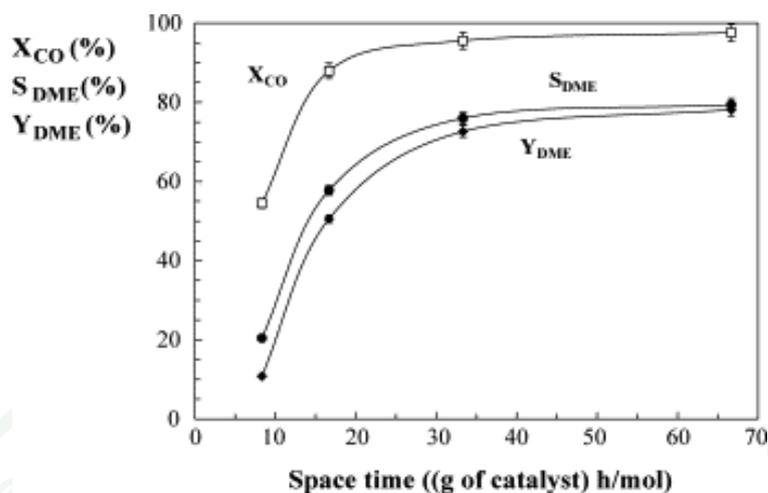
(ก)



(ข)

ภาพที่ 10 อิทธิพลของตัวแปรในการดำเนินการที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ DME:

(ก) อุณหภูมิ (ข) ความดัน และ (ค) Space time

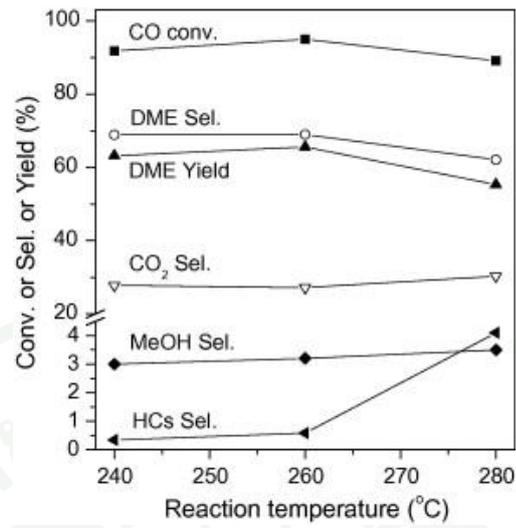


(ค)

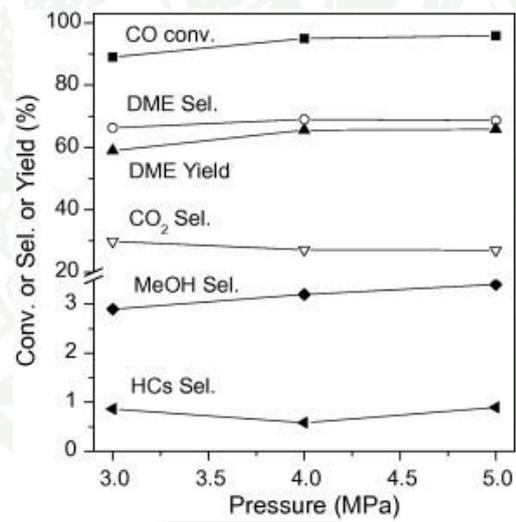
ภาพที่ 10 (ต่อ)

ที่มา : Ereña *et al.* (2005)

Mao *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษามวลของ อุณหภูมิ ความดัน และ Space velocity ในการดำเนินการที่มีต่อค่าการแปลงผันของ CO ค่าการเลือกเกิด และผลผลิตของ DME ในการสังเคราะห์แบบ STD โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ค่าการแปลงผันของ CO จะเพิ่มขึ้น และสูงสุดที่ 260 องศาเซลเซียส เนื่องจากปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยจลนศาสตร์ แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน การใช้อุณหภูมิสูงเกินข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์จะส่งผลให้ค่าการแปลงผัน ลดลง ดังแสดงในภาพที่ 11(ก) และเมื่อเพิ่มความดันจาก 3 เมกกะปาสคาล เป็น 4 เมกกะปาสคาล เห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าการแปลงผันของ CO และค่าการเลือกเกิดของ DME เพิ่มขึ้น และหลังจากเพิ่มความดันขึ้นเป็น 5 เมกกะปาสคาล พบว่าผลที่ได้ค่อนข้างคงที่ ดังแสดงในภาพที่ 11(ข) ในส่วนของ Space velocity พบว่าค่าการแปลงผันของ CO ลดลง เมื่อเพิ่ม Space velocity จาก 3,000 เป็น 5,000 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เนื่องจากมีเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย ค่าการเลือกเกิดของเมทานอล และ CO₂ เพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา WGS เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วจึงเกิดขึ้นได้ง่ายที่ Space velocity มาก ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของ DME ลดลง เมื่อเพิ่ม space velocity ดังแสดงในภาพที่ 11(ค)



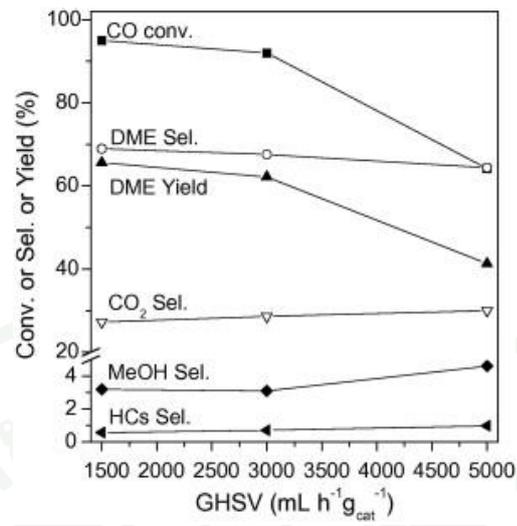
(ก)



(ข)

ภาพที่ 11 อิทธิพลของตัวแปรในการดำเนินการที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ DME:

(ก) อุณหภูมิ (ข) ความดัน และ (ค) space velocity



(ค)

ภาพที่ 11 (ต่อ)

ที่มา : Mao *et al.* (2010)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์

- 1.1 เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียด 3 ตำแหน่ง: ผลิตโดยบริษัท Gottingen รุ่น Sartorius BL 210s, Germany
- 1.2 ตู้ดูดความชื้น: ผลิตโดยบริษัท Bossmen รุ่น DBK series
- 1.3 ตู้อบไฟฟ้า (Oven) : ผลิตโดยบริษัท Memmert รุ่น 100-800
- 1.4 ชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ (Suction flask and vacuum pump)
- 1.5 เครื่องคัดขนาด 20 และ 40 mesh
- 1.6 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace)
- 1.7 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซรวม
- 1.8 ปฏิกรณ์แบบท่อเบดนิ่ง (Tubular Fixed-bed Reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก และ ภายในเท่ากับ 0.375(3/8) และ 0.276 นิ้ว ตามลำดับ ความยาวเบด 1 เซนติเมตร
- 1.9 ชามกระเบื้อง (Crucible)
- 1.10 แถบให้ความร้อน (Heating tape)
- 1.11 บิวเวต
- 1.12 ปีกเกอร์
- 1.12 เครื่องวัดพีเอช
- 1.13 ซ็อนดักสาร
- 1.14 แท่งแก้วคนสาร
- 1.15 กระจกกรอง
- 1.16 กระจกนาฬิกา
- 1.17 โกร่งบดสาร (Mortar)
- 1.18 คีมคีบ
- 1.19 ลูกโป่ง
- 1.20 กรวยกรอง
- 1.21 เครื่องกวนสารพร้อมเตาความร้อน (Hotplate stirrer)

2. สารเคมี

- 2.1 Sodium Carbonate (Na_2CO_3): ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 99%
- 2.2 Copper(II)Nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$): ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 99%
- 2.3 Zinc Nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 98%
- 2.4 Zeolite (Ferrierite): ผลิตโดยบริษัท Zeolyst International ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$)
- 2.5 Magnesium Nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$): ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 99%
- 2.6 Aluminium Nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$): ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 99%
- 2.7 Sodium Hydroxide (NaOH): ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 98%
- 2.8 Quartz sand : ผลิตโดยบริษัท Buchi labortechnik ขนาด 0.3-0.9 มิลลิเมตร
- 2.9 ก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจน (H_2) กับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) อัตราส่วน H_2 ต่อ CO เท่ากับ 1: ผลิตโดยบริษัท Panreac Quimica Sa

3. เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสังเคราะห์ DME

3.1 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) : ผลิตโดยบริษัท Shimadzu รุ่น CR-8A ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity (TCD) ประกอบด้วยคอลัมน์ 2 ชนิด คือ คอลัมน์ Porapak Q สำหรับใช้ตรวจวัด DME, เมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนคอลัมน์ Molecular sieve สำหรับใช้ตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

3.2 เครื่องเอกซเรย์ (X-ray Diffractometer, XRD) : ผลิตโดยบริษัท Bruker AXS Diffractometer D8 โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งพลังงานรังสี ความเร็วในการ ส่องกวาด อยู่ที่ 2.5 องศา/นาที โดยตัวอย่างทำการส่องกวาดในช่วง $20 \text{ องศา} \leq 2\theta \leq 70 \text{ องศา}$ ที่ความต่างศักย์ 40 kV และกระแสไฟฟ้าที่ใช้ 30 mA ซึ่งผลที่ได้จะถูกนำไปคำนวณอัตราส่วนของผลึก CuO/ZnO ด้วย Topas software ที่อิงหลักการของ Reitveld

3.3 เครื่อง Autosorb-1 และโปรแกรมวิเคราะห์ผล Quantachrome Corporation : ใช้สำหรับหาพื้นที่ผิว (BET) ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุน (Pore diameter) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธี N_2 adsorption-desorption ซึ่งในที่นี้ใช้ ไนโตรเจนเหลว

ไหลผ่านนาน 15 ชั่วโมง โดยตัวอย่างที่นำมาทดสอบทำการ degassed ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ก่อนการวิเคราะห์

3.4 เครื่อง Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) : ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณโลหะในตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น โดยจำเป็นต้องละลายตัวอย่างด้วยสารละลายกรดไนตริกก่อนทำการวิเคราะห์

3.5 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy, IR) : ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ศึกษาในช่วงความถี่ $700-4,000\text{ cm}^{-1}$

วิธีการ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ที่ปรับปรุงด้วย Mg ในปริมาณ 0, 1, 2.5, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม เขียนโดยย่อว่า MCZA(X) ให้ M, C, Z และ A แทน Mg, Cu, Zn และ Al ตามลำดับ และ X แทน เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ของ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล มีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

1.1.1 เตรียมสารละลาย Copper Nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์

1.1.2 เตรียมสารละลาย Zinc Nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์

1.1.3 เตรียมสารละลาย Aluminium Nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์

1.1.4 เตรียมสารละลาย Magnesium Nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์

1.1.5 เตรียมสารละลาย Sodium Carbonate (Na_2CO_3) ความเข้มข้น 1 โมลาร์

1.1.6 เตรียมสารละลาย Sodium Hydroxide (NaOH) ความเข้มข้น 2 โมลาร์

1.1.7 ผสมสารละลาย ในข้อ 1.1.1 ถึง 1.1.4 เข้าด้วยกัน โดยให้อัตราส่วนของ Cu:Zn:Al คงที่เป็น 6:3:1 โดยโมล และปริมาณของ Mg เป็น 0 1 2.5 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แล้วใส่ลงในบิวเรต

1.1.8 ผสมสารละลาย ในข้อ 1.1.5 และ 1.1.6 ให้มีอัตราส่วน โดยปริมาตร เป็น 1:1 แล้วใส่ลงในบิวเรตอีกอัน

1.1.9 นำสารละลายที่ได้จาก ข้อ 1.1.8 มาหยดลงในน้ำปราศจากประจุ (DI water) ซึ่งอยู่ในบีกเกอร์ คนผสมที่ 400 rpm โดยควบคุม อุณหภูมิให้เท่ากับ 70 องศาเซลเซียส และ pH ให้เท่ากับ 9 ตลอดการตกตะกอนด้วยสารละลายในข้อ 1.1.7 จากนั้นกวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

1.1.10 กรอง และ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากประจุ จนกระทั่ง pH ของของเหลว เท่ากับ pH ของน้ำกลั่น

1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite zeolite ที่ปรับปรุงด้วย Mg ปริมาณ 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคการฝังตัว เขียนโดยย่อว่า MFER(Y) ให้ M และ FER แทน Mg และ Ferrierite ตามลำดับ และ Y แทน เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัด น้ำออกจากเมทานอล มีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

1.2.1 เผา NH_4 -Ferrierite zeolite ที่อุณหภูมิ 550°C นาน 6 ชั่วโมง

1.2.2 หยดสารละลายแมกนีเซียมไนเตรทให้มีปริมาณ 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักตามต้องการลงใน FER

1.2.3 นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 1.2.2 ไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

1.2.4 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

1.3 ผสม MCZA(X) กับ MFER(Y) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการดังนี้

1.3.1 นำผง FER มาใส่ในน้ำปราศจากประจุ จะได้สเลอรี

1.3.2 นำตะกอนที่กรองที่ได้จาก 1.1 มาผสมลงในสเลอรีที่ได้จากข้อ 1.3.1 แล้วกวน ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

1.3.3 กรองตะกอน

1.3.4 ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120°C นาน 10 ชั่วโมง

1.3.5 นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอัดเม็ด แล้วบดเพื่อคัดขนาด ให้อยู่ในช่วง 20-40 Mesh

1.3.6 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง

2. การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ 1 กรัม ผสมกับ Quartz sand 2 กรัม บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยให้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างชั้นใยแก้วที่บรรจุไว้เพื่อป้องกันไม่ให้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่ จากนั้นทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

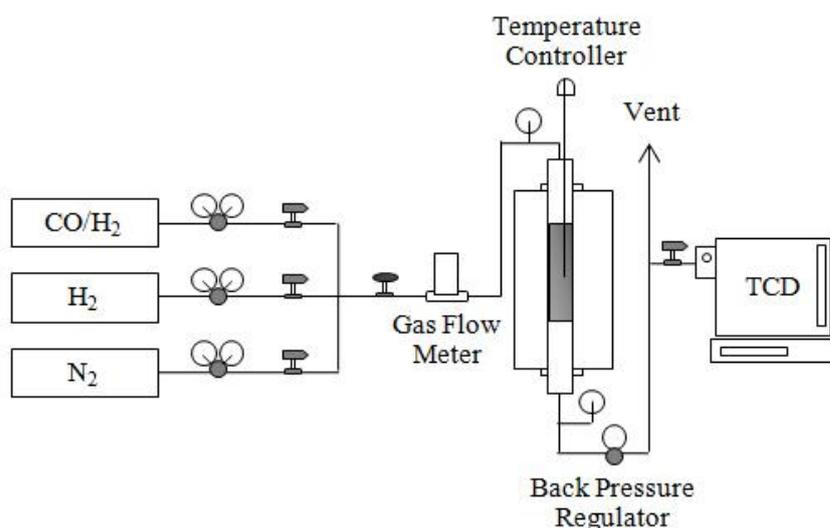
2.1 ประกอบท่อปฏิกรณ์เข้ากับชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์ DME ดังแสดงในภาพที่ 12

2.2 ปล่อยก๊าซ N_2 เข้าสู่ระบบให้ความดันภายในปฏิกรณ์ เท่ากับ 0.1 เมกกะปาสคาล จากนั้นตรวจสอบการรั่วของวาล์ว และข้อต่อต่างๆของชุดปฏิกรณ์ โดยใช้ น้ำยา สนูป (Snoop) หยอดและสังเกตฟองก๊าซ

2.3 เพิ่มอุณหภูมิในปฏิกรณ์ให้เป็น 240 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อ นาที

2.4 เมื่ออุณหภูมิถึง 240 องศาเซลเซียส ปิดวาล์วก๊าซ N_2 แล้วเปิดวาล์วก๊าซ H_2 ให้มีอัตราการไหลคงที่ประมาณ 25 มิลลิลิตรต่อนาที

2.5 ทำการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยานาน 6 ชั่วโมง แล้วปิดวาล์วก๊าซ H_2



ภาพที่ 12 แผนผังแสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเบดนิ่ง

3. กระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

3.1 หลังจากปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา เปิดวาล์วก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ควบคุมอัตราการไหล ให้เป็น 1,500 มิลลิตรต่อชั่วโมง (25 มิลลิตรต่อนาที)

3.2 เพิ่มอุณหภูมิเป็น 270 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และควบคุมให้คงที่ และให้ความดันในระบบเป็น 4 เมกกะปาสคาล สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปรับปรุงด้วยโปรโมเตอร์ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และให้ความดันในระบบเป็น 3 เมกกะปาสคาลสำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปรับปรุงด้วยโปรโมเตอร์ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME

3.3 ทำปฏิกิริยานาน 5-10 ชั่วโมง โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ซึ่งต่อออนไลน์กับระบบ แล้วนำผลไปคำนวณค่าการแปลงผันของ CO (CO conversion) ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และผลได้ของ DME (DME Yield) โดยใช้สูตรต่อไปนี้

$$CO \text{ conversion (\%)} = \frac{CO_i - CO_o}{CO_i} \times 100\%$$

$$DME \text{ Selectivity (\%)} = \frac{2n_{DME}}{CO_i - CO_o} \times 100\%$$

$$CH_3OH \text{ Selectivity (\%)} = \frac{n_{CH_3OH}}{CO_i - CO_o} \times 100\%$$

$$CO_2 \text{ Selectivity (\%)} = \frac{n_{CO_2}}{CO_i - CO_o} \times 100\%$$

$$DME \text{ Yield (\%)} = \frac{2n_{DME}}{CO_i} \times 100\%$$

ผลและวิจารณ์

กระบวนการสังเคราะห์ DME จากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional ในการเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมคือ CuZnAl (CZA) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ferrierite zeolite (FER) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอลเพื่อสังเคราะห์ DME โดยจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วนนี้มาปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยโปรโมเตอร์ Mg (M) ในปริมาณต่างๆ ก่อนที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงในเครื่องปฏิกรณ์แบบ เบนนิ่ง ซึ่ง Mg เป็นโลหะในหมู่อัลคาไลน์เอิร์ทที่ถูกเสนอว่ามีประสิทธิภาพสูงที่สุด เมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นในหมู่เดียวกันในการเป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ สำหรับเร่งปฏิกิริยา WGS โดย Mg สามารถช่วยทั้งด้านของความว่องไวและความเสถียร (Shishido *et al.*, 2006)

ผลการทดลอง จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการวิเคราะห์ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ และส่วนของอิทธิพลของแมกนีเซียมที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

1. การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 ศึกษาองค์ประกอบของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy

องค์ประกอบของ ตัวเร่งปฏิกิริยา การสังเคราะห์เมทานอล (CZA) ทั้งที่ไม่ผ่านการปรับปรุง และที่ผ่านการปรับปรุงด้วยโปรโมเตอร์ Mg ในปริมาณต่างๆ กันตั้งแต่ 0 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค Inductive coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) ซึ่งเป็นเทคนิคสำหรับ ตรวจสอบ ชนิดและปริมาณของธาตุอย่างละเอียดถึงระดับส่วนใน พันล้านส่วน (ppb) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลที่นำไปวิเคราะห์นั้นเตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วมที่ pH 9 และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งจากงานวิจัยของ Baltés *et al.* (2008) พบว่า pH และอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลที่มีองค์ประกอบเป็น CuZnAl ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งตัวแปรทั้งสองจะส่งผลต่อพื้นที่ผิว

ของโลหะคอปเปอร์ซึ่งเป็นสปีชีส์ที่ว่องไวในการสังเคราะห์เมทานอล โดยพื้นที่ของโลหะคอปเปอร์จะสูงสุด pH 9-10 และอุณหภูมิมากกว่า 65 องศาเซลเซียส สำหรับกระบวนการวิเคราะห์นั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ (Calcination) จะถูกทำให้อยู่ในรูปของสารละลายด้วยกรดไนตริก ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่าองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการแคลไซน์แล้ว (Exp) มีค่าสอดคล้องกับ ค่าที่ต้องการหรือที่ คำนวณไว้ (Theo) ทุกตัวอย่าง โดยมีปริมาณของโลหะ Cu มากสุด รองลงมาคือ Zn, Al และ Mg อย่างไรก็ตามในที่นี้ผู้ทำวิจัยจะนำเสนอเฉพาะธาตุที่สนใจเท่านั้นดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา (เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก) ระหว่างค่าที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค ICP-OES และค่าจากการคำนวณ

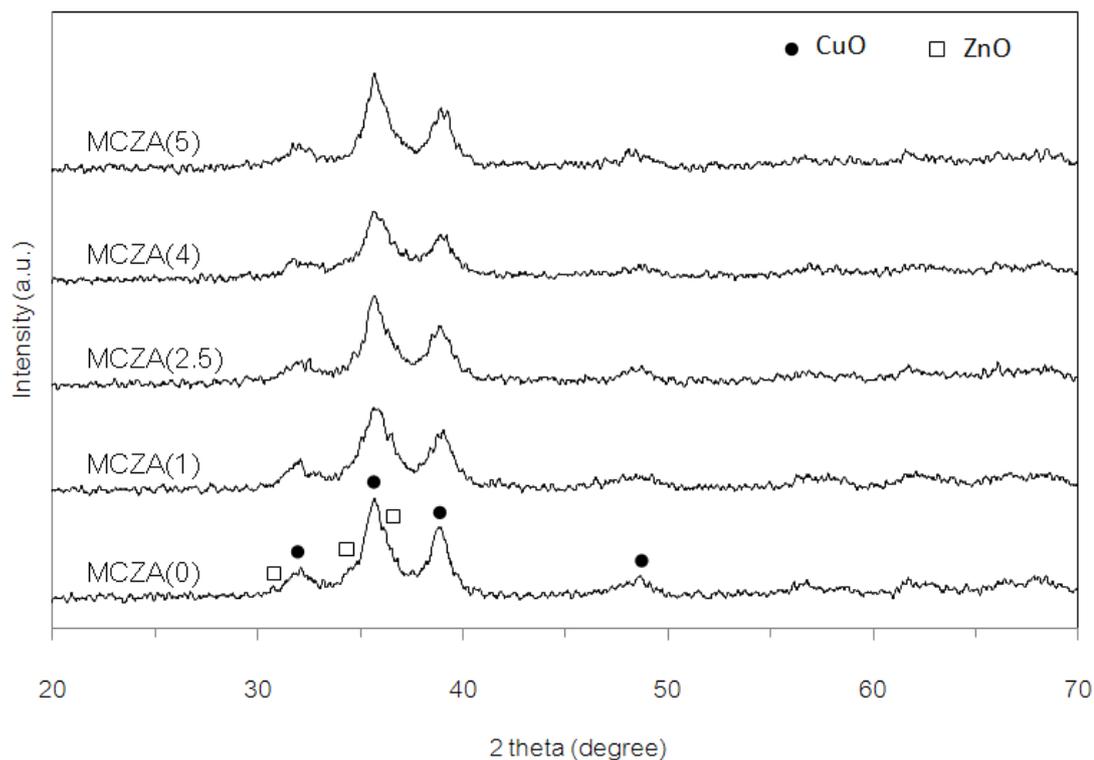
ตัวอย่าง	Cu (wt %)		Zn (wt %)		Al (wt %)		Mg (wt %)	
	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp
MCZA(0)	63.1	63.1	32.5	32.3	4.5	4.6	0.0	0.0
MCZA(1)	62.5	62.8	32.1	31.5	4.4	4.7	1.0	1.0
MCZA(2.5)	61.5	60.6	31.6	32.3	4.4	4.5	2.5	2.7
MCZA(4)	60.6	60.4	31.2	31.1	4.3	4.4	4.0	4.2
MCZA(5)	59.9	59.6	30.8	30.9	4.2	4.3	5.0	5.1

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา การสังเคราะห์เมทานอล ด้วยโลหะ Mg มีค่าของแต่ละองค์ประกอบที่วิเคราะห์ออกมาได้ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณไว้ เป็นการยืนยันว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธี การตกตะกอนร่วม ในสถานะการเตรียมนี้ มีความแม่นยำสูง ทำให้มั่นใจได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษามีองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปตามที่วางแผนไว้ โดยมีโปรโมเตอร์ Mg เป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องการศึกษา ทั้งสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณของ Mg

1.2 ศึกษาผลึกด้วยเทคนิค Powder X-Ray Diffraction (XRD)

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ และลักษณะผลึกขององค์ประกอบหลังจากผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเพื่อเปลี่ยนเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่

ในรูปสารประกอบออกไซด์ก่อนที่จะนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์นี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้เฟสที่เหมาะสมที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl มีความว่องไวต่อการสังเคราะห์เมทานอลตามงานวิจัยของ Baltes *et al.*, 2008 และผลการทดสอบจะแสดงในภาพที่ 13



ภาพที่ 13 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X) ซึ่งผ่านการแคลไซน์ ก่อนทำปฏิกิริยา

จากผลการทดสอบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล CuZnAl ที่ปรับปรุงด้วยโลหะ Mg ในปริมาณต่างๆ ประกอบด้วยองค์ประกอบที่มีโครงสร้างเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับปรุง โดยจะพบองค์ประกอบของผลึก CuO และ ZnO ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทุกตัวอย่าง และไม่ ปรากฏฟีดที่แตกต่างเพิ่มขึ้นมา ซึ่ง ฟีดของโครงสร้าง Tenorite (CuO) ที่มีมุม 2θ เป็น 32.4, 35.6, 39.0, 49.5 (JCPDS File No. 03-0867) และฟีดของโครงสร้าง Zincite (ZnO) ที่มีลักษณะผลึกเป็น Rhombohedral ที่มีมุม 2θ เป็น 31.8, 34.4 และ 36.3 (JCPDS File No. 36-1451) ดังแสดงในภาพที่ 13

จากภาพที่ 13 จะพบว่าพีคของ CuO กับ ZnO แยกออกจากกันได้ไม่ชัดเจน พีคที่ได้มีขนาดค่อนข้างกว้าง อาจเนื่องมาจากส่วนหนึ่งของ Cu เข้าไปละลายอยู่ในโครงข่ายของสังกะสี (Zn matrix) ซึ่ง Cu กับ Zn จะอยู่ใกล้กันมาก ทำให้เกิดการรบกวนของสัญญาณพีคซึ่งกันและกัน (Venugopal *et al.*, 2009) และปรากฏการณ์นี้ยังถูกพบเห็นเช่นเดียวกันในงานวิจัยของ GuO *et al.*, 2009 ซึ่งพบว่าพีคของ CuO และ ZnO มีลักษณะกว้างซึ่งผู้วิจัยกล่าวว่าปรากฏการณ์เช่นนี้เป็นลักษณะเฉพาะของอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโน นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X) ทุกตัวอย่าง ไม่ปรากฏพีคของ ผลึก MgO และ Al₂O₃ ไม่ได้หมายความว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มี Mg และ Al อยู่เพราะจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X) ด้วย ICP พบว่าทั้ง Mg และ Al มีอยู่จริงในตัวเร่งปฏิกิริยาตามปริมาณที่ได้คำนวณไว้ สาเหตุที่ไม่พบพีคในผล XRD นี้ อาจเนื่องมาจากสารประกอบเหล่านี้ มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน มีการกระจายตัวดีหรือผลึกมีขนาดเล็กเกินขีดจำกัดของเครื่องมือที่จะสามารถวิเคราะห์ได้

ในส่วนของ ขนาดผลึกของ CuO ที่คำนวณ จากสมการ Scherrer (Patterson, 1939) แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ขนาดผลึกของ CuO หลังการแคลไซน์

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก CuO (นาโนเมตร)
MCZA(0)	9.48
MCZA(1)	6.68
MCZA(2.5)	7.58
MCZA(4)	7.73
MCZA(5)	8.18

จากตารางที่ 6 พบว่าผลึกมีขนาดเล็กลงเมื่อ เติมโลหะ Mg ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl อาจเนื่องมาจาก Mg ที่เพิ่มเข้าไปสามารถเป็นโปรโมเตอร์ ให้ Cu²⁺ เกิดโครงสร้างไฮโดรทัลไฮด์ (Zn(Mg,Cu)-Al) ในขั้นของการตกตะกอน และโครงสร้างที่เกิดขึ้นนี้จะสามารถปรับปรุงการกระจายตัวของคอปเปอร์หลังจากผ่านกระบวนการแคลไซน์ได้ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม Mg มีขนาดผลึก CuO เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติม Mg ซึ่งลักษณะเดียวกันนี้ได้ถูกค้นพบในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่ใช้ในกระบวนการ WGS โดยโครงสร้างที่เกิดขึ้นนี้จะช่วย ปรับปรุงการ

กระจายตัวของ Cu^{2+} ในตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยกำจัดการเกิดการรวมตัวกันของผลึก CuO (Nishida *et al.*, 2009) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Baltés *et al.*, 2008 พบว่าการแคลไซน์ของ mixed Cu/Zn hydroxyl carbonate หรือเฟสไฮโดรทัลไซต์จะทำให้ได้ผลึกของ CuO และ ZnO ที่มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นที่เป็นเฟสเดี่ยว เช่น pure malachite ที่เป็นผลึกของ CuO จากผลการทดลองผลึก CuO มีขนาดเล็กที่สุดเท่ากับ 6.68 นาโนเมตรที่ปริมาณ Mg เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์

1.3 ศึกษาสมบัติของพื้นที่ผิว และรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับ N_2 -physisorption

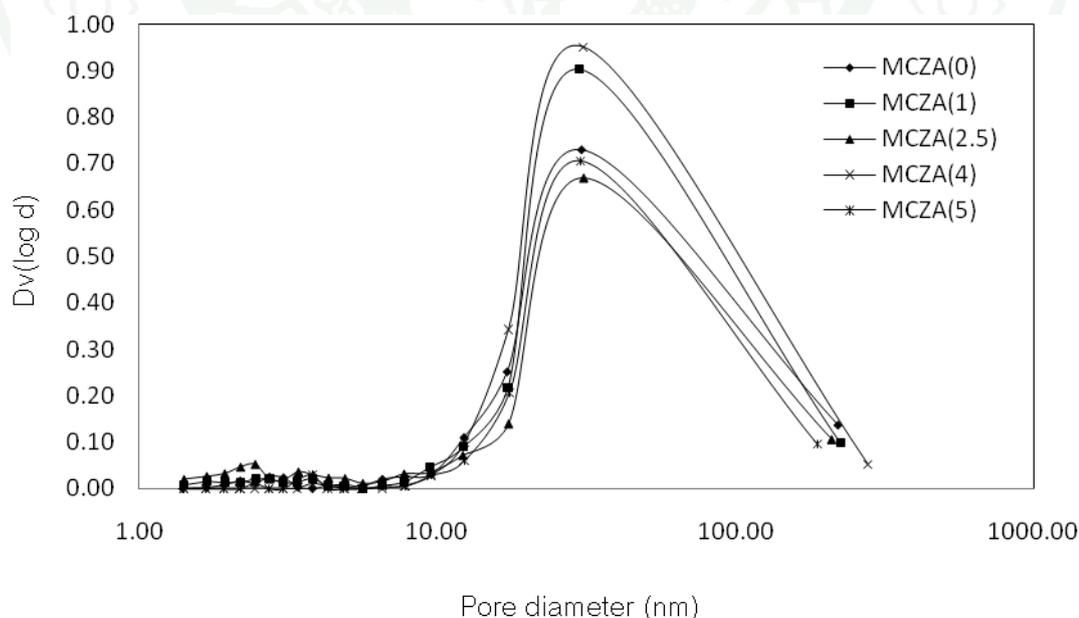
การหาพื้นที่ผิว BET ขนาด และปริมาตรของรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ เมทานอล MCZA(X) หลังจากผ่านกระบวนการ แคลไซน์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับ N_2 -physisorption แสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 พื้นที่ผิว BET ขนาดรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	S_{BET} (m^2/g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
MCZA(0)	42.5	40.0	0.42
MCZA(1)	52.7	32.3	0.42
MCZA(2.5)	55.6	26.2	0.36
MCZA(4)	50.8	33.0	0.42
MCZA(5)	35.7	37.9	0.34

จากผลการทดสอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา การสังเคราะห์เมทานอลก่อน ผ่านการปรับปรุงด้วยโลหะ Mg มีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 42.5 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเติมโลหะ Mg เข้าไปพบว่า พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X) มีค่าเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ปริมาณ Mg เท่ากับ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อาจเนื่องมาจากผลของการเติมโลหะ Mg ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตั้งต้นที่ได้จากการตกตะกอนเกิดโครงสร้างไฮโดรทัลไซต์ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ทำให้ผลึกของคอปเปอร์มีขนาดเล็กหลังจากกระบวนการแคลไซน์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้นซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองโดยเมื่อปริมาณของ โลหะ Mg เป็น 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โลหะคอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้นทำให้โครงสร้างมีความเป็นรูพรุนมากขึ้น พื้นที่ผิวที่วัดได้จึงสูงที่สุด ซึ่งอาจสังเกต

ได้จากขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่มีขนาดเล็กที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึก CuO ที่คำนวณได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD การเติมโลหะ Mg เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสมสามารถช่วยปรับปรุงโครงสร้าง และความพรุนของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเป็นการช่วยให้ CuO กระจายตัวอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้ผลึก CuO มีขนาดเล็ก อันตรกิริยาระหว่าง CuO และ ZnO จึงสูง เมื่อผ่านกระบวนการแคลไซน์การหลอมรวมกันของ CuO จึงเกิดขึ้นได้ยาก จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ ของโลหะ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ได้จะมีค่าลดลงและต่ำสุดในตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(5) สังเกตได้จากตารางที่ 6 ขนาดผลึก CuO ของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีขนาดใหญ่ที่สุด ส่งผลให้ เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนไป รูพรุนเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ขึ้น จากตารางที่ 7 จะเห็นว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีแนวโน้มสอดคล้องกับพื้นที่ผิว BET โดยที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุดเท่ากับ 26.2 นาโนเมตร ค่าพื้นที่ผิว BET จะมีค่าสูงสุดเท่ากับ 55.6 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้เทคนิคการดูดซับของ N_2 สามารถนำมาคำนวณหาการกระจายของขนาดรูพรุน (Pore-size distribution) ได้ซึ่งแสดงในภาพที่ 14 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ทั้งที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Mg และที่ไม่ผ่านการปรับปรุง มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 30 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในระดับ Mesopore (2-50 นาโนเมตร) สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า พบว่าโครงสร้างขององค์ประกอบ CuZnAl จะให้การกระจายขนาดรูพรุนส่วนใหญ่ที่ 30-40 นาโนเมตร (Bae *et al.*, 2009)

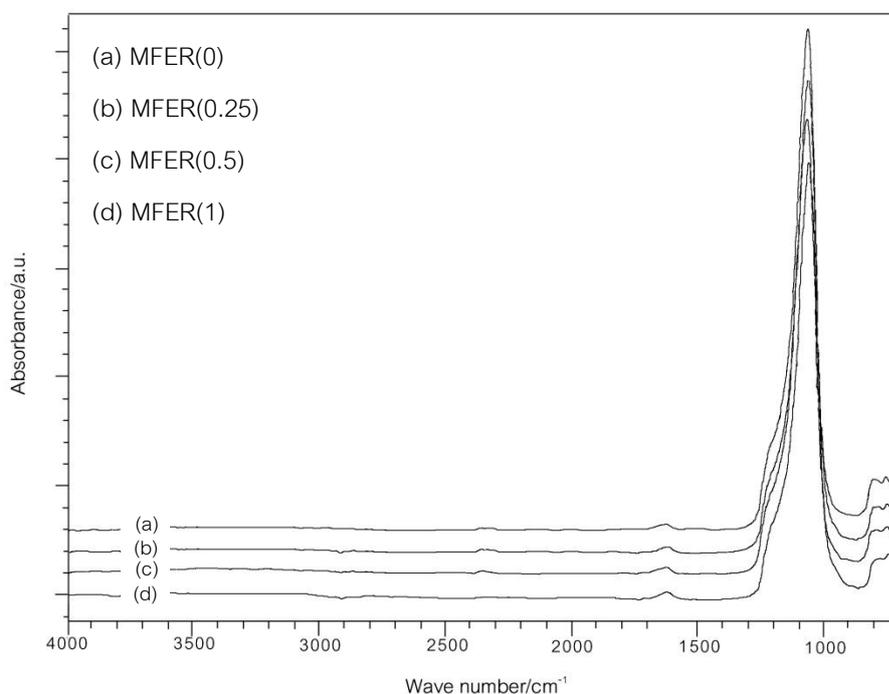


ภาพที่ 14 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X)

หลังจากตรวจสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของกาซสังเคราะห์เมทานอล MCZA(X) ด้วยเทคนิคต่างๆแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะถูกนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite zeolite หรือ FER ด้วยวิธีทางกายภาพ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากกาซสังเคราะห์

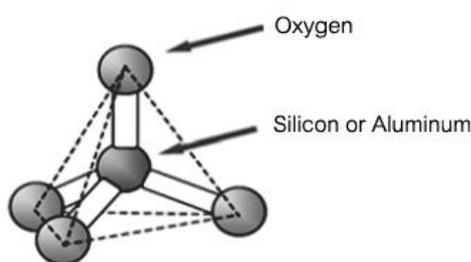
1.3 ศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(Y) ด้วยเทคนิค FT-IR

ในส่วนของการศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล เพื่อสังเคราะห์ DME ด้วย Mg ในปริมาณต่างๆ ด้วยวิธี Impregnation ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite (MFER(Y)) จะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลจากการวัดการสั่นของโมเลกุล ผลการทดสอบด้วย FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite ก่อนและหลังทำการปรับปรุงด้วย Mg แสดงในภาพที่ 15



ภาพที่ 15 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(Y) ในช่วงเลขคลื่น 4,000-700 cm⁻¹

พบพีคที่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1,070\text{ cm}^{-1}$ ในทุกตัวอย่าง ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดหด (Stretching vibration) ของ Tetrahedral unit (T-O-T, T=Si,Al) ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของซีโอไลต์ดังแสดงในภาพที่ 16 และเป็นการสั่นที่จะถูกพบในซีโอไลต์ทุกชนิด ส่วนพีคที่เกิดจากการสั่นแบบงอ (Bending vibration) จะพบที่ตำแหน่งเลขคลื่น 800 ถึง 650 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบพีคที่ค่อนข้างกว้างในช่วงเลขคลื่น $3,000$ ถึง $3,600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดหดของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับ (Wang *et al.*, 2012) เมื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา FER ด้วย Mg ในทุกๆ สัดส่วน ไม่ปรากฏพีคที่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ferrierite แต่พบว่าพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่เกิดจากการสั่นแบบยืดหดและแบบงอของ Tetrahedral unit มีความสูงของพีคลดลงดังแสดงในภาพที่ 17

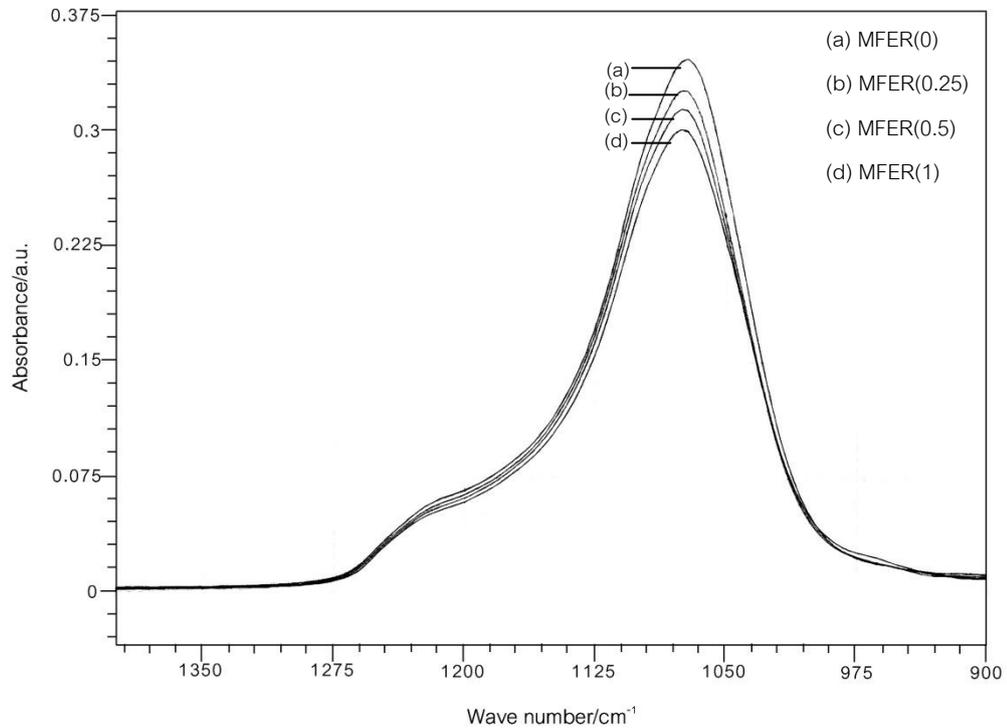


ภาพที่ 16 โครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์

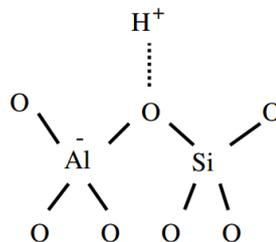
ที่มา: Georgiev *et al.* (2009)

ความสูงของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1,070\text{ cm}^{-1}$ ลดลงอาจเกิดจากการที่ Mg เข้าไปแทนที่โปรตรอน (H^+) ซึ่งเป็น Cation ที่อยู่ในซีโอไลต์และเป็นตำแหน่งของกรดบรอนสเตด ดังแสดงในภาพที่ 18 เมื่อ Mg^{2+} ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า H^+ และมีประจุมากกว่าเข้าไปแทนที่ ทำให้ตำแหน่งที่ถูกแทนที่มีแรงในการยึดเหนี่ยวระหว่าง Negative framework charge (AlO_4^-) กับ Cation เปลี่ยนไป หรืออาจกล่าวได้ว่า Mg^{2+} หนึ่งตัวแทนที่ H^+ ได้ 2 ตัว ทำให้จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตดลดลง ซึ่งมีผลต่อปริมาณของโครงสร้าง Tetrahedral ที่เกิดการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่นนี้ จึงลดลง และเนื่องจากความแรงของกรดบนซีโอไลต์จะขึ้นกับแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง Cation กับ Negative framework charge ในโครงสร้าง ดังนั้นซีโอไลต์ที่ถูกแทนที่ H^+ ด้วย Mg^{2+} จะทำให้การกระจายสภาพความเป็นกรดเปลี่ยนไป นอกจากนี้จะเห็นว่าไม่มีการเลื่อนของพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1,070\text{ cm}^{-1}$ นี้ชี้ให้เห็นว่าการปรับปรุง Ferrierite ด้วย Mg ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ Si ต่อ Al เนื่องจากโดยทั่วไปแล้วอัตราส่วนของ Si ต่อ Al ในซีโอไลต์จะมีผลอย่างมากต่อ

สเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่นของการสั่นแบบยืดหดโดยจะเลื่อนไปที่เลขคลื่นต่ำลงหากจำนวนอะตอมของ Al เพิ่มขึ้น (Neelakandeswari *et al.* 2012)



ภาพที่ 17 อินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงการสั่นภายในของอลูมิเนียมซิลิเกตของตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(Y)



ภาพที่ 18 โครงสร้างของตำแหน่งของกรดบรอนสเตดบนซีโอไลต์

ที่มา: Matsuura *et al.* (2003)

2. อิทธิพลของ Mg ต่อการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

การทดสอบประสิทธิภาพสำหรับการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME จากก๊าซสังเคราะห์ ที่มีสัดส่วนของ CO และ H₂ เป็นหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และ FER ที่เตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบแห้ง โดยอัตราส่วนของ CZA ต่อ FER เท่ากับหนึ่ง ใน เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่สร้างขึ้นใหม่ในห้องปฏิบัติการดังแสดงในภาพที่ 12 ในการตรวจสอบความเที่ยงตรงของเครื่องมือและวิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยจะทำการทดลองสองครั้ง โดยนำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเดียวกัน มาทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะการดำเนินการเดียวกัน คือก่อนทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วย H₂ ภายใต้ความดันบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาที่สภาวะความดัน 4 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสและอัตราการไหลรวมเป็น 1,500 มิลลิลิตรต่อกรัม-ชั่วโมง ผลของการทำซ้ำแสดงในตารางที่ 8 โดยค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่จะนำมา ใช้ในการศึกษา จะคำนวณมาจากผลการทดลองที่ได้หลังจากปฏิกิริยาเข้าสู่ สภาวะคงตัว หรือหลังจากทำปฏิกิริยาไปแล้ว ประมาณ 4 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่าค่าการแปลงผันของ CO ที่ได้จากการทดลองสองครั้ง เกิดความคลาดเคลื่อนเพียง 5.39 เปอร์เซ็นต์ซึ่งอยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้

ตารางที่ 8 ผลการทดสอบความน่าเชื่อถือของผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/FER ในการสังเคราะห์ DME แบบ STD

ครั้งที่	ร้อยละการแปลงผัน	ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์			ค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนของการแปลงผันของ CO
	ของ CO	DME	CO ₂	by-product	
1	45.14	39.89	20.20	39.91	
2	47.64	42.74	20.23	38.46	
เฉลี่ย	46.39	41.31	20.22	39.19	5.39

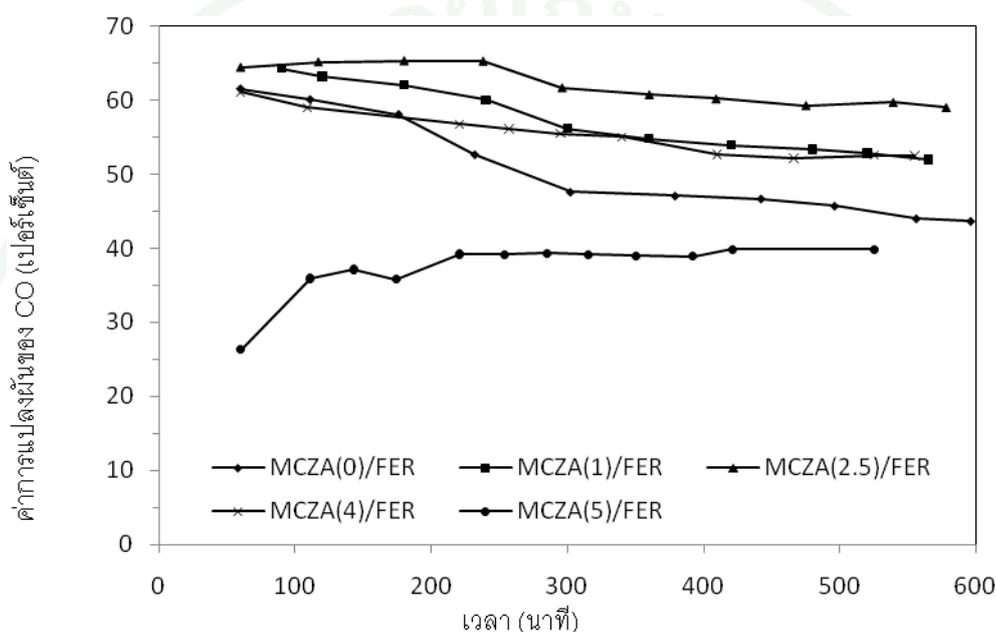
2.1 อิทธิพลของ Mg บนตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

ส่วนแรกเป็นการศึกษาอิทธิพลของโลหะ Mg ที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X) ในปริมาณ Mg 0, 1, 2.5, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีต่อประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ DME ทำการศึกษาทั้งในส่วนของการแปลงผันของ CO และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ DME, เมทานอล (MeOH), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และผลพลอยได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน (by-product) โดยใช้ FER เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล แล้วคัดเลือกปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งการทดลองในส่วนนี้กระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นเวลา 10 ชั่วโมง โดยใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ CO ต่อ H_2 เป็น 1 ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาดังนี้

ความดัน	4	เมกกะปาสคาล
อุณหภูมิ	270	องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	1,500	มิลลิลิตรต่อกรัม-ชั่วโมง

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ค่าการแปลงผันของ CO ในกระบวนการสังเคราะห์ DME ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม มีค่าแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 19 ในช่วงแรกค่าการแปลงผันของ CO มีค่าไม่คงที่เนื่องจากปฏิกิริยายังไม่เข้าสู่สภาวะสมดุลแต่หลังจากเวลาผ่านไป 300 นาที ปฏิกิริยาจะเริ่มเข้าสู่สภาวะคงที่เทียบกับเวลา (Steady state) ค่าที่ได้หลังจากนี้จะถูกนำไปพิจารณา จากภาพจะเห็นได้ว่า ค่าการแปลงผันของ CO จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแมกนีเซียมจนกระทั่งให้ค่าสูงสุดที่ประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณแมกนีเซียมสูงขึ้นอีกค่าการแปลงผันของ CO จะลดลง ซึ่งค่าการแปลงผันของ CO จะสูงสุดเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ถูกปรับปรุงด้วย Mg ปริมาณ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 9 ทั้งนี้อาจเนื่องจากโลหะ Mg ในปริมาณที่เหมาะสม ไปช่วยปรับปรุงการกระจายตัวของ Cu^0 ซึ่งเป็นตำแหน่งว่องไวสำหรับการสังเคราะห์ DME จากการเกิดเฟสไฮโดรทัลไฮด์ Zn(Mg,Cu),Al ระหว่างชั้นของการตกตะกอนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งว่องไวมากขึ้น นอกจากนี้ Mg ยังช่วยปรับปรุงโครงสร้างความพรุนของพื้นผิว ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากขึ้น สังเกตได้จากตารางที่ 9 จะเห็นว่าค่าการแปลงผันของ CO มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ Mg 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการแปลงผันของ CO มีค่าสูงสุด และพื้นที่ผิวมีค่าสูงสุดที่ 55.6 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม เมื่อเรียงค่าพื้นที่ผิว และค่าการแปลงผันของ CO

จากมากไปน้อยจะได้แนวโน้มสอดคล้องกัน ดังนี้ $MCZA(2.5) > MCZA(1) > MCZA(4) > MCZA(0) > MCZA(5)$ จากงานวิจัยของ Venugopal *et al.* (2009) เติมโปรโมเตอร์ Y ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl พบว่า Y ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 57 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม เป็น 114 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมและเมื่อนำมารวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล (γ - Al_2O_3) ทำให้ค่าการแปลงผันของ CO เพิ่มขึ้นจาก 50.5 เป็น 59.5 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 19 ผลของปริมาณโลหะ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

ในส่วนของค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ แสดงในตารางที่ 9 เมื่อเพิ่มปริมาณ Mg ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ CO_2 ค่อนข้างคงที่ ส่วน DME ค่าเริ่มลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มปริมาณ Mg ถึง 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของเมทานอล และ by-product กลับมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้ได้รับการรายงานจากหลายงานวิจัยว่าเป็นกระบวนการที่จะเกิดขึ้นไปพร้อมกับการสังเคราะห์เมทานอล โดยเริ่มก่อตัวขึ้นจากตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลโดยผ่านสารมัธยันต์เมทอกซี (Methoxy intermediate) มีขั้นตอนดังนี้ Oligomerization-Cyclization-Dehydrogenation ซึ่งขั้น Oligomerization และ Cyclization จะถูกกระตุ้นที่ตำแหน่ง Al_2O_3 ในตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และขั้น Dehydration จะเกิดขึ้นบนตำแหน่งของ CuO-

ZnO (Ereña *et al.*, 2008) เมื่อนำมาคำนวณเป็นค่าร้อยละผลได้ของ DME พบว่าการปรับปรุง CuZnAl ด้วย Mg ปริมาณ 2.5 เปอร์เซ็นต์ สามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ DME ได้มากที่สุด หรือสามารถผลิต DME ออกมาได้มากที่สุด โดยมีร้อยละผลได้ของ DME ประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 9 อิทธิพลของ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME

ตัวอย่าง	ร้อยละการแปลงผัน ของ CO	ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				Y _{DME}
		CO ₂	DME	MeOH	by-product	
MCZA(0)/FER	45.4	21.8	69.3	6.7	2.1	31.5
MCZA(1)/FER	53.4	20.1	69.6	5.4	4.9	37.2
MCZA(2.5)/FER	59.8	19.3	64.6	5.0	11.1	38.7
MCZA(4)/FER	52.5	20.0	56.8	8.3	14.9	29.8
MCZA(5)/FER	39.4	19.0	54.0	13.7	13.3	21.3

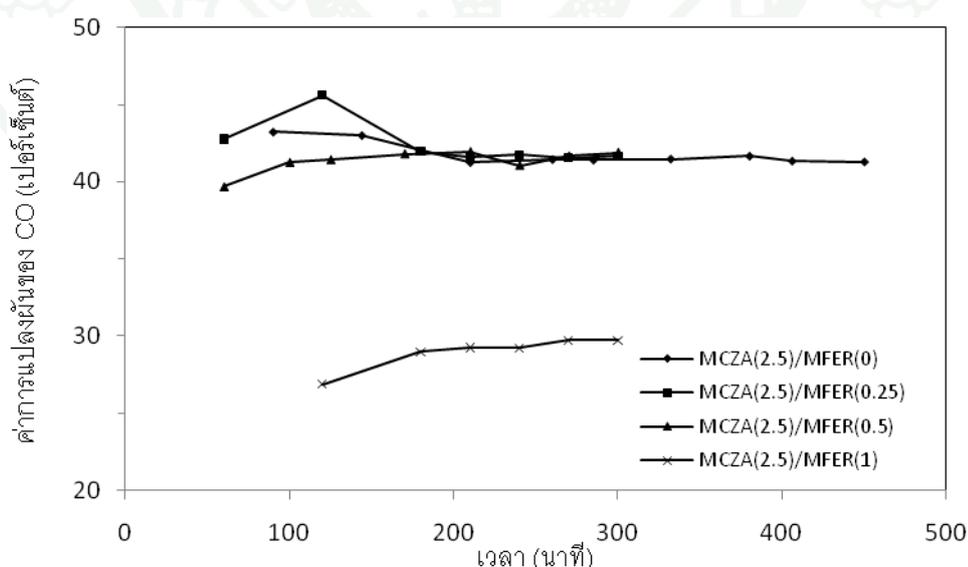
จากผลการทดสอบอิทธิพลของ Mg บนตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลแสดงให้เห็นว่าปริมาณแมกนีเซียมที่ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากมีค่าการแปลงผันของ CO และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ DME สูงสุด จึงนำมาใช้ในการศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ DME ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ Ferrierite เนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้าพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Xu *et al.*, 1997) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต้องมีความเป็นกรดที่พอเหมาะ งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำ Ferrierite มาพัฒนาต่อ โดยจะใช้ Mg ซึ่งเป็นโลหะในหมู่อัลคาไลน์เอิร์ทมาช่วยปรับปรุงสภาพความเป็นกรด เพื่อศึกษาอิทธิพลของ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา นำมาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5) ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น เพื่อสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ โดยมีขั้นตอนในการทำปฏิกิริยาเช่นเดียวกันยกเว้นสถานะความดันเปลี่ยนจาก 4 เมกกะปาสคาล เป็น 3 เมกกะปาสคาล

2.2 อิทธิพลของ Mg บนตัวเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำออกจากเมทานอล

ส่วนที่สองเป็นการศึกษาอิทธิพลของ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ DME โดยจะใช้ปรับปรุง Ferrierite หรือ FER ในปริมาณตั้งแต่ 0 ถึง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เตรียมด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation method) แล้วผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล MCZA(2.5) เพื่อสังเคราะห์ DME ซึ่งการทดลองในส่วนนี้กระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ CO/H_2 เป็น 1 ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาดังนี้

ความดัน	3	เมกกะปาสคาล
อุณหภูมิ	270	องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	1,500	มิลลิลิตรต่อกรัม-ชั่วโมง

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าการแปลงผันของ CO ในกระบวนการสังเคราะห์ DME ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมในปริมาณต่างๆ ในช่วงแรกค่าการแปลงผันของ CO จะมีค่าไม่คงที่เนื่องจากปฏิกิริยายังไม่เข้าสู่สมดุล และหลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 3 ชั่วโมง ปฏิกิริยาจะเข้าสู่สภาวะคงที่ดังแสดงในภาพที่ 20 ค่าที่ได้หลังจากนี้จะถูกนำไปพิจารณา



ภาพที่ 20 ผลของปริมาณโลหะ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์

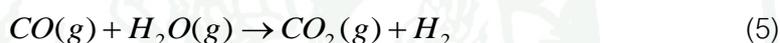
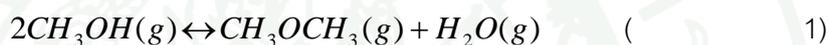
จากภาพที่ 20 แสดงให้เห็นว่าค่าการแปลงผันของ CO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วย Mg ปริมาณ 0 ถึง 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(1) มีค่าการแปลงผันเท่ากับ 30 เปอร์เซ็นต์ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(0) มีค่าการแปลงผันของ CO ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/FER ที่มีค่าการแปลงผันของ CO เท่ากับ 59.8 เปอร์เซ็นต์ดังแสดงในตาราง 9 เนื่องจากการศึกษาอิทธิพลของ Mg บนตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลใช้ความดันในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 เมกกะปาสคาล แต่การศึกษาในส่วนนี้ใช้ความดันเท่ากับ 3 เมกกะปาสคาล สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาอิทธิพลของความดันที่มีต่อค่าการแปลงผันของ CO พบว่าการลดความดันจาก 4 เมกกะปาสคาลเป็น 3 เมกกะปาสคาลส่งผลให้ค่าการแปลงผันของ CO ลดลง (Mao *et al.*, 2010 and Ereña *et al.*, 2005)

ในส่วนของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 10 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Mg ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ DME เพิ่มขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับปรุง โดยให้ค่าสูงสุดที่ปริมาณแมกนีเซียมเท่ากับ 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทำให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ DME มีค่าสูงสุดเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับวิจัยของ Qing li *et al.* (2008) ใช้ Ca เป็นโปรโมเตอร์ในการปรับสภาพความเป็นกรดของ HZSM-5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ca ทำให้อำนาจที่เป็นกรดบน HZSM-5 ลดลงซึ่ง Ca ในปริมาณที่เหมาะสมจะให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ DME เพิ่มขึ้น 11 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมโปรโมเตอร์ ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของ CO₂ และ by-product มีค่าสูงที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับปรุง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่พบว่าตำแหน่งของกรดที่มีความแรงสูงบนซีโอไลต์จะเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำออกจากเมทานอลอย่างต่อเนื่องจาก DME ไปเป็นโอเลฟินหรือพาราฟินดังแสดงในสมการที่



ในขณะเดียวกันน้ำที่เกิดขึ้นจะกลายเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา WGS ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์ CO₂ (Mao *et al.*, 2005) การลดตำแหน่งที่มีความแรงของกรดสูงจึงเป็นการเพิ่มการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ DME เมื่อเทียบกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ที่ชี้ให้เห็นว่า Mg ที่เข้าไปแทนที่โปรตรอนในซีโอไลต์เป็นการลดตำแหน่งของกรดที่มีความว่องไวสูงในตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การปรับปรุง Ferrierite ด้วย Mg ไม่ส่งผลต่อการแปลงผันของ CO อากกล่าว

ได้ว่าการแปลงผันของ CO ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl เป็นขั้นที่ใช้กำหนดอัตรา อย่างไรก็ตามที่ปริมาณ Mg เท่ากับ 0.5 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ DME เริ่มลดลงและลดลงอย่างเห็นได้ชัดที่ปริมาณ Mg เท่ากับ 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอลต่ำลง เมทานอลไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็น DME ได้อย่างมีประสิทธิภาพซึ่งจะสังเกตได้ว่าค่าการเลือกเกิดของเมทานอลเพิ่มขึ้นที่สัดส่วนนี้ การสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์จึงเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์เป็นสาเหตุให้ค่าการแปลงผันของ CO ลดต่ำลงมาก ซึ่งสมการหลักของการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์แสดงดังสมการต่อไปนี้



ตารางที่ 10 อิทธิพลของ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME

ตัวอย่าง	ร้อยละการแปลงผัน		ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์			Y _{DME}
	ของ CO	CO ₂	DME	MeOH	by-product	
MCZA(2.5)/MFER(0)	41.4	23.5	43.1	8.9	24.5	17.8
MCZA(2.5)/MFER(0.25)	41.6	22.0	58.5	8.6	10.8	24.4
MCZA(2.5)/MFER(0.5)	41.6	18.4	54.3	9.1	18.2	22.6
MCZA(2.5)/MFER(1)	29.5	18.4	41.7	17.0	22.9	12.3

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้ ศึกษา ผลของการเติมโปรโมเตอร์ Mg บนตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite ที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ จากผลการทดลองพบว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโปรโมเตอร์ Mg ทั้งในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (CuZnAl) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและส่วนที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Ferrierite) เตรียมด้วยวิธีการฝังตัว สามารถปรับปรุงสมบัติและความว่องไวของของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น การเติมโปรโมเตอร์ Mg ในส่วนสังเคราะห์เมทานอล CuZnAl ของตัวเร่งปฏิกิริยา Mg-CuZnAl/Ferrierite จะทำให้ผลึกของ CuO เล็กลงและเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย ปริมาณ Mg ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ มีค่าเท่ากับ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิว และ ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ DME สูงที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ร้อยละผลได้ของ DME มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับปรุง ด้วย Mg (CuZnAl/Ferrierite) ถึง 23 เปอร์เซ็นต์ที่สภาวะความดัน 4 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของก๊าซสังเคราะห์ 1,500 มิลลิลิตรต่อกรัม-ชั่วโมง

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Ferrierite) ด้วย Mg นั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนสังเคราะห์เมทานอลที่เติมโปรโมเตอร์ Mg 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Mg-CuZnAl/Mg-Ferrierite) ผลการทดลองพบว่าการเติม Mg ทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid sites) บน Ferrierite ลดลง จากการทดสอบ ประสิทธิภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความดัน 3 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของก๊าซ สังเคราะห์ 1,500 มิลลิลิตรต่อกรัม-ชั่วโมง พบว่าปริมาณ Mg ที่ 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นปริมาณโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mg-CuZnAl/Mg-Ferrierite มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดโดยให้ร้อยละผลได้ของ DME เพิ่มขึ้นถึง 37 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับปรุงส่วนขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Mg-CuZnAl/Ferrierite)

ผลการศึกษาระบุให้เห็นว่าโลหะ Mg ในปริมาณที่เหมาะสมสามารถใช้เป็นโปรโมเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite ทั้งในส่วนสังเคราะห์เมทานอล (CuZnAl) และส่วนขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Ferrierite) โดยช่วยเพิ่มผลได้ของ DME ให้สูงขึ้น

ข้อเสนอแนะ

สำหรับการวิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์ด้วยเทคนิค FT-IR หากใช้ร่วมกับเทคนิคการดูดซับโมเลกุล Pyridine จะทำให้สามารถระบุหมู่ฟังก์ชันที่แสดงหน้าที่ของกรดได้ชัดเจนขึ้น คือสามารถแยกแยะระหว่างกรด Brønsted และกรด Lewis ซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะส่งผลโดยตรงต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในกระบวนการ

สำหรับงานวิจัยต่อไปในอนาคต ตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงให้มีประสิทธิภาพที่ควรศึกษามีหลายปัจจัย ไม่ว่าจะเป็นขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออัตราส่วนในการผสมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นของการสังเคราะห์เมทานอลกับในขั้นของการดื่มน้ำออกจากเมทานอล อาจใช้อัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นเป็น 3:1 หรือ 4:1 นอกจากนี้อาจศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน หรืออัตราเร็วของก๊าซตั้งต้น ที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ DME โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional เป็น MCZA(2.5)/MFER(0.25)

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- Adachi, Y., M. Komoto, I. Watanabe, Y. Ohno and K. Fujimoto. 2000. Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis. **Fuel** 79: 229-234.
- Aguayo, A.T., J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar and J. Bilbao. 2005. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. **Catal. Today** 106: 265-270
- Arcoumanis, C., C. Bae, R. Crookes and E. Kinoshita. 2008. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. **Fuel** 87: 1014–1030
- Bae, J.W., S.H. Kang, Y.J. Lee and K.W. Jun. 2009. Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu–ZnO–Al₂O₃/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content. **Appl. Catal., B** 90: 426–435.
- Baltes, C., S. Vukojevic, F. Schuth. 2008. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of the large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. **Catal.** 258: 334-344.
- Behrens, M., D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. Hamid, B. Kniep, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler and R. Schlögl. 2011. Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments. **App. Catal., A** 392: 93-102.
- Blaszkowski, S.R. and R.A.V. Santen. 1996. The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. **J. Am. Chem. Soc.** 118: 5152-5153.

- Choi, Y., K. Futagami, T. Fujitani and J. Nakamura. 2001. The difference in the active sites for CO₂ and CO hydrogenations on Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts. **Catal. Lett.** 73: 27-31.
- Chen, H.-B., D.-W. Liao, L.-J. Yu, Y.-J. Lin, J. Yi, H.-B. Zhang and K.-R. Tsai. 1999. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis. **Appl. Surf. Sci.** 147: 85-93.
- Cheng, W.H. and H.K. Harold. 1994. Methanol production and use. Marcel Dekker, New York.
- Eduardo, F.S.A., G.A. Lucia and M. Claudio. 2005. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future. **Catal. Today** 101: 3-7.
- Ereña, J., I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo and A.T. Aguayo. 2008. Deactivation of a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ in the synthesis of dimethyl ether. **Ind. Eng. Chem. Res.** 47: 2238-2247.
- Ereña, J., R. Garoña, J.M. Arandes, A.T. Aguayo and J. Bilbao. 2005. Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bi-functional catalyst. **Catal. Today** 107-108: 467-473.
- Fei, J.H., X.J. Tang, Z.Y. Huo, H. Lou and X.M. Zheng. 2006a. Effect of copper content on Cu-Mn-Zn/zeolite-Y catalysts for the synthesis of dimethyl ether from syngas. **Catal. Commun.** 7: 827-831.
- Fei, J., Z. Hou, B. Zhu, H. Lou and X. Zheng. 2006b. Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts. **Appl. Catal., A** 7: 827-831.

- Fenwick, S. 2012. Dimethyl ether is showing promise as an alternative fuel. GT Forum investigates. แหล่งที่มา: www.gtforum.com/gtf/feature/2173955/dme-progress. 15 May 2012.
- Fujitani, T., I. Nakamura, T. Uchijima and J. Nakamura. 1997. The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO₂ over a Zn-deposited Cu (111) surface. **Surf. Sci.** 383: 285-298.
- Garcia-Trenco, A. and A. Martinez. 2012. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. **App. Catal., A** 411-412: 170-179.
- Georgiev, D., B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska and Y. Hristov. 2009. Synthetic zeolites-structure, classification, current trends in zeolite synthesis review. In proceeding of the Economics and society development on base of knowledge. 4-5 June 2009. Stara Zagora, Bulgaria.
- Ge, Q., Y. Huang, F. Qiu and S. Li. 1998. Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether. **Appl. Catal., A** 63: 137.
- Guo, P., L. Chen, Q. Yang, M. Qiao, H. Li, H. Li, H. Xu and K. Fan. 2009. Cu/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation. **Int. J. Hydrogen Energy** 34: 2361-2368.
- Höppener, R.H., B.M. Doesburg and J.J.F. Scholten. 1986. Preparation and characterization of stable copper/zinc oxide/alumina catalysts for methanol synthesis. **Appl. Catal.** 25: 109-119.

- Jin, D., B. Zhu, Z. Hou, J. Fei, H. Lou and X. Zheng. 2007. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu–Mn–Zn catalysts. **Fuel** 86: 2707-2713.
- Kang, S.H., J.W. Bae, K.W. Jun and H.S. Potdar. 2008. Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu–ZnO–Al₂O₃/Zr-modified zeolites. **Catal. Commun.** 9: 2035–2039.
- Kung, H. 1992. Deactivation of methanol synthesis catalysts. **Catal. Today** 11: 443-453.
- Li, J.L., X.G. Zhang and T. Inui. 1996 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 catalyst. **Appl. Catal., A** 147: 23
- Mao, D., W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song and Q. Chen. 2005. Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component. **Catal.** 230: 140–149.
- Mao, D., J. Xia, B. Zhang and G. Lu. 2010. Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO–ZnO–Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite. **Energy Convers. Manage.** 51: 1134–1139.
- Matsuura, H. N. Katada and M. Niwa. (2003). Additional acid site on HZSM-5 treated with basic acidic solutions as detected by temperature-programmed desorption of ammonia. **Microporous Mesoporous Mater.** 66: 283-296.
- Mii, T. M. and N.S. Uchida. 2005. Proceedings of the **15th Saudi-Japan Joint Symposium Dhahran**. Saudi Arabia November. 27-28.

Neelakandeswari, N. G. Sangami, P. Emayavaramban and S.G. Babu, 2012.

Preparation and characterization of nikel aluminosilicate nanocomposites for transfer hydrogenation of carbonyl compounds. **Mol. Catal. A: Chem.** 356: 90-99.

Nishida, K. D. Li, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano and K. Takehira. 2009. Effective MgO surface doping of Cu/Zn/Al oxides as water-gas shift catalysts. **Appl. Clay Sci.** 44: 211-217.

Ogawa, T., N. Inoue, T. Shikada and Y. Ohno. 2003. Direct Dimethyl Ether Synthesis. **Natural Gas Chem.** 12 : 219-227.

Oklahoma energy resources board. 2010. **Waste not want to.** Available source: <http://www.oerb.com/Default.aspx?tabid=331&ArticleId=14>

Patterson, A.L. 1939. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Phys. Rev.** 56: 978-982.

Prasad, P. S. S., J. W. Bae, S.-H. Kang, Y.-J. Lee and K.-W. Jun. 2008. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu–ZnO–Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites. **Fuel Process. Technol.** 89: 1281-1286

Qi, G.-X., X.-M. Zheng, J.-H. Fei and Z.-Y. Hou. 2001. A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation 1. Activity, structure and surface properties. **Mol. Catal. A: Chem.** 176: 195-203.

Qing-li, X., L. Ting-chen and Y. Yong-jie. 2008. Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether. **Fuel Chem. Technol.** 36: 176-180.

- Ramos, F.S., A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar and L.G. Appel. 2005. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. **Catal. Today** 101 : 39-44.
- Semelsberger, T.A., R.L. Borup and H.L. Greene. 2006. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Power Sources** 156: 497-511.
- Shishido, T., M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira. 2006. Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water-gas shift reaction. **Mol. Catal. A: Chem.** 253: 270-278.
- Spencer, M.S. 1999. The role of zinc oxide in Cu/Zn catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. **Top. Catal.** 8: 259-266.
- Sun, K., W. Lu, F. Qiu, S. Liu and X. Xu. 2003. Direct synthesis of DME over bi-functional catalyst: surface properties and catalytic performance. **Appl. Catal., A** 252: 243-249.
- Tan, Y., H. Xie, H. Cui, Y. Han and B. Zhong. 2005. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase. **Catal. Today** 104: 25-29.
- Venugopal, A., P. Jelliarko, K.-D. Jung, O.-S. Joo and C.-H. Shin. 2009. Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: The role of modifier. **Mol. Catal. A: Chem.** 302: 20-27
- Wang, C., H. Shi and Y. Li. 2012. Synthesis and Characterization of natural zeolite supposed Cr-doped TiO₂ photocatalysts. **Appl. Surf. Sci.** 258: 4328-4333

- Wang, D.-S., Y.-S. Tan, Y.-Z. Han and T. Noritatsu. 2008. Study on deactivation of hybrid catalyst for dimethyl ether synthesis in slurry reactor. **Fuel Chem. Technol.** 36: 171-175.
- Wang, S., D. Mao, M. Guo, G. Wu and G. Lu. 2009. Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts. **Catal. Commun.** 10: 1367–1370.
- Xu, M., J.H. Lunsford, D.W. Goodman and A. Bhattacharayya. 1997. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. **Appl. Catal., A** 149 : 289.
- Yisheng, T., X. Hongjuan, C. Haitao, H. Yizhuo and Z. Bing. 2005. Modification of Cu-Based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase. **Catal. Today** 104: 25-29.
- Zhang, Q., Y.Z. Zuo, M.H. Han, J.F. Wang, Y. Jin and F. Wei. 2010. Long carbon nanotubes intercrossed Cu/Zn/Al/Zr catalyst for CO/CO₂ hydrogenation to methanol/dimethyl ether. **Catal. Today** 150 : 55–60



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางผนวกที่ ก1 มวลโมเลกุลของธาตุ และสารประกอบที่ใช้ในการคำนวณ

สาร	มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)
คอปเปอร์, Cu	63.55
สังกะสี, Zn	65.38
อลูมิเนียม, Al	26.98
แมกนีเซียม, Mg	24.31
คอปเปอร์ไนเตรท, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60
สังกะสีไนเตรท, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47
อลูมิเนียมไนเตรท, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13
แมกนีเซียมไนเตรท, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41
โซเดียมคาร์บอเนต, Na_2CO_3	105.99
โซเดียมไฮดรอกไซด์, NaOH	40.00

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ DME ประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล MCZA(X) ซึ่งเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารละลายเบส NaOH 2 โมลาร์ และ Na_2CO_3 1 โมลาร์ เป็นตัวตกตะกอน และตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอลเพื่อผลิต DME MFER(Y) ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก มีวิธีเตรียมดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล MCZA(X)

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ด้วย Mg ในปริมาณ 0, 1, 2.5, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วน Cu:Zn:Al จะคงที่เสมอเท่ากับ 6:3:1 โดยโมล

Cu:Zn:Al = 6 : 3 : 1 โดยโมล หมายความว่า

ถ้ามี Cu อยู่ 6 โมล หรือ 6×63.55 กรัม

จะมี Zn อยู่ 3 โมล หรือ 3×65.38 กรัม

จะมี Al อยู่ 1 โมล หรือ 1×26.98 กรัม

รวม $(6 \times 63.55) + (3 \times 65.38) + (1 \times 26.98)$ กรัม

คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{Cu} &= \frac{6 \times 63.55}{(6 \times 63.55) + (3 \times 65.38) + (1 \times 26.98)} \times 100\% \\ &= 63.08\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zn} &= \frac{3 \times 65.38}{(6 \times 63.55) + (3 \times 65.38) + (1 \times 26.98)} \times 100\% \\ &= 32.45\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Al} &= \frac{1 \times 26.98}{(6 \times 63.55) + (3 \times 65.38) + (1 \times 26.98)} \times 100\% \\ &= 4.46\% \end{aligned}$$

1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(0)

ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(0) 2 กรัม จะมี

$$\text{Cu} = 63.08\% \times 2 = 1.26 \text{ กรัม}$$

$$\text{Zn} = 32.45\% \times 2 = 0.65 \text{ กรัม}$$

$$\text{Al} = 4.46\% \times 2 = 0.09 \text{ กรัม}$$

เตรียมให้เป็นสารละลายในเตรท 1 มิลลาร์ ดังนี้

สาร $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 241.60 กรัม จะมี Cu 63.55 กรัม

$$\text{ต้องการ Cu 1.26 กรัม ต้องใช้ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \frac{241.60}{63.55} \times 1.26 = 4.80 \text{ กรัม}$$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 99เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \frac{4.80}{0.99} = 4.85 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร } \frac{4.80}{241.60} \times 1,000 = 19.85 \text{ มิลลิลิตร}$$

สาร $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 241.60 กรัม จะมี Zn 65.38 กรัม

$$\text{ต้องการ Zn 0.65 กรัม ต้องใช้ } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \frac{297.47}{65.38} \times 0.65 = 2.95 \text{ กรัม}$$

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 98เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \frac{2.95}{0.98} = 3.01 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาณ} \quad \frac{2.95}{297.47} \times 1,000 = 9.93 \text{ มิลลิลิตร}$$

สาร $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 375.13 กรัม จะมี Al 26.98 กรัม

$$\text{ต้องการ Al 0.09 กรัม ต้องใช้ } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \quad \frac{375.13}{26.98} \times 0.09 = 1.24 \text{ กรัม}$$

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 98เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \quad \frac{1.24}{0.98} = 1.27 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาณ} \quad \frac{1.24}{375.13} \times 1,000 = 3.31 \text{ มิลลิลิตร}$$

1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(1)

ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(1) 2 กรัม จะมี

$$\text{Mg} = 1\% \times 2 = 0.02 \text{ กรัม}$$

$$\text{Cu} = 63.08\% \times (1 - 0.02) = 1.25 \text{ กรัม}$$

$$\text{Zn} = 32.45\% \times (1 - 0.02) = 0.64 \text{ กรัม}$$

$$\text{Al} = 4.46\% \times (1 - 0.02) = 0.09 \text{ กรัม}$$

เตรียมให้เป็นสารละลายในเตรท 1 โมลาร์ ดังนี้

สาร $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 256.41 กรัม จะมี Mg 24.31 กรัม

$$\text{ต้องการ Mg 0.02 กรัม ต้องใช้ } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \frac{256.41}{24.31} \times 0.02 = 0.21 \text{ กรัม}$$

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 99เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 0.21 = 0.21 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาณ} \quad \frac{0.21}{256.41} \times 1,000 = 0.82 \text{ มิลลิลิตร}$$

สาร $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 241.60 กรัม จะมี Cu 63.55 กรัม

$$\text{ต้องการ Cu 1.25 กรัม ต้องใช้ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \frac{241.60}{63.55} \times 1.25 = 4.75 \text{ กรัม}$$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 99เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \frac{4.75}{0.99} = 4.80 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร } \frac{4.75}{241.60} \times 1,000 = 19.66 \text{ มิลลิลิตร}$$

สาร $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 297.47 กรัม จะมี Zn 65.38 กรัม

$$\text{ต้องการ Zn 0.64 กรัม ต้องใช้ } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \frac{297.47}{65.38} \times 0.64 = 2.92 \text{ กรัม}$$

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 98เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \frac{2.92}{0.98} = 2.98 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร } \frac{2.92}{297.47} \times 1,000 = 9.83 \text{ มิลลิลิตร}$$

สาร $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 375.13 กรัม จะมี Al 26.98 กรัม

$$\text{ต้องการ Al 0.09 กรัม ต้องใช้ } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \frac{375.13}{26.98} \times 0.09 = 1.23 \text{ กรัม}$$

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 98เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \frac{1.23}{0.98} = 1.25 \text{ กรัม}$$

$$\text{ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร } \frac{1.23}{375.13} \times 1,000 = 3.28 \text{ มิลลิลิตร}$$

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5), MCZA(4) และ MCZA(5) คำนวณเช่นเดียวกับข้างต้น

2. สารละลายเบส NaOH และ Na₂CO₃

2.1 สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

$$\text{ปริมาณสาร NaOH ที่ต้องใช้ คำนวณได้จากสูตร } \frac{g}{M} \times 1000 = NV$$

$$\text{ต้องใช้สาร NaOH ปริมาณ } 2 \times 100 \times \frac{40.00}{1000} = 8.00 \text{ กรัม}$$

NaOH มีความบริสุทธิ์ 98เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร NaOH } \frac{8.00}{0.98} = 8.16 \text{ กรัม}$$

ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2.2 สารละลาย Na₂CO₃ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

$$\text{ปริมาณสาร Na}_2\text{CO}_3 \text{ ที่ต้องใช้ คำนวณได้จากสูตร } \frac{g}{M} \times 1000 = NV$$

$$\text{ต้องใช้สาร Na}_2\text{CO}_3 \text{ ปริมาณ } 1 \times 100 \times \frac{105.99}{1000} = 10.71 \text{ กรัม}$$

Na₂CO₃ มีความบริสุทธิ์ 99เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร NaOH } \frac{10.60}{0.99} = 10.71 \text{ กรัม}$$

ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 100 มิลลิลิตร

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล MFER(Y)

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Ferreirite zeilite ด้วย Mg ปริมาณ 0.25, 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถคำนวณได้ดังนี้

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(0.25)

$$\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(0.25) 1 กรัม จะมี Mg } 0.25\% \times 1 = 0.0025 \text{ กรัม}$$

$$\text{FER} = (1 - 0.025) = 0.998 \text{ กรัม}$$

$$\text{สาร Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O } 256.41 \text{ กรัม จะมี Mg } 24.31 \text{ กรัม}$$

ต้องการ Mg 0.0025 กรัม ต้องใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\text{เท่ากับ } \frac{256.41}{24.31} \times 0.0025 = 0.026 \text{ กรัม}$$

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 99เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \frac{0.026}{0.99} = 0.027 \text{ กรัม}$$

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(0.5)

ตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(0.5) 1 กรัม จะมี Mg $0.5\% \times 1 = 0.005$ กรัม

$$\text{FER} = (1 - 0.005) = 0.995 \text{ กรัม}$$

สาร $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 256.41 กรัม จะมี Mg 24.31 กรัม

ต้องการ Mg 0.005 กรัม ต้องใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\text{เท่ากับ } \frac{256.41}{24.31} \times 0.005 = 0.053 \text{ กรัม}$$

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ 99เปอร์เซ็นต์

$$\text{เพราะฉะนั้นต้องชั่งสาร } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \frac{0.053}{0.99} = 0.053 \text{ กรัม}$$

3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา MFER(1) คำนวณเช่นเดียวกับข้างต้น



ภาคผนวก ข

โครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี
ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X)/FER

ภาคผนวก ข แสดงตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของก๊าซที่ออกจากถังปฏิกรณ์ ในกระบวนการสังเคราะห์ DME ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(X)/FER ที่สภาวะอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกกะปาสคาล และ อัตราการไหลรวมของก๊าซ เป็น 1,500 มิลลิลิตรต่อกรัมต่อชั่วโมง โดยใช้ คอลัมน์ Porapac Q และ Molecular sieve ประกอบด้วย

ภาคผนวก ข(1) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(0)/FER

ภาคผนวก ข(2) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(1)/FER

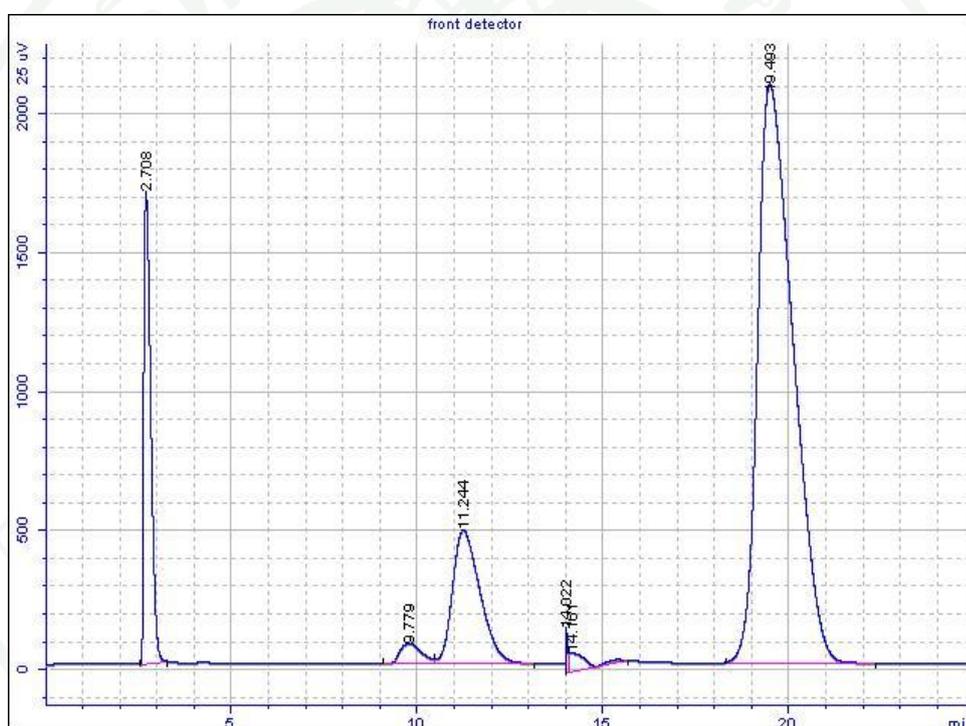
ภาคผนวก ข(3) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/FER

ภาคผนวก ข(4) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(4)/FER

ภาคผนวก ข(4) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(5)/FER

ภาคผนวก ข(1)

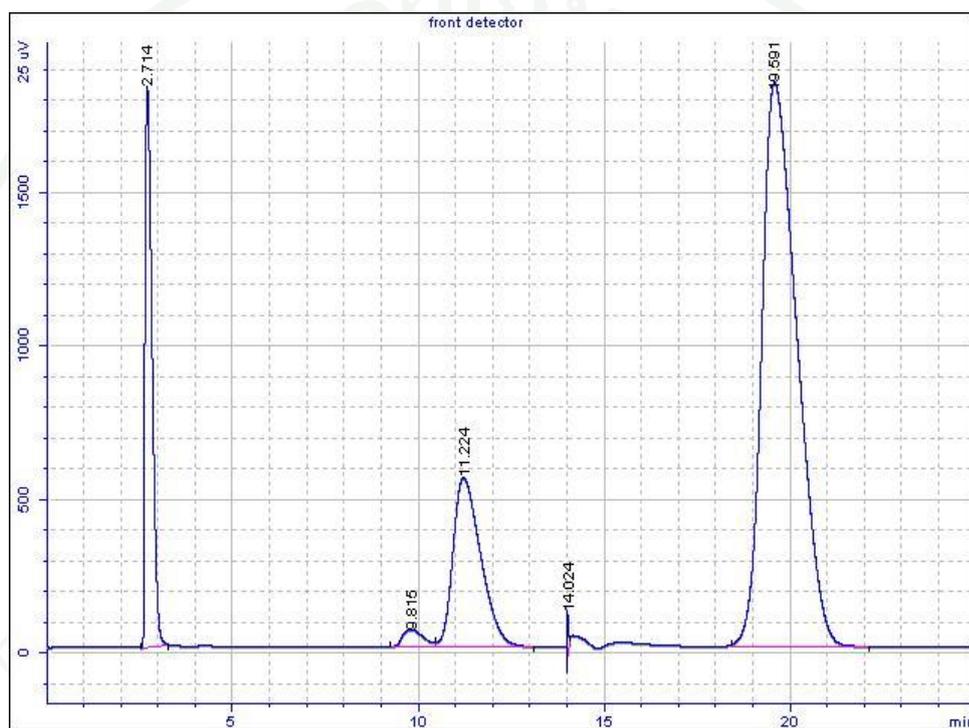
Sample name:	CZA/FER1
Injection date:	18 March 2555 9:35:17
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.708	PB	0.189	22035.78833	11.62092
1	9.779	PV	0.619	2865.78080	1.51131
1	11.244	VB	0.731	24649.38689	12.99924
1	19.493	BP	0.997	137981.18134	72.76653

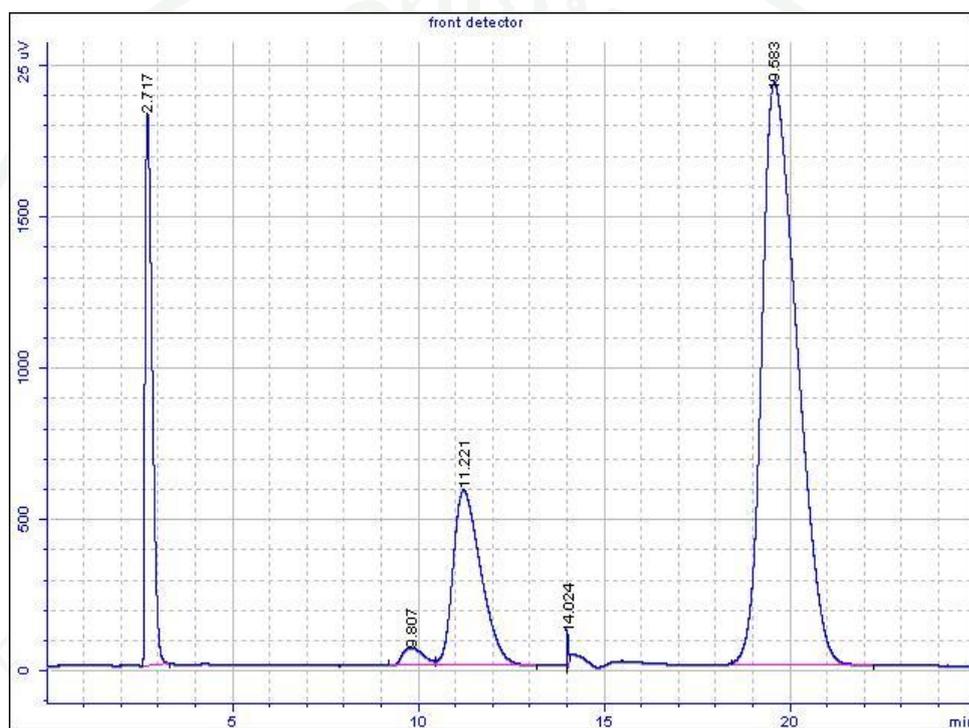
Sample name:	CZA/FER2
Injection date:	18 March 2555 10:09:07
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.714	PB	0.190	23893.49605	13.62850
1	9.815	BV	0.584	2176.53810	1.24147
1	11.224	VB	0.722	28614.44629	16.32126
1	14.024	PB	0.040	444.22306	0.25338
1	19.591	BB	0.915	120191.39176	68.55540

Sample name:	CZA/FER3
Injection date:	18 March 2555 10:37:12
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

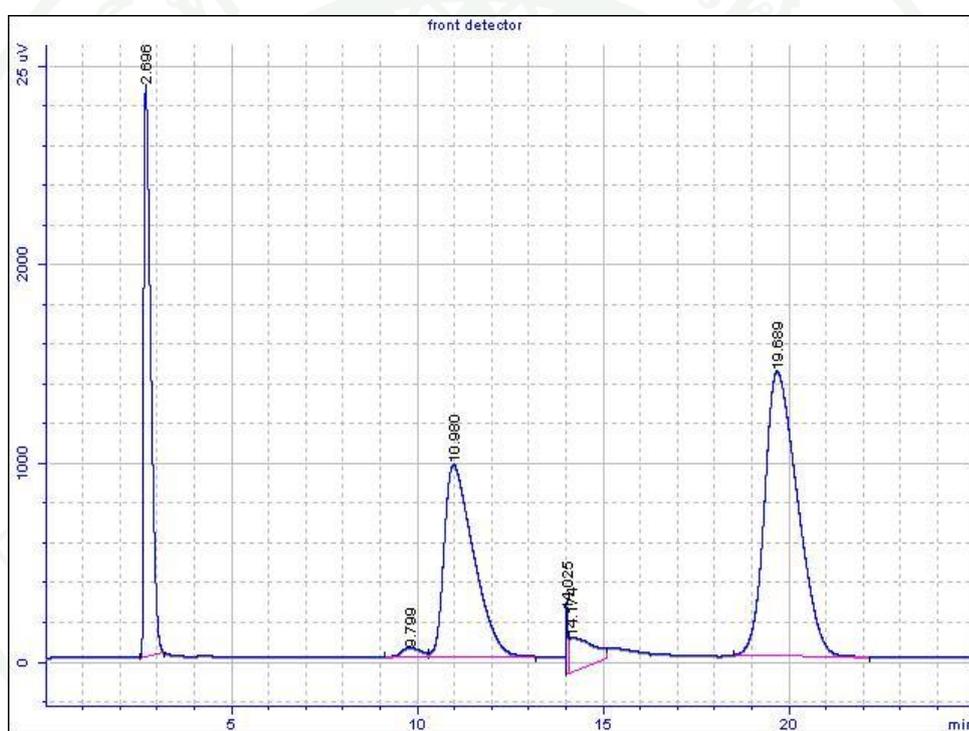


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.717	PB	0.193	24140.65768	13.17433
1	9.807	PV	0.578	2279.81047	1.24417
1	11.221	VP	0.712	30164.87775	16.46194
1	14.024	PB	0.035	296.75481	0.16195
1	19.583	BB	0.941	126357.99461	68.95761

ภาคผนวก (๑2)

Sample name:	MCZA(4)/FER_1
Injection date:	1 April 2555 00:05:25
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

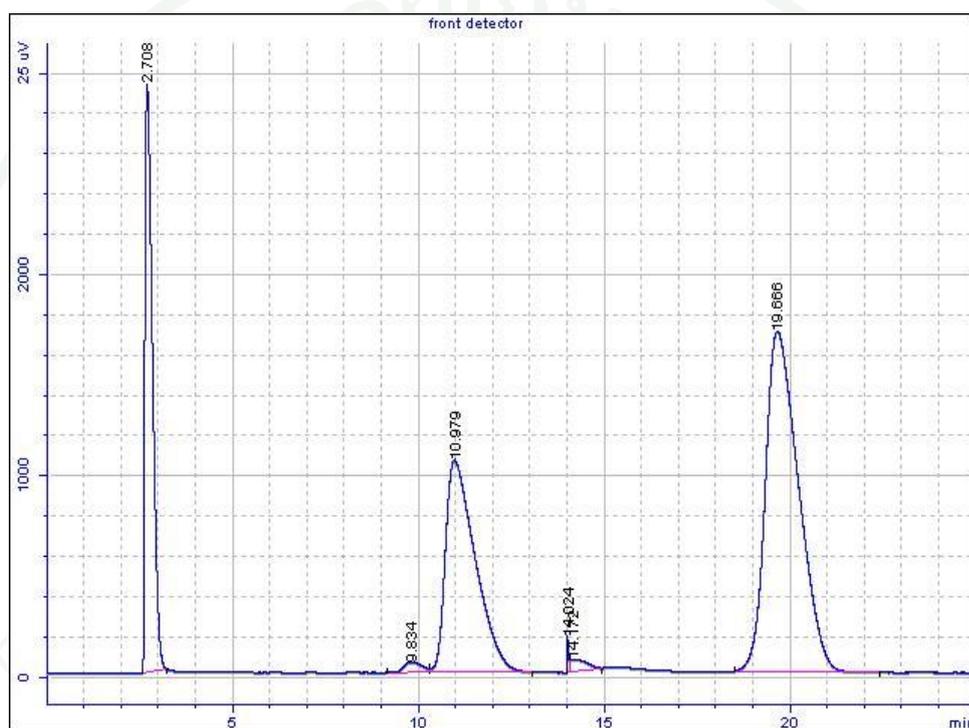


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.696	PB	0.154	37614.44540	19.95524
1	9.799	BV	0.503	1602.81122	0.85032
1	10.980	VB	0.731	52955.46496	28.09397
1	19.689	BP	0.931	88442.17552	46.92040

Total Area = 188494.064

Sample name:	MCZA(1)/FER_2
Injection date:	1 April 2555 01:04:38
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

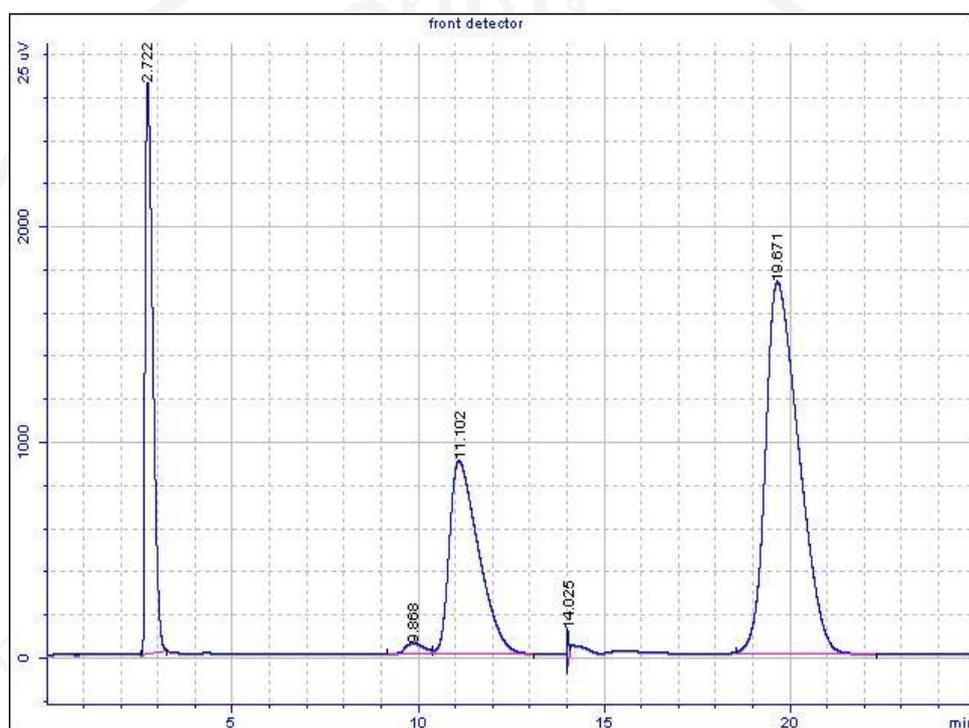


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.708	PB	0.165	40821.31383	19.53937
1	9.834	BV	0.438	1816.04871	0.86926
1	10.979	VB	0.734	58909.93314	28.19760
1	19.666	BP	0.948	105140.98294	50.32637

Total Area = 208918.268

Sample name:	MCZA(1)/FER_3
Injection date:	1 April 2555 02:04:23
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



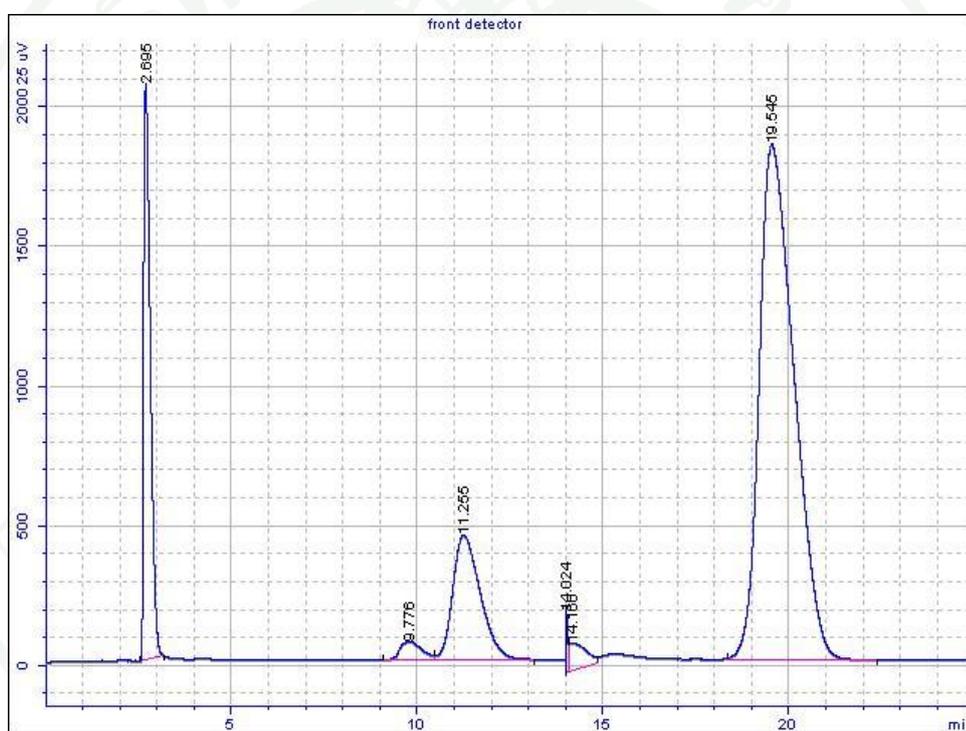
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.722	PB	0.169	37934.02372	19.34078
1	9.868	PV	0.555	1845.57804	0.94097
1	11.102	VB	0.750	48778.88727	24.87007
1	14.025	PB	0.042	536.44503	0.27351
1	19.671	BB	0.894	107040.00241	54.57467

Total Area = 196134.936

ภาคผนวก ข(3)

Sample name:	MCZA(2.5)/FER_1
Injection date:	20 March 2555 10:00:13
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

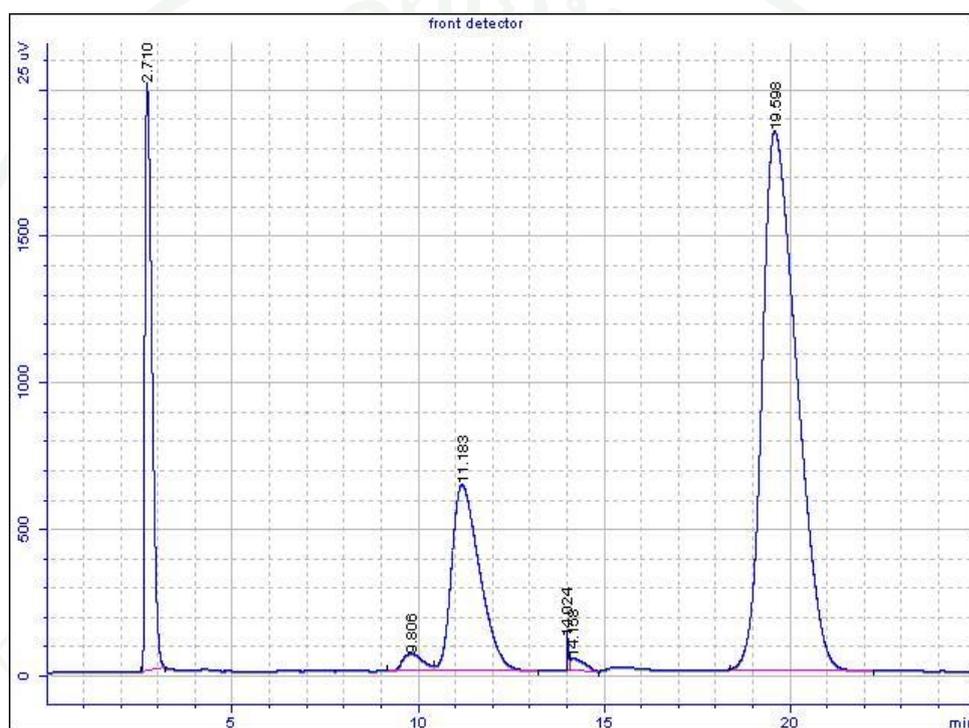


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.695	PB	0.169	25748.73046	14.74500
1	9.776	PV	0.600	2596.44341	1.48685
1	11.255	VB	0.728	22818.75317	13.06715
1	19.545	BP	0.979	119917.24101	68.67054

Total Area = 174626.918

Sample name:	MCZA(2.5)/FER_2
Injection date:	20 March 2555 10:55:35
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

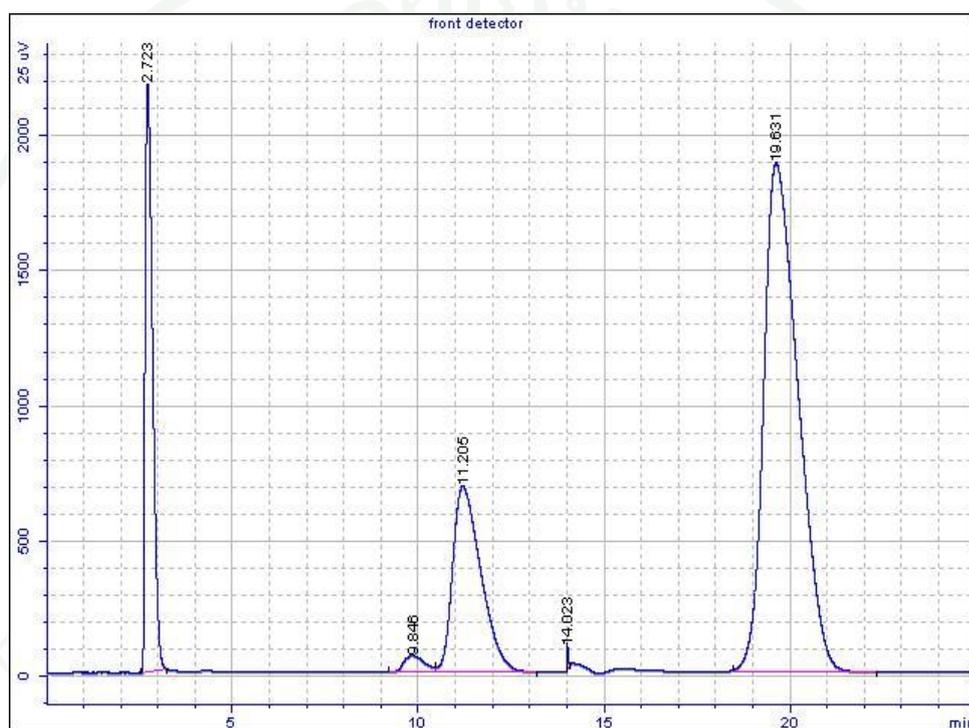


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.710	PB	0.155	26246.59250	14.42080
1	9.806	PV	0.595	2242.23879	1.23196
1	11.183	VB	0.720	33160.99726	18.21981
1	14.024	BV	0.035	287.49265	0.15796
1	14.158	VP	0.360	1108.11744	0.60884
1	19.598	BB	0.978	118959.72278	65.36063

Total Area = 182005.161

Sample name:	MCZA(2.5)/FER_3
Injection date:	20 March 2555 12:02:08
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



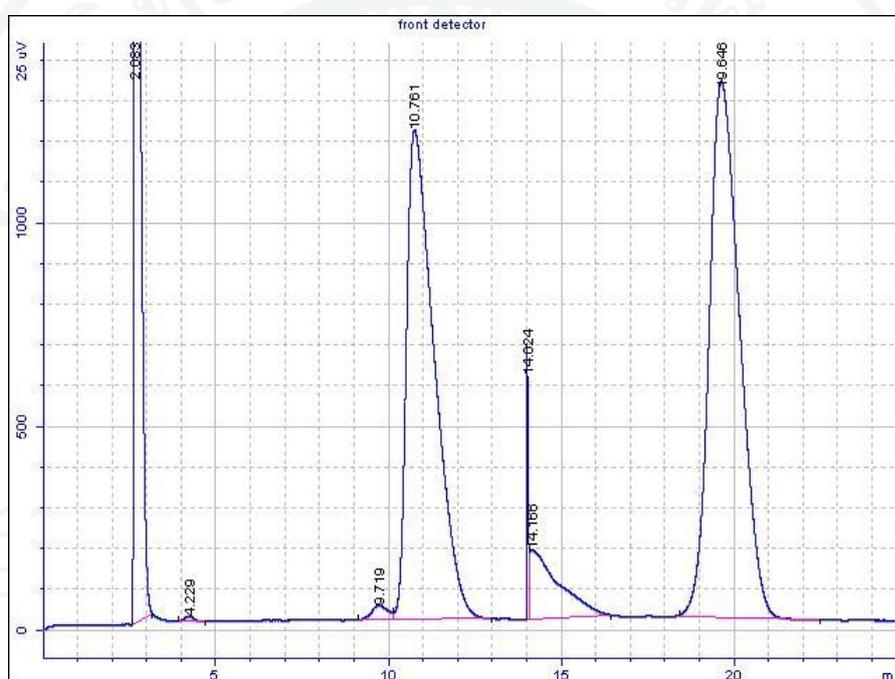
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.723	PB	0.190	30298.32763	15.92820
1	9.846	PV	0.587	2359.24342	1.24028
1	11.205	VP	0.756	36339.24196	19.10398
1	14.023	PB	0.028	168.58486	0.08863
1	19.631	BP	0.971	121052.76424	63.63891

Total Area = 190218.162

ภาคผนวก ข(4)

Sample name:	MCZA(4)/FER_1
Injection date:	11 March 2555 11:46:38
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

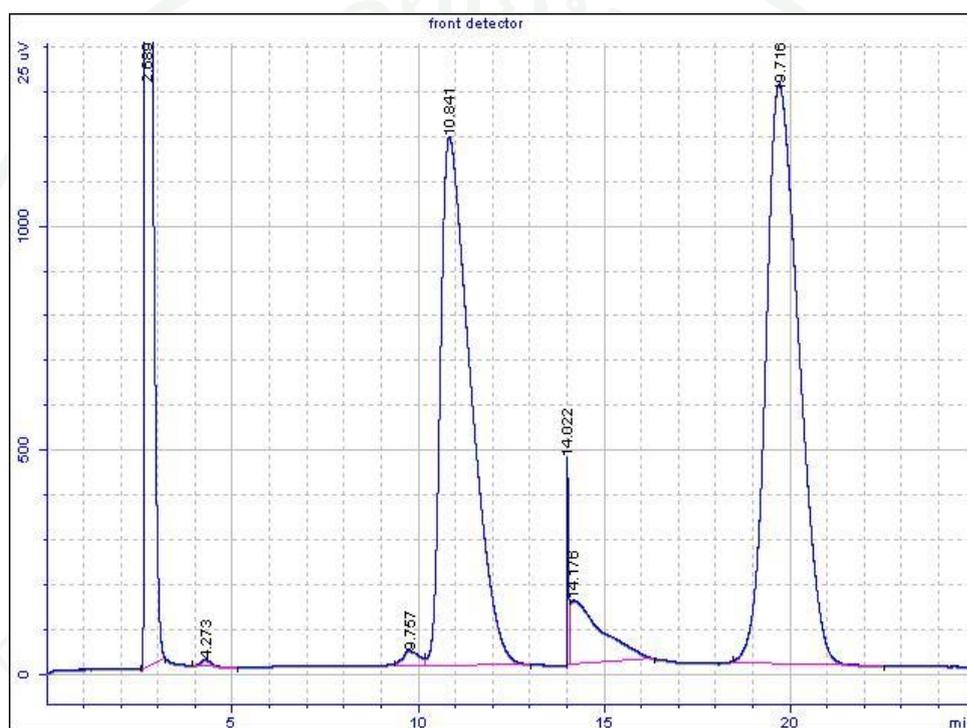


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.683	PB	0.141	35402.26106	18.09913
1	4.229	BP	0.281	238.36116	0.12186
1	9.719	BV	0.462	1126.64128	0.57599
1	10.761	VB	0.775	67043.77794	34.27560
1	19.646	BB	0.954	80637.42828	41.22525

Total Area = 195602.043

Sample name:	MCZA(4)/FER_2
Injection date:	31 March 2555 12:22:16
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

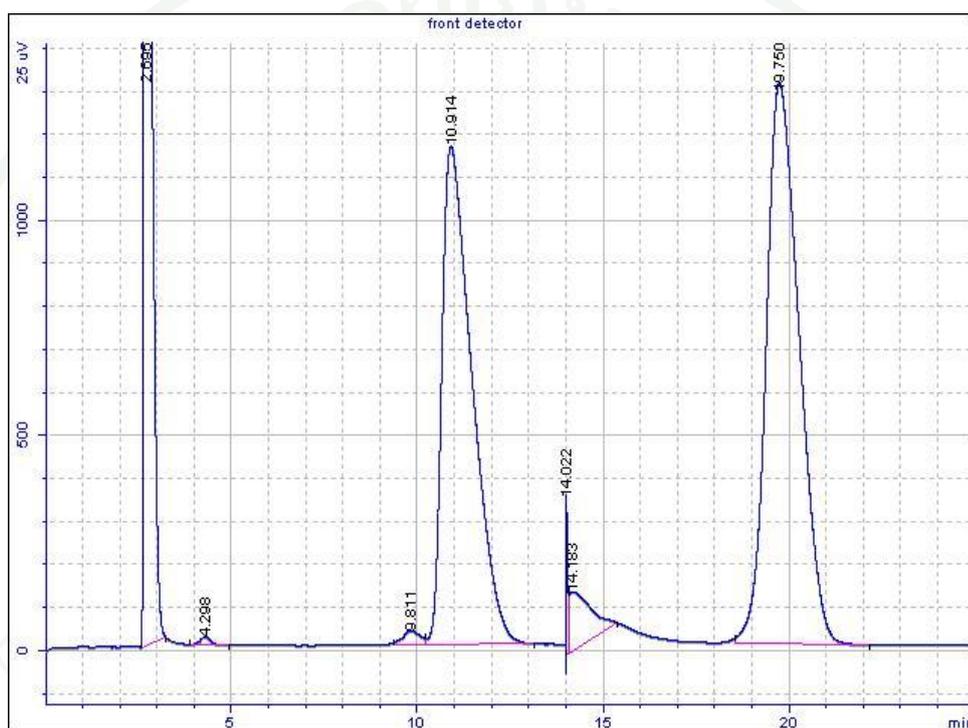


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.689	PB	0.149	39893.26150	20.29222
1	4.273	PP	0.331	342.09317	0.17401
1	9.757	BV	0.501	1056.37929	0.53734
1	10.841	VB	0.781	66079.40739	33.61213
1	19.716	BP	0.950	79727.78030	40.55455

Total Area = 172056.055

Sample name:	MCZA(4)/FER_3
Injection date:	31 March 2555 14:26:46
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



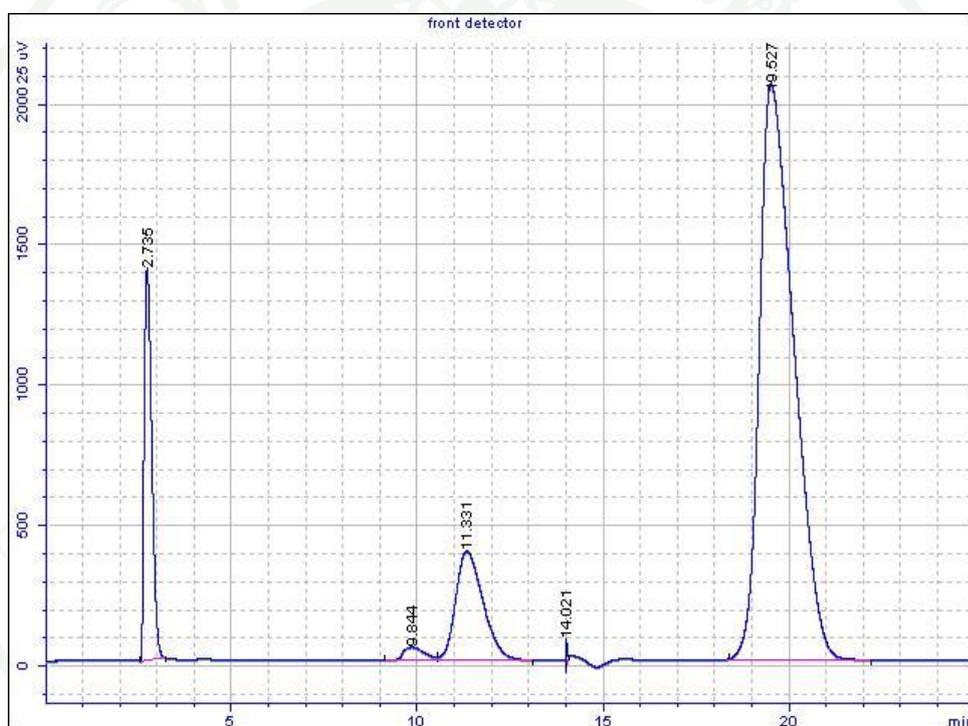
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.695	PB	0.157	44530.44286	22.56426
1	4.298	PP	0.300	367.09379	0.18601
1	9.811	BV	0.480	1075.46784	0.54496
1	10.914	VB	0.755	64974.48245	32.92357
1	19.750	BP	0.951	80154.40598	40.61547

Total Area = 197349.454

ภาคผนวก ข(5)

Sample name:	MCZA(5)/FER_1
Injection date:	21 March 2555 10:30:06
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

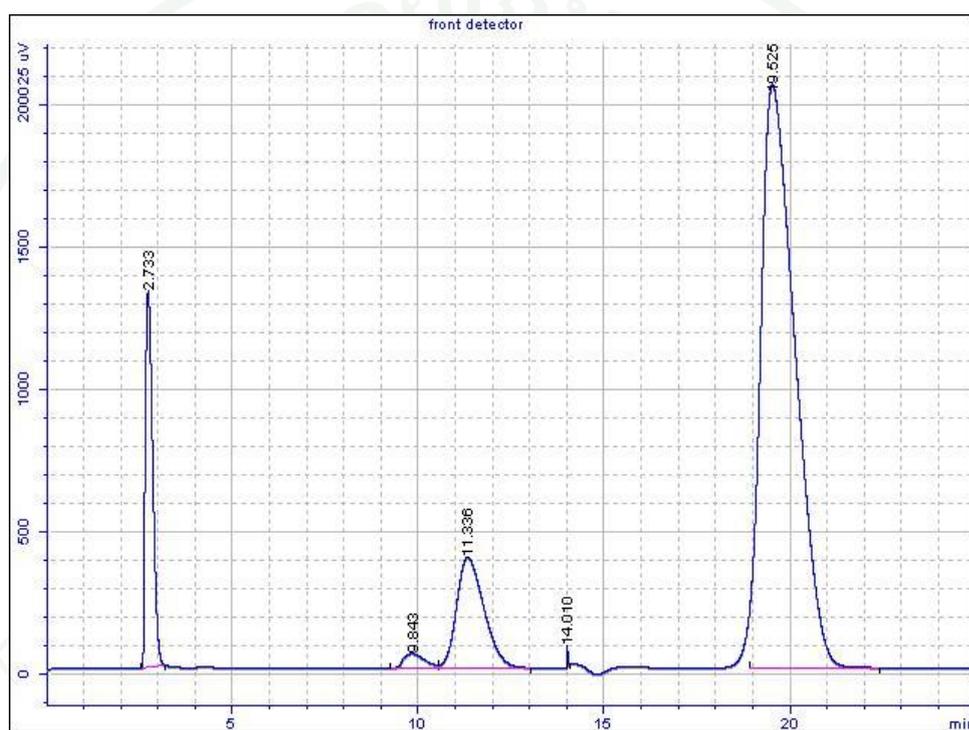


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.735	PB	0.167	19748.62949	11.40776
1	9.844	PV	0.543	1812.67634	1.04709
1	11.331	VB	0.672	19814.88425	11.44603
1	19.527	BP	0.906	131580.29612	76.00712

Total Area = 173115.752

Sample name:	MCZA(5)/FER_2
Injection date:	21 March 2555 11:19:53
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

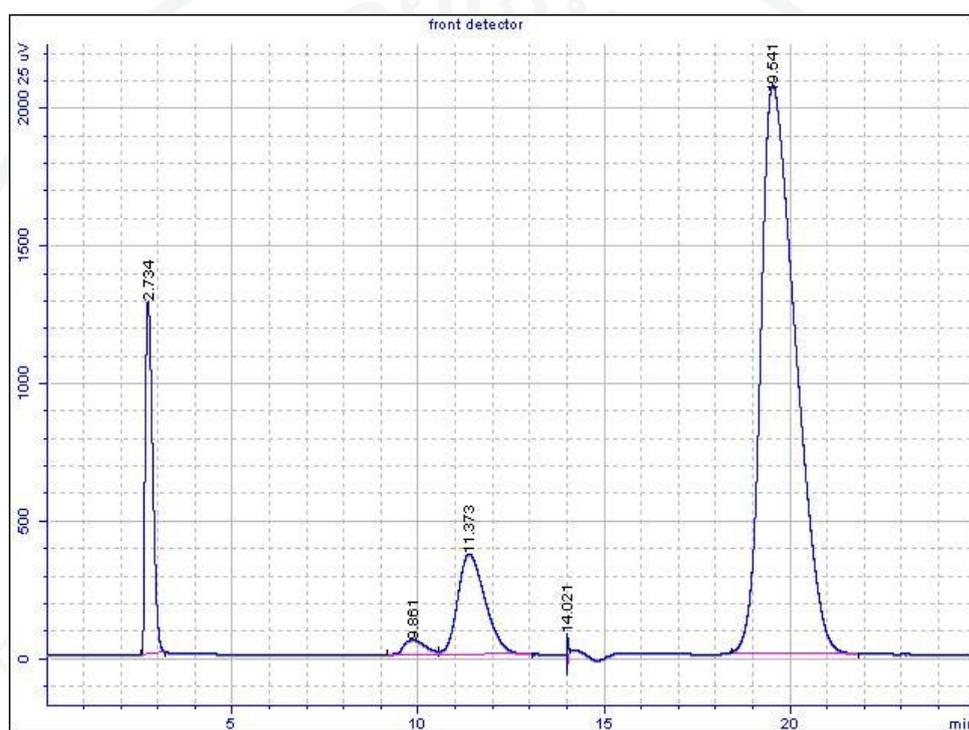


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.733	PB	0.162	18242.17900	10.60246
1	9.843	PV	0.503	1976.72448	1.14888
1	11.336	VB	0.779	19837.09672	11.52944
1	14.010	PB	0.020	119.18628	0.06927
1	19.525	BB	0.902	131880.86877	76.64994

Total Area = 172056.055

Sample name:	MCZA(5)/FER_3
Injection date:	21 March 2555 12:30:11
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.734	PB	0.163	17766.97215	10.31941
1	9.861	PV	0.496	2048.87564	1.19003
1	11.373	VB	0.775	18629.64727	10.82047
1	14.021	PB	0.022	181.30127	0.10530
1	19.541	BB	0.885	133543.55248	77.56478

Total Area = 172170.349



ภาคผนวก ค แสดงตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของก๊าซที่ออกจากถังปฏิกรณ์ ในกระบวนการสังเคราะห์ DME ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(Y) ที่สภาวะอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกกะปาสคาล และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 1,500 มิลลิลิตรต่อกรัมต่อชั่วโมง โดยใช้ คอลัมน์ Porapac Q และ Molecular sieve ประกอบด้วย

ภาคผนวก ค(1) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(0)

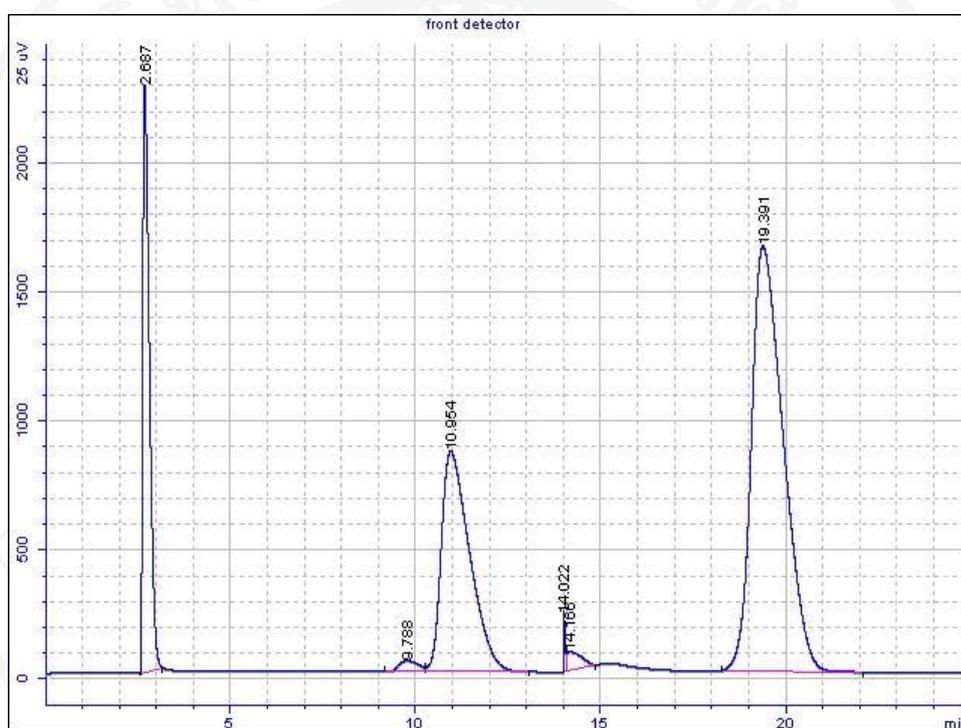
ภาคผนวก ค(2) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(0.1)

ภาคผนวก ค(3) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(0.25)

ภาคผนวก ค(4) ตัวเร่งปฏิกิริยา MCZA(2.5)/MFER(0.5)

ภาคผนวก ค(1)

Sample name:	MCZA(2.5)/MFER(0) _1
Injection date:	11 August 2555 7:33:41
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

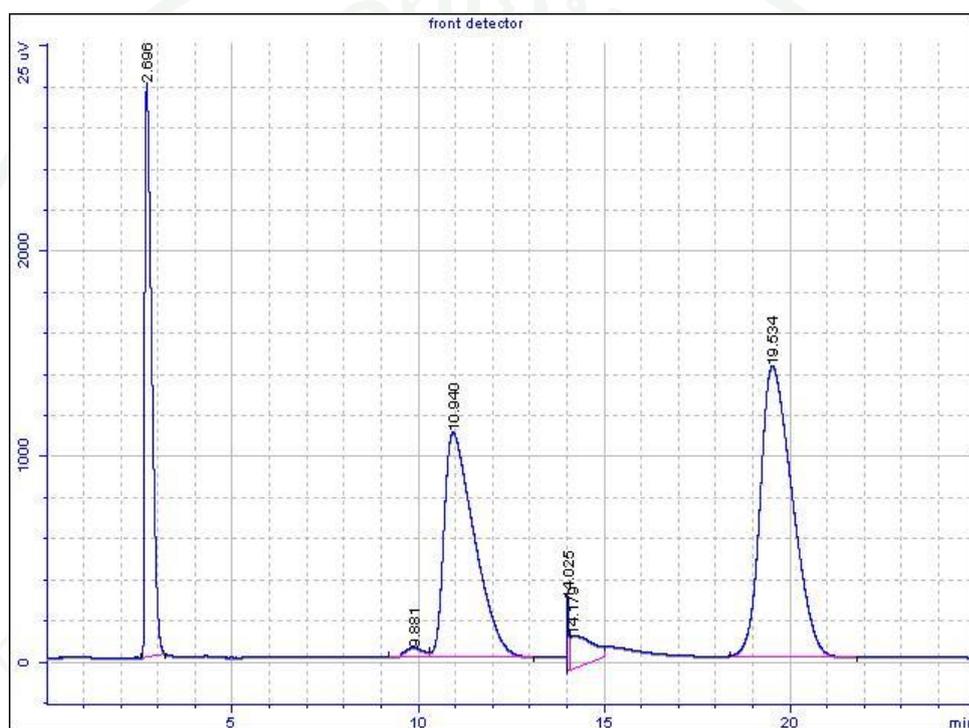


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.687	PB	0.145	27970.01042	15.87838
1	9.788	PV	0.532	1523.22448	0.86472
1	10.954	VB	0.773	45532.66335	25.84858
1	19.391	BB	0.913	98658.12958	56.00755

Total Area = 172170.349

Sample name:	MCZA(2.5)/MFER(0) _2
Injection date:	11 August 2555 7:03:25
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water

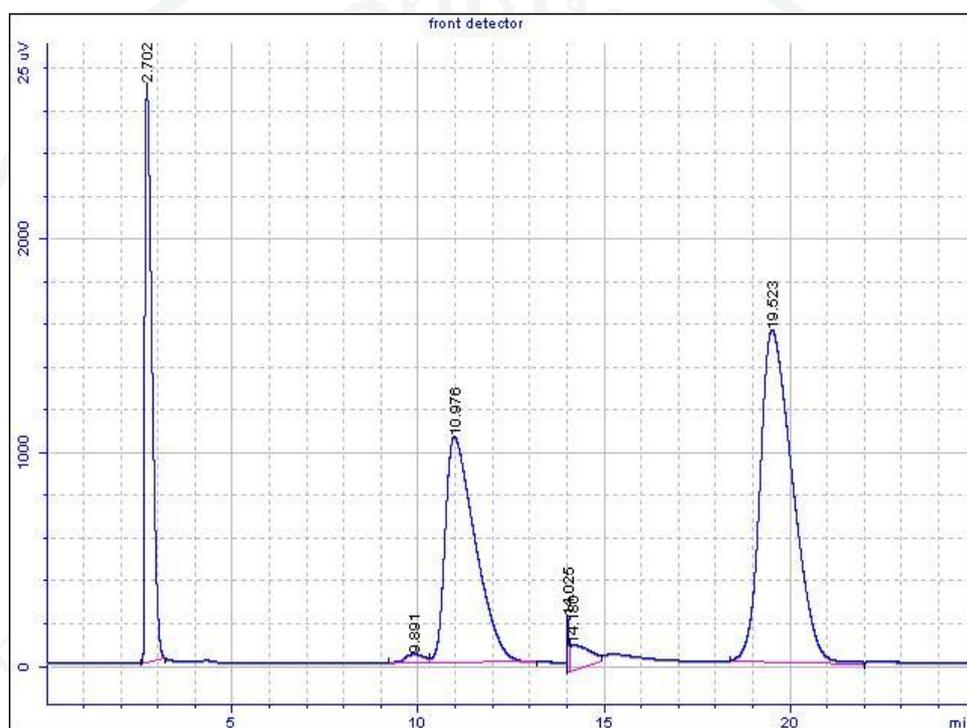


Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.696	PB	0.152	36012.98201	18.77190
1	9.881	BV	0.577	1615.47145	0.84207
1	10.940	VB	0.767	62130.97250	32.38601
1	19.534	BB	0.923	84822.04506	44.21381

Total Area = 191845.119

Sample name:	MCZA(2.5)/MFER(0)_3
Injection date:	11 August 2555 8:20:47
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



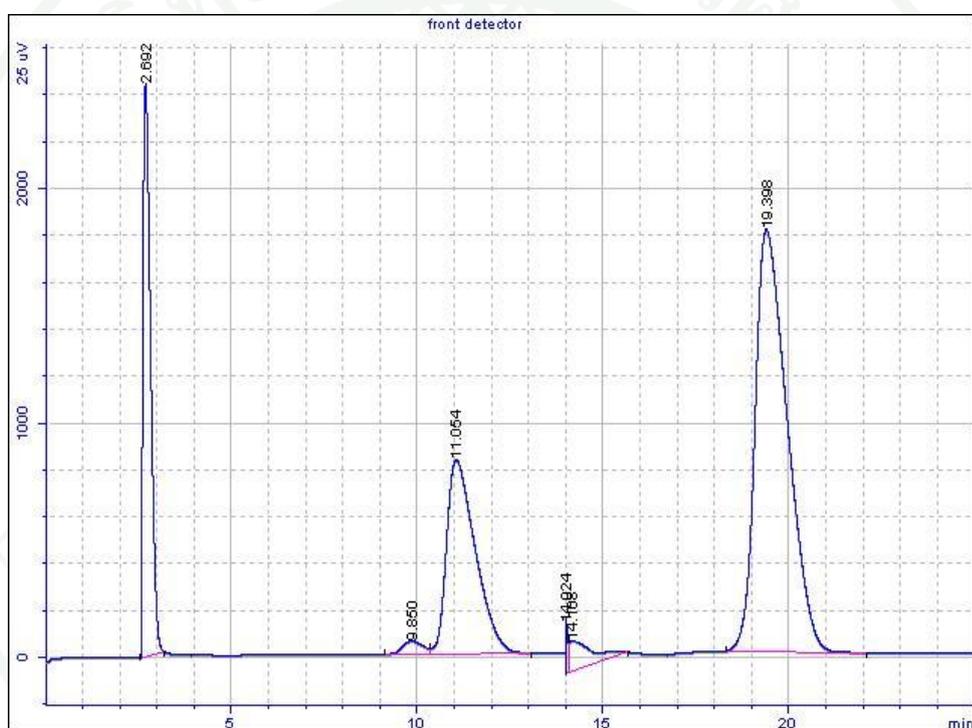
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.702	PB	0.155	35602.96582	18.17700
1	9.891	PV	0.478	1307.49779	0.66754
1	10.976	VB	0.776	59042.85571	30.14418
1	19.523	BP	0.937	95089.83818	48.54787

Total Area = 195868.204

ภาคผนวก ค(2)

Sample name:	MCZA(25)_MF(25) 1
Injection date:	16 August 2555 21:11:13
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



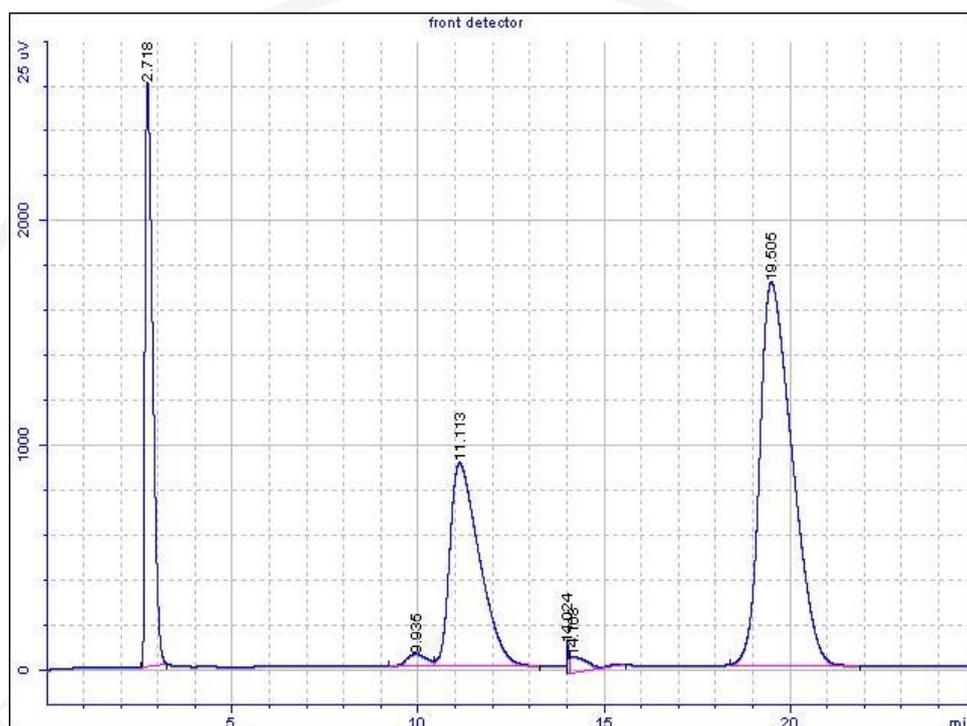
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.692	PB	0.167	34418.03868	17.69349
1	9.850	BV	0.615	2051.40788	1.05458
1	11.054	VB	0.780	44514.41510	22.88380
1	19.398	BP	0.923	108527.00018	55.79114

Total Area = 194523.732

Sample name:	MCZA(25)_MF(25) 2
--------------	-------------------

Injection date:	16 August 2555 22:54:40
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



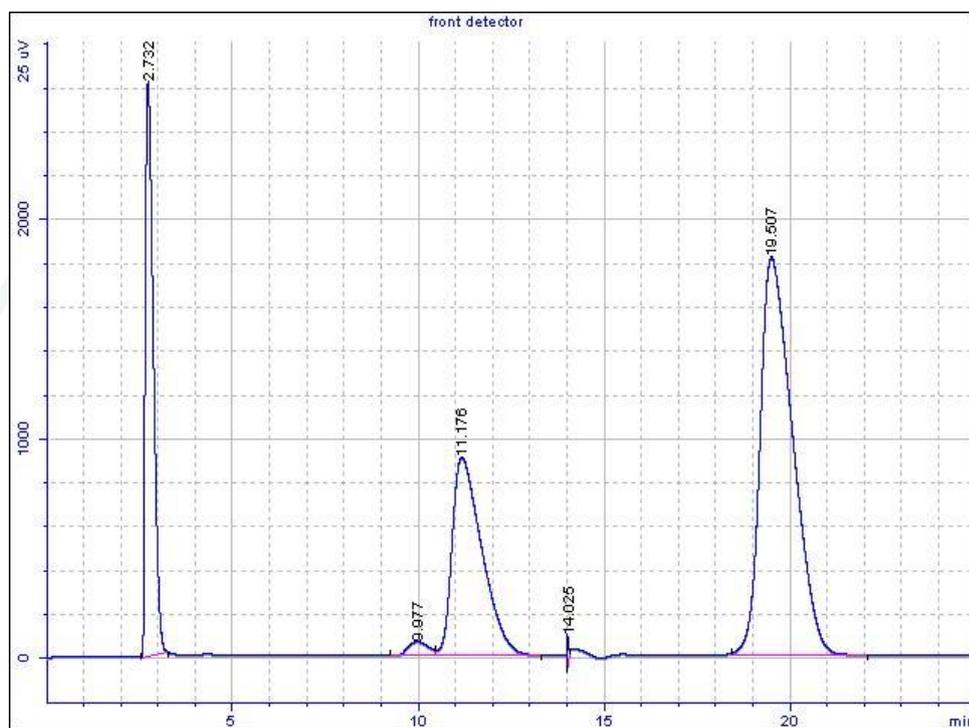
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.718	PB	0.168	37061.61020	17.69349
1	9.935	BV	0.585	1986.41970	1.05458
1	11.113	VB	0.781	49797.33612	22.88380
1	19.505	BB	0.923	103206.74476	55.79114

Total Area = 194330.274

Sample name:	MCZA(25)_MF(25) 3
Injection date:	16 August 2555 23:56:48

GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



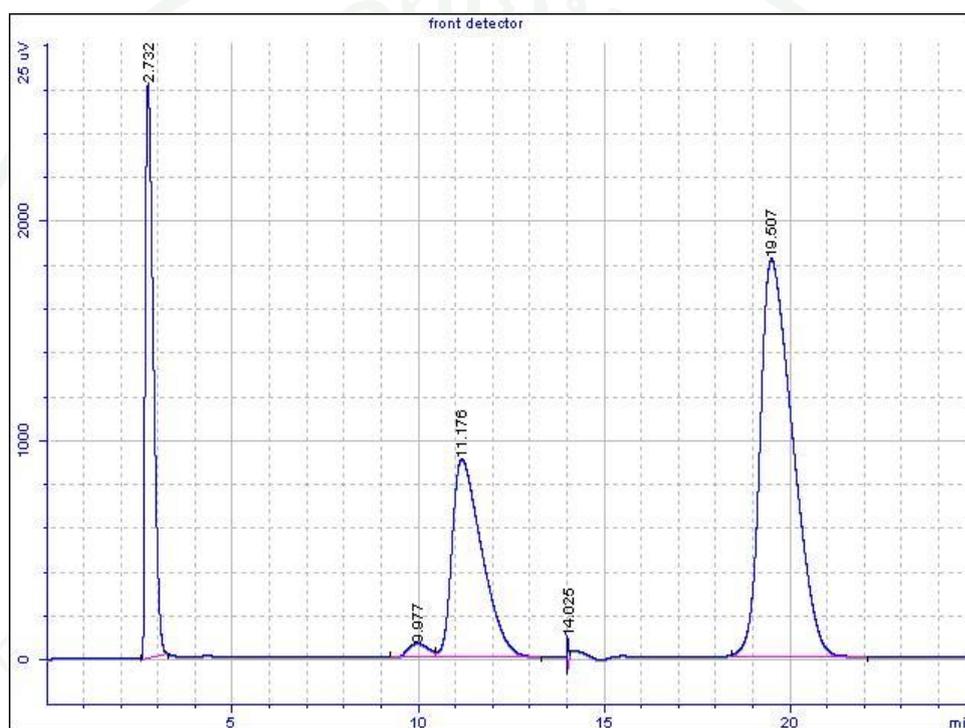
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.732	PB	0.176	39151.45902	19.36761
1	9.977	BV	0.557	2353.97148	1.16447
1	11.176	VB	0.736	50131.65504	24.79934
1	19.507	BB	0.870	110057.14628	54.44354

Total Area = 202149.126

ภาคผนวก ค(3)

Sample name:	MCZA(2.5)_MF(0.5)2
Injection date:	17 August 2555 14:49:10
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



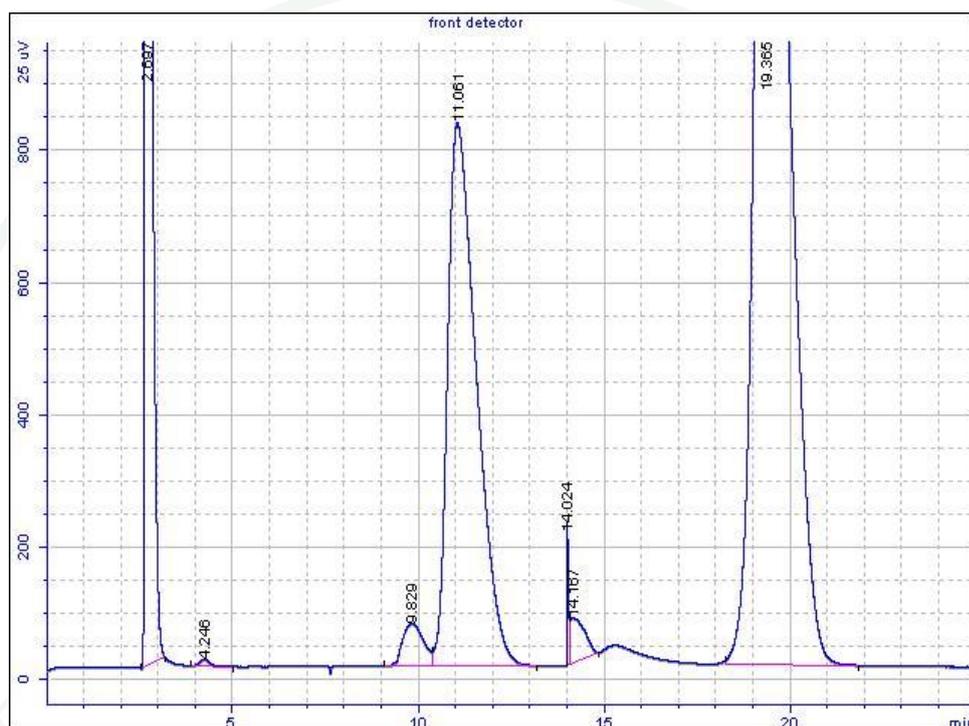
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.688	PB	0.180	26077.08652	19.36761
1	9.714	PV	0.619	2503.94484	1.16447
1	10.940	VB	0.766	42749.18130	24.79934
1	19.308	VB	0.929	114536.05462	54.44354

Total Area = 202149.126

Sample name:	MCZA(2.5)_MF(0.5)3
--------------	--------------------

Injection date:	17 August 2555 15:30:28
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



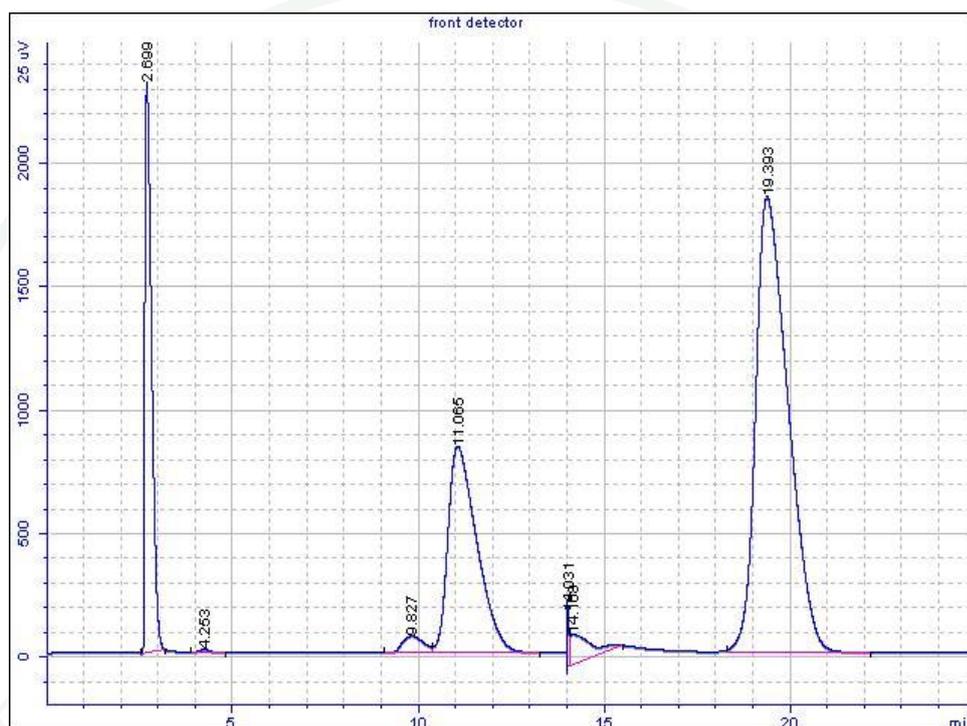
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.697	PB	0.146	27896.10340	14.78293
1	4.246	PP	0.302	202.61524	0.10737
1	9.829	PV	0.627	2494.41747	1.32186
1	11.061	VP	0.811	44037.58130	23.33676
1	19.365	BB	0.920	111805.41294	59.24884

Total Area = 188704.798

Sample name:	MCZA(2.5)_MF(0.5)4
--------------	--------------------

Injection date:	17 August 2555 15:56:33
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



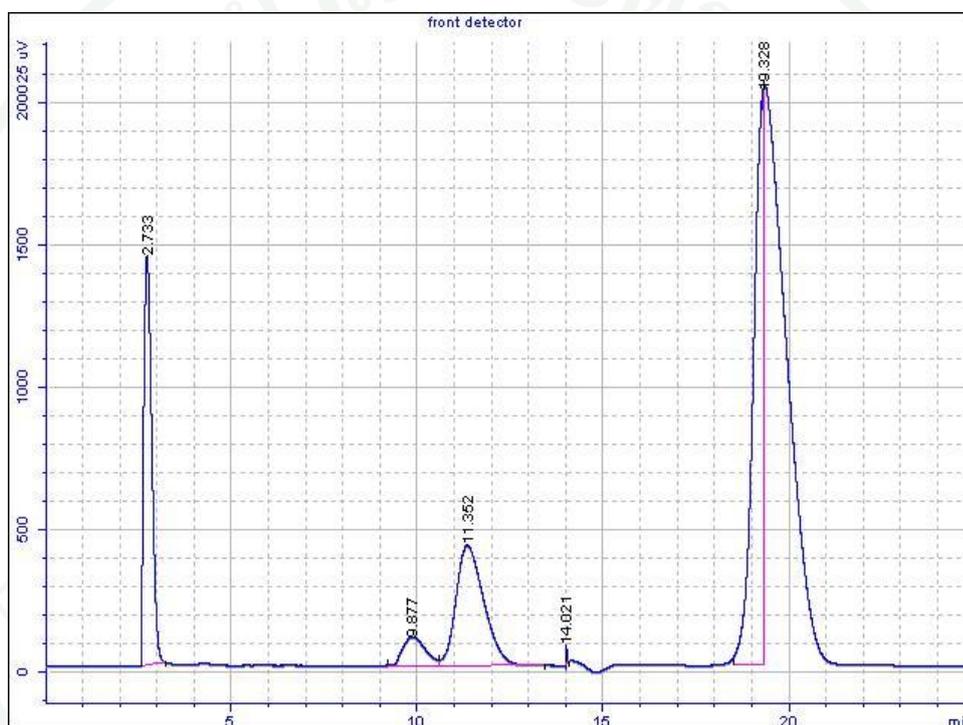
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.697	2.699	PB	0.148	29049.37734
1	4.246	4.253	PP	0.295	238.48796
1	9.829	9.827	BV	0.628	2570.57710
1	11.061	11.065	VP	0.773	45027.07924
1	19.365	19.393	BB	0.930	111482.1869

Total Area = 193350.121

ภาคผนวก ค(4)

Sample name:	MCZA(2.5)_MF(1)1
Injection date:	18 August 2555 7:28:32
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



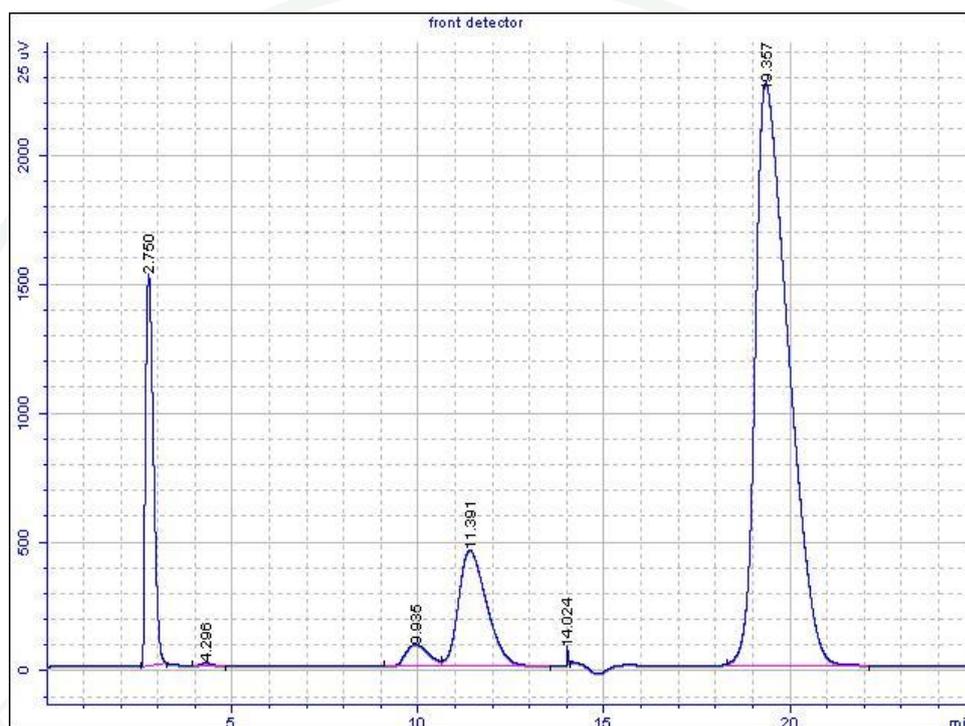
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.733	PB	0.176	21481.30868	24.69970
1	9.877	BV	0.636	4164.57824	4.78853
1	11.352	VP	0.754	21869.14957	25.14565
1	19.328	BB	0.231	39368.33301	45.26662

Total Area = 193350.121

Sample name:	MCZA(2.5)_MF(1)2
--------------	------------------

Injection date:	18 August 2555 6:33:41
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



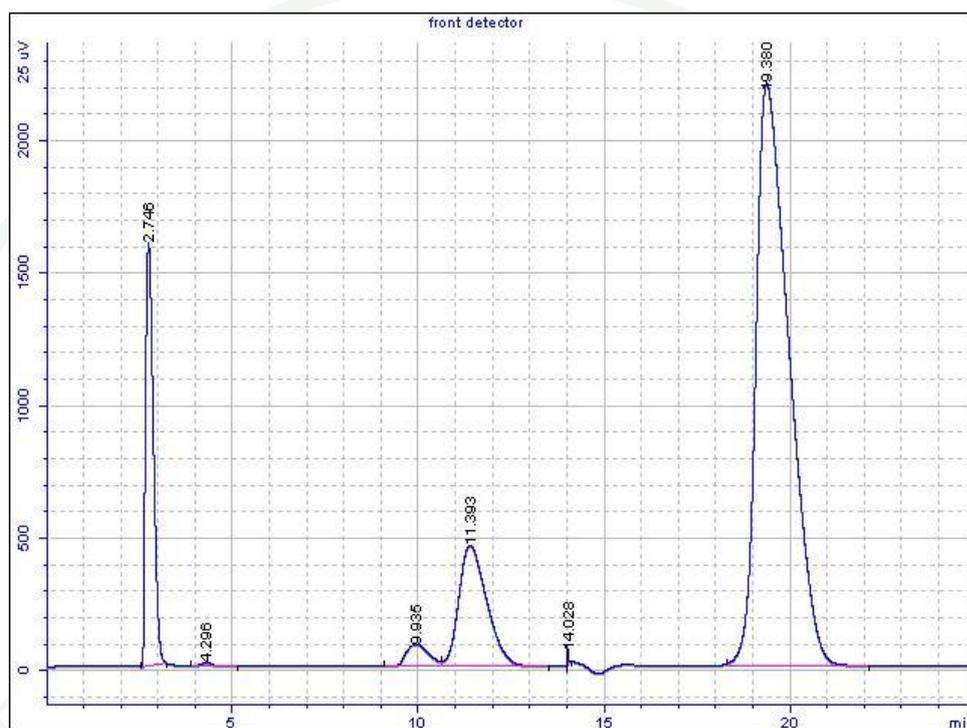
Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.750	PB	0.173	22325.90279	24.69970
1	4.296	PP	0.300	199.52181	4.78853
1	9.935	PV	0.659	3523.14265	25.14565
1	11.391	VB	0.807	23549.00495	45.26662
1	19.357	BB	0.929	138752.12238	

Total Area = 188474.885

Sample name:	MCZA(2.5)_MF(1)3
--------------	------------------

Injection date:	18 August 2555 6:33:41
GC Description:	GC6820 - SN: CN10536007
Signal description:	TCD1 A, front detector
Method:	Sample DME (series PQ-MS) not conden water



Area Percent Report

Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Area %
1	2.746	PB	0.171	23260.26005	24.69970
1	4.296	PP	0.317	282.99077	4.78853
1	9.935	BV	0.667	3514.50197	25.14565
1	11.393	VP	0.811	23927.48679	45.26662
1	19.380	BB	0.928	135009.87877	

Total Area = 186093.303



ภาคผนวก ง
การคำนวณหาปริมาณสารจากการทำปฏิกิริยา

1. การคำนวณค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

การแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) คือจำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกใช้ไปในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเทียบกับจำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการได้ดังนี้

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{\text{CO}_i - \text{CO}_o}{\text{CO}_i} \times 100\%$$

โดยที่ CO_i คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

CO_o คือ จำนวนโมลสุดท้ายของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

2. การคำนวณค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) คือจำนวน C โมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับจำนวนโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ไป

$$\text{DME Selectivity (\%)} = \frac{2n_{\text{DME}}}{\text{CO}_i - \text{CO}_o} \times 100\%$$

$$\text{CH}_3\text{OH Selectivity (\%)} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\text{CO}_i - \text{CO}_o} \times 100\%$$

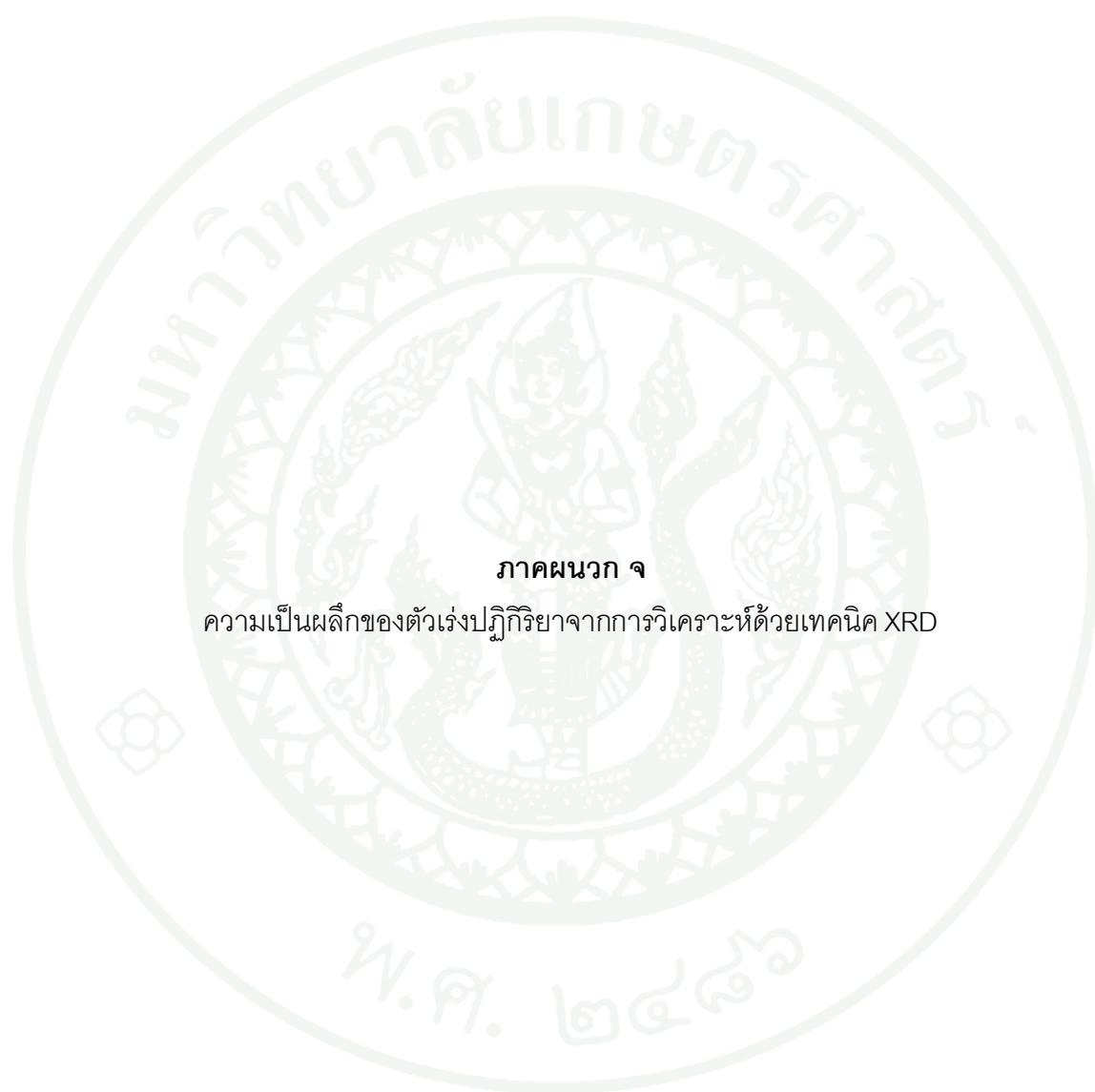
$$\text{CO}_2 \text{ Selectivity (\%)} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\text{CO}_i - \text{CO}_o} \times 100\%$$

โดยที่ n_i คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ i

3. การคำนวณหาร้อยละของผลได้

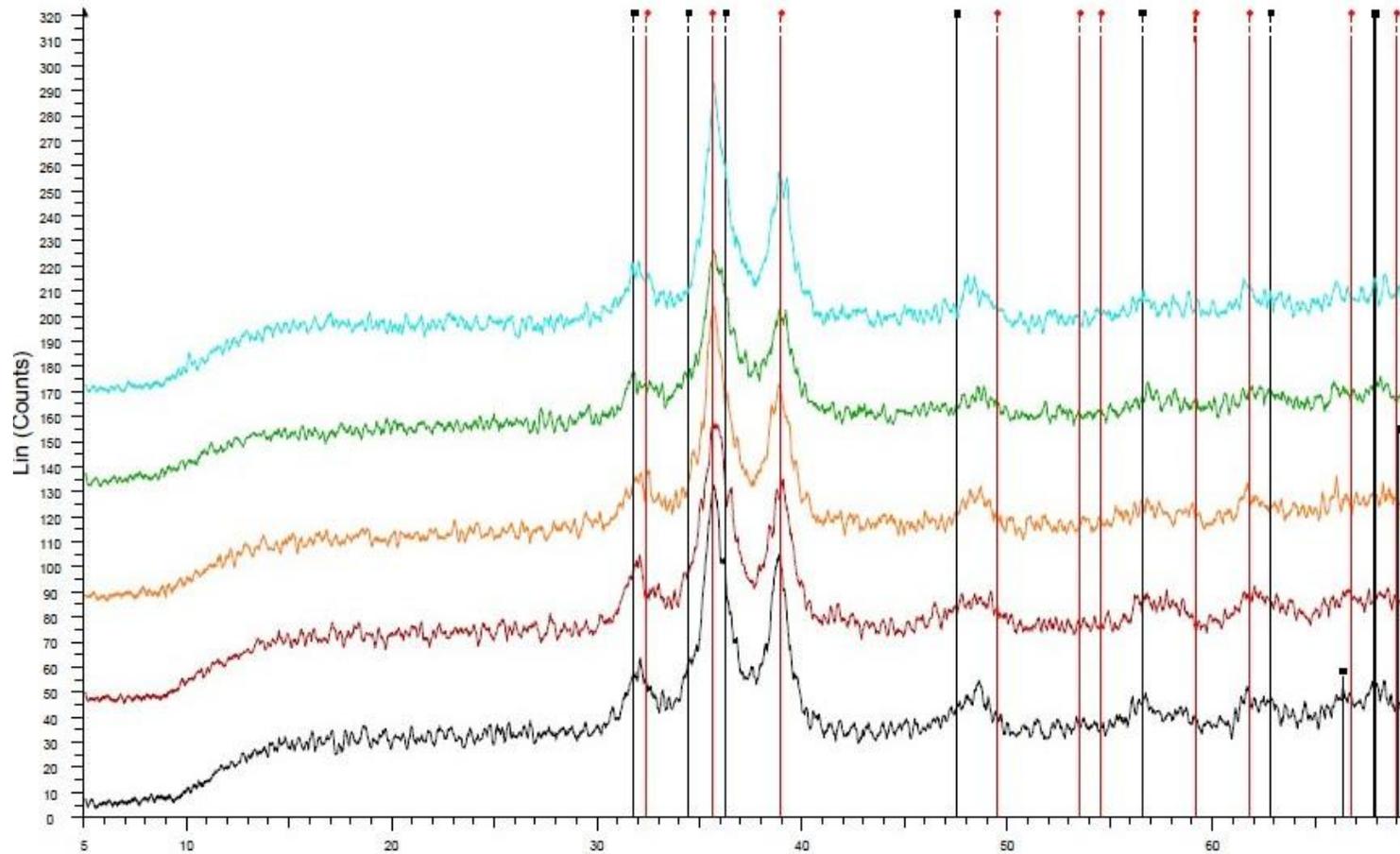
การหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) คือ จำนวน C โมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับจำนวนโมลของสารตั้งต้น สามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการได้ดังนี้

$$\text{DME Yield (\%)} = \frac{2n_{\text{DME}}}{\text{CO}_i} \times 100\%$$



ภาคผนวก จ

ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD



1 - File: 1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - T
Operations: Import

2 - File: 2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - T
Operations: Y Scale Add 42 | Import

3 - File: 3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - T
Operations: Y Scale Add 63 | Import

4 - File: 4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - T
Operations: Y Scale Add 130 | Import

5 - File: 5.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.5 s - T
Operations: Y Scale Add 167 | Import

00-036-1451 (*) - Zincite, syn - ZnO - Y: 472.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.24982 - b
00-003-0867 (D) - Tenorite - CuO - Y: 298.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดผลึกจากสมการของ Scherrer

$$\text{จากสมการของ Scherrer คือ ขนาดผลึก} = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta}$$

โดยที่ λ ของ Cu-K_α เท่ากับ 0.15406 nm

$$B = \frac{B^\circ \times \pi}{180^\circ}, B^\circ \text{ คือ ความกว้างของพีคที่ระดับความสูงครึ่งหนึ่งของพีค}$$

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล MCZA(0)

สำหรับ CuO ที่ $2\theta = 38.94$ จะได้ $\theta = 19.47$

$$B^\circ = 0.877$$

$$B = \frac{0.877\pi}{180^\circ} = 0.015$$

$$\begin{aligned} \text{จะได้ขนาดผลึกของ CuO} &= \frac{0.89 \times 0.15406}{0.015 \cos(19.47)} \\ &= 9.513 \text{ nm} \end{aligned}$$

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล MCZA(1)

สำหรับ CuO ที่ $2\theta = 39.08$ จะได้ $\theta = 19.54$

$$B^\circ = 1.249$$

$$B = \frac{1.249\pi}{180^\circ} = 0.022$$

$$\begin{aligned} \text{จะได้ขนาดผลึกของ CuO} &= \frac{0.89 \times 0.15406}{0.022 \cos(19.54)} \\ &= 6.682 \text{ nm} \end{aligned}$$



ภาคผนวก จ

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค N₂-physorption

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค N₂-physisorption

1. MCZA(0)

	MCZA(0)
SURFACE AREA DATA	
Multipoint BET	42.48
Langmuir Surface Area	65.49
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	38.54
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	56.38
PORE VOLUME DATA	
Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3995.9 Å at P/Po = 0.99519	0.42
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	0.42
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	0.42
PORE SIZE DATA	
Average Pore Diameter	400.10
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	30.67
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	303.90

2. MCZA(1)

	MCZA(1)
SURFACE AREA DATA	
Multipoint BET	52.72
Langmuir Surface Area	81.81
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	45.91
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	64.76
PORE VOLUME DATA	
Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3995.9 μ at P/Po = 0.99519	0.43
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	0.42
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	0.42
PORE SIZE DATA	
Average Pore Diameter	322.80
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	304.70
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	299.40

3. MCZA(2.5)

	MCZA(2.5)
SURFACE AREA DATA	
Multipoint BET	55.57
Langmuir Surface Area	87.71
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	52.58
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	73.21
PORE VOLUME DATA	
Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3995.9 μ at P/Po = 0.99519	0.36
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	0.36
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	0.36
PORE SIZE DATA	
Average Pore Diameter	261.80
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	22.00
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	308.00

4. MCZA(4)

	MCZA(4)
SURFACE AREA DATA	
Multipoint BET	50.78
Langmuir Surface Area	78.55
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	43.49
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	57.16
PORE VOLUME DATA	
Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3995.9 μ at P/Po = 0.99519	0.42
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	0.41
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	0.42
PORE SIZE DATA	
Average Pore Diameter	329.80
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	306.20
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	307.50

5. MCZA(5)

	MCZA(5)
SURFACE AREA DATA	
Multipoint BET	35.68
Langmuir Surface Area	55.72
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	37.13
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	45.12
PORE VOLUME DATA	
Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3995.9 at P/Po = 0.99519	0.34
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	0.34
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	0.34
PORE SIZE DATA	
Average Pore Diameter	378.90
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	14.35
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	302.50

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ -นามสกุล	นางสาวนิศารัตน์ สหกิจ
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 31 มกราคม 2530
สถานที่เกิด	กาญจนบุรี
ประวัติการศึกษา	ระดับมัธยมต้น โรงเรียนกาญจนาอนุเคราะห์ จังหวัดกาญจนบุรี ระดับมัธยมปลาย โรงเรียนวิสุทธิรังษี จังหวัดกาญจนบุรี ระดับอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปี การศึกษา 2551
ผลงานดีเด่นและรางวัล	- KCU-IENC 2012 Best paper award จากงานประชุม วิชาการ The 4 th KCU International Engineering Conference 2012 - รางวัลเกียรติยศแก่นิสิตที่ได้รับรางวัลระดับนานาชาติ (ระดับปริญญาโท) จากบัณฑิตวิทยาลัย ม.เกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุน Asian Development Bank-Kasetsart University (ADB-KU)