



บทความวิจัย

บทความจากงานประชุมวิชาการทางวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 26 (TlchE2016)

ผลของปริมาณโลหะโครเมียมบนตัวรองรับไดอะตอมไมต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

เมตตา บัวพันธ์ วิสสุตา ญรั้งสี เอกลักษณ์ เนตรมณี ทินกร คำแสน อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ และ สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์*
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ศูนย์วิจัยด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 08-1832-0382 อีเมล: sutasineene@kku.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2017.11.012

รับเมื่อ 1 มิถุนายน 2560 ตอรับเมื่อ 30 สิงหาคม 2560 เผยแพร่ออนไลน์ 14 พฤศจิกายน 2560

© 2017 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนตัวรองรับไดอะตอมไมต์ที่มีปริมาณโลหะที่แตกต่างกัน ถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบด-นิ่ง ณ ความดันบรรยากาศในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 350°C จากผลการทดลองการเพิ่มปริมาณโครเมียมในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการแปลงผันเมทานอลสูงขึ้นที่ทุกสภาวะอุณหภูมิ และให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงถึงร้อยละ 99 ทุกสภาวะ อีกทั้งการเพิ่มปริมาณโลหะโครเมียมทำให้ค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวสูงขึ้น แต่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง พบว่าปริมาณโลหะออกไซด์และความเป็นกรดมีผลต่อปฏิกิริยามากกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cr/DM ให้ร้อยละการแปลงผันเมทานอลสูงที่สุดถึงร้อยละ 91.7 และมีเสถียรภาพคงที่ในขณะที่ทำการทดลองเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

คำสำคัญ: ไดเมทิลอีเทอร์, ไดอะตอมไมต์, โครเมียม, ปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล

การอ้างอิงบทความ: เมตตา บัวพันธ์ วิสสุตา ญรั้งสี เอกลักษณ์ เนตรมณี ทินกร คำแสน อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ และ สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์, “ผลของปริมาณโลหะโครเมียมบนตัวรองรับไดอะตอมไมต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล,” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 27, ฉบับที่ 4, หน้า 751-759, ต.ค.-ธ.ค. 2560

Effect of Chromium Loading on Diatomite for the Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol

Medta Boupan, Witsuta Nuttharungsri, Ekkalak Netmanee, Tinnakorn Kumsaen Arthit Neramittagapong and Sutasinee Neramittagapong*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand

Research Center for Environmental and Hazardous Substance Management, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 08-1832-0382, E-mail: sutasineene@kku.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2017.11.012

Received 1 June 2017; Accepted 30 August 2017; Published online: 14 November 2017

© 2017 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

This research investigates the results of catalytic methanol dehydration for synthesis of dimethyl ether using chromium on diatomite catalyst with different the metal loading. The reactions were performed in pack-bed reactor at temperature between 250 to 350°C. According to the experimental results, the conversion of methanol increased with the increase of chromium loading on diatomite catalyst. DME selectivity was up to 99 percent. The surface acidity increased due to chromium loading, whereas the surface areas decreased. It was found that metal oxide loading and surface acidity affected reaction rates more than the surface area of the catalyst. Finally, 15%Cr/DM catalyst give high methanol conversion at 91.7 percent and it has exhibited good stability during the 12 hour experiment. The catalyst has shown efficient synthesis of dimethyl ether from methanol.

Keywords: Dimethyl-ether, Diatomite, Chromium, Dehydration

1. บทนำ

ปัจจุบันพลังงานทางเลือกได้ถูกศึกษา ค้นคว้า เพื่อคาดหวังที่จะนำมาใช้แทนพลังงานเชื้อเพลิงจากซากฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัดและกำลังจะหมดไป ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether; DME) เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ ถูกศึกษาเพื่อนำมาใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) เพราะมีคุณสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกัน และยังมีข้อได้เปรียบคือสามารถกลั่นตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่า อีกทั้งยังเป็นพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเผาไหม้แล้วมีการปล่อยออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในปริมาณน้อย เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนในอนาคต [1]

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้ 2 วิธี ได้แก่ วิธีทางตรง คือ สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ (CO:H_2) และวิธีทางอ้อมจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) พบว่าวิธีทางอ้อมได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากสามารถต่อยอดจากโรงงานผลิตเมทานอลได้ อีกทั้งยังปรับลดสัดส่วนของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ตามความต้องการของตลาดได้อีกด้วย โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล มักใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรดไม่สูงมากนัก ตามสมการที่ (1)



ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีที่ความกรดอ่อน (Weak Acid) ส่วนกรดแก่ (Strong Acid) มีผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดไฮโดรคาร์บอน (Coke) ที่ไม่พึงประสงค์ ซึ่งเป็นสาเหตุการเสื่อมอย่างรวดเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยา มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูงและมีแนวโน้มการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่ต่ำ [2] ซีโอไลต์และแกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายสำหรับกระบวนการนี้ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ยังพบข้อเสียอยู่ คือ ซีโอไลต์ [3] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความ

เป็นกรดที่มากเกินไป จะทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน ปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเสื่อมอย่างรวดเร็ว ส่วนแกมมาอะลูมินา [4] ถึงแม้จะมีความเป็นกรดที่ต่ำกว่าซีโอไลต์ แต่โดยธรรมชาติแล้วแกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบน้ำ ทำให้เกิดการบล็อกของน้ำบนพื้นผิวว่องไวไม่ให้เมทานอลทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวได้

งานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าไดอะตอมไมต์ [5] เป็นดินเบาทางธรรมชาติ ที่มีโครงสร้างเป็นทรงกระบอกที่มีรูพรุนอยู่ประมาณ 30 ตารางเมตรต่อกรัม ที่ประกอบไปด้วยซิลิกาและอะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก มีความหนาแน่นต่ำ มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี มีความสามารถในการดูดซับสูง เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับ (Absorbent) สารตัวเติม (Filler) สารยืดเกาะ (Extender) รวมไปถึงถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supported Catalyst) ต่อมา Pranee *et al.* [6] จึงได้นำไดอะตอมไมต์มาใช้เร่งปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล เพราะพบว่ามีความเป็นกรดไม่สูงมากนัก การทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์ให้ค่าร้อยละผลได้ที่ต่ำ จากนั้นจึงได้ปรับปรุงด้วยการเติมโลหะทรานสิชันร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าโครเมียม (Cr) มีค่าร้อยละผลได้และค่าการเลือกเกิดอยู่ในระดับที่ดี โดยได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 250–350°C อย่างไรก็ดีตามยังไม่ได้ศึกษาถึงผลกระทบของปริมาณโลหะโครเมียมที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาผลของปริมาณโครเมียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (Selectivity) และค่าร้อยละการแปลงผัน (Conversion) ของปฏิกิริยาในช่วงสภาวะดังกล่าว

2. วิธีวิจัย

2.1 การเตรียมตัวรองรับ

เตรียมตัวรองรับไดอะตอมไมต์ด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิด (Closed-Reflux) โดยตัดแปลงวิธีการของ Chaisena *et al.* [5] นำไดอะตอมไมต์จากจังหวัดลำปางขนาดน้อยกว่า 180 ไมโครเมตร มาชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก

(H₂SO₄, RCI Labscan Limited, Thailand) ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นล้างไดอะตอมไมต์ด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI) จน pH เท่ากับ 7 นำไปแยกตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3,500 รอบ/นาที เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวรองรับที่เตรียมได้ใช้สัญลักษณ์เป็น DM

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet-impregnation) โดยใช้สารละลายโครเมียมไนเตรท (Cr(NO₃)₃·9H₂O, Asia Pacific Specialty Chemicals Limited, Australia) เป็นแหล่งของโครเมียมบนไดอะตอมไมต์ หลังจากเตรียมเสร็จนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทั้งนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะที่แตกต่างกัน 3 ค่า โดยให้มีร้อยละ Cr โดยน้ำหนักของโครเมียม เท่ากับ 5, 10 และ 15 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้ กำหนดให้ใช้สัญลักษณ์เป็น 5%Cr/DM, 10%Cr/DM และ 15%Cr/DM ตามลำดับ

2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลึกและออกไซด์ของโลหะ ด้วยวิธีวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD, Model D8 Advance, Bruker BioSpin AG, Germany) วัดองศาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (2θ) จาก 5–85 องศา อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Nitrogen Adsorption – Desorption (NOVA 1200e, Quantachrome, USA) โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโครเมียมบนไดอะตอมไมต์ด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, S-3000N, Hitachi, Japan) หาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการคายซับแอมโมเนีย (NH₃-TPD) โดยเครื่อง BEL JAPAN Model BELCAT-B ด้วยตัวตรวจวัดชนิด

Thermal Conductivity Detector (TCD) ใช้แก๊สดูดซับแอมโมเนียร้อยละ 5 โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 100 ถึง 950°C พบว่าค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้กรด 2 ชนิด คือ กรดอ่อน ที่อุณหภูมิ 100–400°C และกรดแก่ ที่อุณหภูมิ 400–800°C สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว ได้ถูกนำมาตรวจสอบปริมาณการสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ (TGA–50, Shimadzu, Japan) โดยอุณหภูมิเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 700°C มีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C/นาที

2.4 การศึกษาปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล

การศึกษาปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม โดยที่เมทานอลจะถูกป้อนเข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพา ให้มีความเข้มข้นของเมทานอลต่อไนโตรเจนเป็นร้อยละ 25 โดยปริมาตร ใช้อัตราการไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) ทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350°C จากนั้นวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (GC, Shimadzu, GC-14B) ด้วยตัววัดสัญญาณสองชนิดคือ สัญญาณ Thermal Conductivity Detector (TCD) และ สัญญาณ Flame Ionization Detector (FID) โดยมีคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกสาร คือ Porapak T และ Molecular Sieve 13x พร้อมทั้งคำนวณร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ตามสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ

$$\text{conversion} = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i \times C_i)}{M + \sum_{i=1}^n (n_i \times C_i)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{n_i \times C_i}{\sum_{i=1}^n (n_i \times C_i)} \times 100 \quad (2)$$

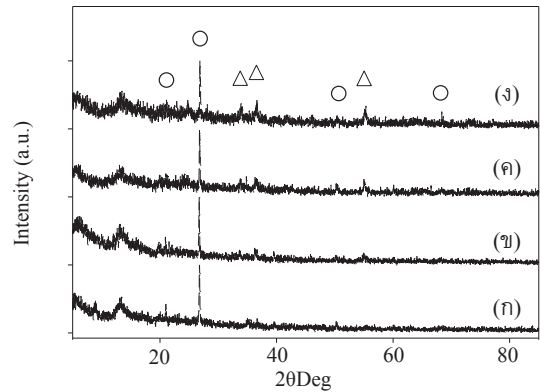
เมื่อ M คือ โมลของเมทานอลขาออก
 n_i คือ โมลของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น
 C_i คือ จำนวนคาร์บอนอะตอมในสารประกอบ
 i คือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

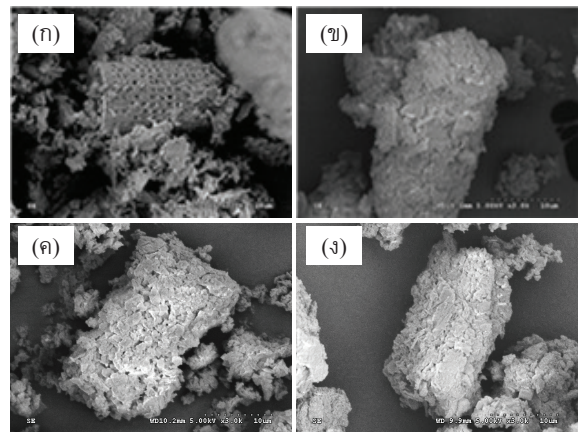
3.1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนไดอะตอมไมต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนไดอะตอมไมต์ที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดงในรูปที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยา DM พบพีคหลัก (Main Peak) คือ ควอตซ์และอะลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานของไดอะตอมไมต์ สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [7], [8] การเติมโลหะโครเมียมไม่ได้เปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐานและยังพบพีคของ Cr_2O_3 [9] ที่เด่นชัดเมื่อเติมโครเมียมร้อยละ 15 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโครเมียมน้อยกว่าร้อยละ 10 ไม่พบพีคของ Cr_2O_3 เนื่องจากเกิดการกระจายตัวที่ดีของ Cr_2O_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

จากผลของ SEM ตัวเร่งปฏิกิริยา DM ในรูปที่ 2 (ก) พบโครงสร้างทรงกระบอกของไดอะตอมไมต์ ส่วนในรูปที่ 2 (ข), 2 (ค) และ 2 (ง) พบว่าบริเวณพื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์มี Cr_2O_3 เคลือบอยู่ ซึ่งลักษณะนี้ส่งผลถึงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย แสดงในตารางที่ 1 เมื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงจากช่วงแรกที่ไม่มีการเติมโครเมียม ซึ่งเป็นผลมาจาก Cr_2O_3 ที่เกิดขึ้นเข้าไปปิดรูพรุนของไดอะตอมไมต์ จากรูปที่ 2 จะเห็นได้ว่า Cr_2O_3 เคลือบอยู่บนผิวหน้าของไดอะตอมไมต์ ไม่ได้เคลือบฝังเข้าไปในรูพรุน เนื่องจาก Cr_2O_3 มีอนุภาคใหญ่กว่ารูพรุน และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มที่มีการเติมโครเมียมในปริมาณที่มากขึ้น พบว่าไม่เกิดข้อแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cr/DM และ 10%Cr/DM แต่เมื่อเพิ่มปริมาณถึง 15%Cr/DM มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 23 เป็น 28 m^2/g อาจเพิ่มขึ้นตามพื้นที่ผิวของอนุภาค Cr_2O_3 เอง สอดคล้องกับผลของ XRD



รูปที่ 1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD เมื่อ \circ คือ ควอตซ์ (Quartz) และ \triangle คือ Cr_2O_3 สำหรับ (ก) DM (ข) 5%Cr/DM (ค) 10%Cr/DM และ (ง) 15%Cr/DM



รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำลังขยาย 3,000 เท่า (ก) DM (ข) 5%Cr/DM (ค) 10%Cr/DM และ (ง) 15%Cr/DM

ผลของการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาด้วยวิธีการคายซับแอมโมเนีย ในตารางที่ 1 การเติมโลหะโครเมียมมีผลกระทบต่อพื้นที่ผิวความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าความเป็นกรดอ่อนมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าความเป็นกรดทั้งหมดสูงขึ้นด้วย เนื่องจาก Cr_2O_3 ที่เกิดขึ้น มีค่าความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเอง [10] ดังนั้นการปรับปรุงดังกล่าวจึงช่วย

ส่งเสริมพื้นที่ผิวความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีค่าความเป็นกรดที่เหมาะสมขึ้น แสดงค่าความเป็นกรดสูงสุดที่การเติม Cr ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แต่การเติม Cr ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ความเป็นกรดกลับลดลง อาจเป็นไปได้ว่าการเติม Cr ที่มากขึ้น ส่งผลให้ Cr_2O_3 เคลือบเติมพื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์จึงพบเฉพาะความเป็นกรดของ Cr_2O_3 เท่านั้น

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	SBET (m ² g)	ปริมาณกรด (mol/m ³)		
		Weak*	Strong**	Total
DM	33.5	2.3	15.5	17.9
5%Cr/DM	23.9	3.1	16.6	19.7
10%Cr/DM	23.3	7.6	27.5	35.0
15%Cr/DM	28.6	4.7	15.9	20.6

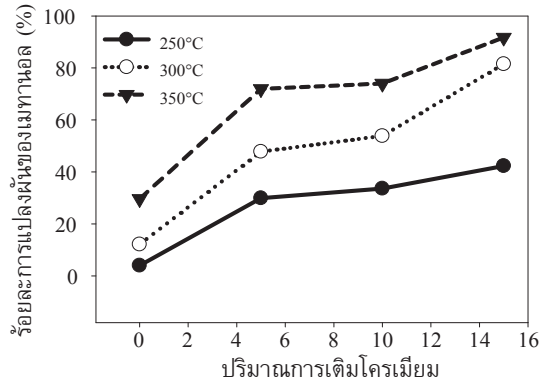
*ช่วงอุณหภูมิ 100–400°C

**ช่วงอุณหภูมิ 400–800°C

3.2 ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนไดอะตอมไมต์

ผลของร้อยละการแปลงผันของเมทานอลต่อปริมาณการเติมโลหะโครเมียม ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 3 พบว่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา สอดคล้องกับงานวิจัยการหนานี้ [11], [12] และให้ผลของค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงถึงร้อยละ 99 ในทุกสภาวะ (ไม่แสดงภาพ)

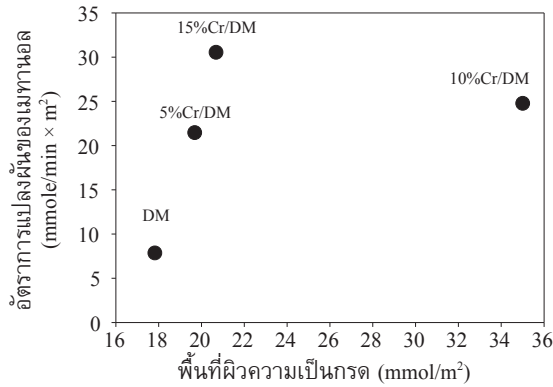
จากรูปที่ 3 เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา DM ให้ค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่แตกต่างกันเล็กน้อยในทุกช่วงอุณหภูมิ แต่เมื่อเติม Cr กลับสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น พบว่าการเติม Cr ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลใกล้เคียงกัน ในขณะที่การเติม Cr ร้อยละ 15 กลับให้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สูงขึ้นอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site) ของ Cr_2O_3 มีผลต่อปฏิกิริยา ค่อนข้างเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cr/DM ให้ผลที่ดีที่สุด



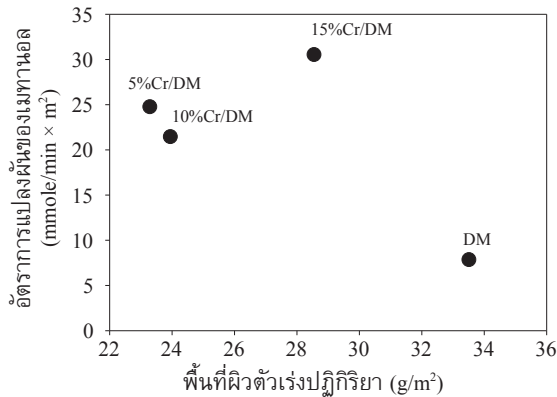
รูปที่ 3 ผลการเติมโครเมียมต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ความดัน 1 atm ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ความเข้มข้นของ MeOH:N₂ เป็นร้อยละ 25 โดยปริมาตร ใช้อัตราการไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตร ต่อนาที

แต่ที่อุณหภูมิ 250°C ให้ค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่ต่ำ และเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่อุณหภูมิที่ 300 ถึง 350°C กลับให้ร้อยละการแปลงผันที่เพิ่มเพียง 12.5% เท่านั้น เนื่องมาจากปฏิกิริยาเข้าใกล้สมดุลแล้ว จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่งของปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ จึงได้พิจารณาผลของความเป็นกรดและพื้นที่ผิวของตัวเร่งต่อปฏิกิริยากำจัดของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300°C

แสดงความเป็นกรดรวมที่มีผลต่ออัตราการแปลงผันของเมทานอล ในรูปที่ 4 พบว่าการเติม Cr ส่งเสริมให้ความเป็นกรดรวมของตัวเร่งมีค่าความเป็นกรดที่เหมาะสมขึ้น มีผลทำให้อัตราการแปลงผันของเมทานอลมีค่าสูง แต่ความเป็นกรดที่มากเกินไปจะทำให้อัตราการแปลงผันของเมทานอลลดต่ำลง [2], [13] ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cr/DM มีค่าความเป็นกรดอ่อนสูงขึ้น แต่ก็มีค่าความเป็นกรดแก่ที่มากขึ้นด้วยตามตารางที่ 1 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลจะต้องมีความเป็นกรดไม่สูงมากนัก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นกับประเภทความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย



รูปที่ 4 ผลกระทบของความเป็นกรดรวมบนพื้นที่ผิวต่ออัตราการแปลงผันของเมทานอล ที่ T = 300°C

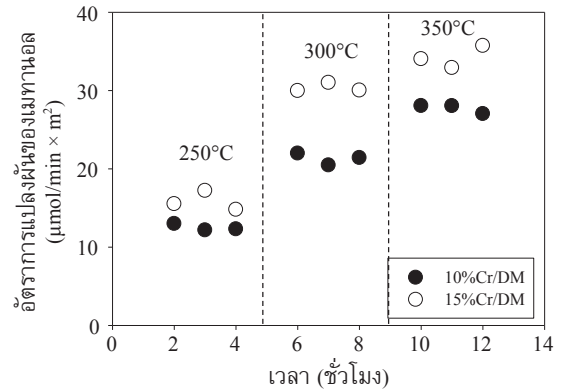


รูปที่ 5 ผลกระทบของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่ T = 300°C

จากรูปที่ 5 แสดงผลของพื้นที่ผิวต่ออัตราการแปลงผันของเมทานอล สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา DM ถึงแม้จะพื้นที่ผิวมาก แต่กลับให้ค่าอัตราการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำกว่ากลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโครเมียม แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวมีผลต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอลน้อยกว่าปริมาณโครเมียมออกไซด์ที่เกิดขึ้น

3.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตรวจสอบความเสถียรสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งานผ่านไป 12 ชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cr/DM



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการแปลงผันของเมทานอลต่อเวลา

และ 10%Cr/DM ที่ให้ค่าอัตราการแปลงผันเมทานอลสูงแสดงในรูปที่ 6

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 มีเสถียรภาพที่ดี เนื่องจากอัตราการแปลงผันของเมทานอลมีค่าคงที่ แม้ว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจสอบการสะสมของไฮโดรคาร์บอนด้วยเครื่องวิเคราะห์ TGA ในตารางที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเติมโครเมียมช่วยลด Coke จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cr/DM และ 10%Cr/DM ให้ค่า %Coke ที่ใกล้เคียงกันแต่พบว่า 15%Cr/DM ให้ค่าอัตราการแปลงผันเมทานอลสูงกว่า 10%Cr/DM แสดงให้เห็นว่า Cr ชัดขวางการเกิด Coke บนพื้นผิว

ตารางที่ 2 ผลของสะสมของการเกิดคาร์บอน (%Coke) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%Coke by TGA
DM	7.4
5%Cr/DM	5.9
10%Cr/DM	4.7
15%Cr/DM	4.1

4. สรุป

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนตัวรองรับไดอะตอมไมต์

พบว่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลขึ้นกับปริมาณโครเมียมออกไซด์และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมโลหะโครเมียมช่วยพัฒนาให้มีประสิทธิภาพการทำงานที่ดีขึ้นในอุณหภูมิที่ต่ำและตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cr/DM แสดงค่าร้อยละการแปลงของเมทานอลและร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง อีกทั้งมีแนวโน้มการ Coke ที่ต่ำ เหมาะสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. A. Rowanghi, F. Rezaei, M. Stante, and J. Hedlund, “Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystal,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 119–120, pp. 56–61, 2012.
- [2] F. Yaripoura, F. Baghaeia, I. Schmidt, and J. Perregaard, “Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts,” *Catalysis Communications*, vol. 6, no. 2, pp. 147–152, 2005.
- [3] S.-M. Kim, Y.-J. Lee, J. W. Bae, H. S. Potdar, and K.-W. Jun, “Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 348, no. 1, pp. 113–120, 2008.
- [4] Z. Hosseini, M. Taghizadeh, and F. Yaripour, “Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether,” *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 20, no. 2, pp. 128–134, 2011.
- [5] C. Aphiruk and K. Rangsrivatananon, “Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of Lampang diatomite,” *Suranaree Journal of Science and Technology*, vol. 11, pp. 289–299, 2004.
- [6] W. Pranee, “Synthesis of dimethyl ether as an alternative fuel,” Ph.D. dissertation, Department of Chemical Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, 2015.
- [7] O. Şan, R. Gören, and C. Özgür, “Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 93, no. 1, pp. 6–10, 2009.
- [8] H. A. Alyosefa, S. Ibrahim, J. Welscherc, A. Inayatc, A. Eilertd, R. Denecked, W. Schwiegerc, T. Münstere, G. Kloesse, W.-D. Einicke, and D. Enkea, “Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 132, pp. 17–25, 2014.
- [9] J.-H. Kima, H.-M. Jeonga, C. W. Na, J.-W. Yoon, F. Abdel-Hadyb, A.A. Wazzanb, and J.-H. Lee, “Highly selective and sensitive xylene sensors using Cr₂O₃-ZnCr₂O₄ hetero-nanostructures prepared by galvanic replacement,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 235, pp. 498–506, 2016.
- [10] Y.-X. Cheng, J.-L. Fan, Z.-Y. Xie, Ji-Q. Lu, and M.-F. Luo, “Effects of M-promoter (M = Y, Co, La, Zn) on Cr₂O₃ catalysts for fluorination of perchloroethylene,” *Fluorine Chemistry*, vol. 156, pp. 66–72, 2013.
- [11] L. Zhang, J. Wang, P. Wu, Z. Hou, J. Fei, and X. Zheng, “Synthesis of dimethyl ether via methanol dehydration over combined Al₂O₃-HZSM-5 solid acids,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 31, no. 8, pp. 987–992, 2010.
- [12] K. C. Tokaya, T. Dogua, and G. Dogub, “Dimethyl



- ether synthesis over alumina based catalysts,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 184, pp. 278–285, 2012.
- [13] W. Pranee, P. Assawasaengrat, A. Neramittagapong, S. Intarachit, and S. Neramittagapong, “Dimethyl ether synthesis via methanol dehydration over bea zeolite from bagasse fly ash with Zirconium- and Nickel-Ion exchange,” *Advanced Materials Research*, vol. 931–932, pp. 3–6, 2014.

