

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์
ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน แกรฟีนออกไซด์
และแกมมาอะลูมินา

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER ON COPPER OXIDE-
ZINC OXIDE- ALUMINIUM OXIDE OVER GRAPHENE
OXIDE AND (γ - Al_2O_3) CATALYSTS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER ON COPPER OXIDE-
ZINC OXIDE- ALUMINIUM OXIDE OVER GRAPHENE
OXIDE AND (γ - Al_2O_3) CATALYSTS**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2018**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์-ซิงค์ ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน แกรฟีน และแกรมมาอะลูมินา
 Synthesis of Dimethyl Ether on Copper oxide-Zinc oxide-Aluminium oxide Over Graphite and (γ - Al_2O_3) Catalysts

ชื่อนักศึกษา นาย ภูธนศ ไชยภักดิ์ รหัสนักศึกษา 58050528
 นาย อนุสรณ์ หวังภูกลาง รหัสนักศึกษา 58050570

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)





ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2561

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2561

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย ประธานกรรมการ	
ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	
ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนออกไซด์ และแกมมาอะลูมินา	
ชื่อนักศึกษา	นาย ภูธเนศ ไชยภักดิ์	รหัสนักศึกษา 58050528
	นาย อนุสรณ์ หวังภูกลาง	รหัสนักศึกษา 58050570
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2561	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร	

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนออกไซด์ สำหรับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3$) เป็น 6:3:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์และแกมมาอะลูมินา ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็น 2:1 ด้วยวิธีผสมกันทางกายภาพ (Physical mixing) และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปใช้ในการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาที่เตรียมด้วยวิธีผสมกันทางกายภาพ

จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดโดเมทิลอีเทอร์สูงสุด โดยมีค่า 49.71 mol% และ 42.39 mol% ตามลำดับ ซึ่งทำให้มีค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของโดเมทิลอีเทอร์สูงสุดคือ 23.95 mol%

คำสำคัญ : การตกตะกอนร่วม การผสมกันทางกายภาพ ตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม แกมมาอะลูมินา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ โดเมทิลอีเทอร์ แกรฟีนออกไซด์

Title	Synthesis of Dimethyl Ether on Copper oxide-Zinc oxide-Aluminium oxide over Graphene oxide and (γ - Al_2O_3) Catalysts	
Students	Mr. Pootanet Chaiyaphat	58050528
	Mr. Anusorn Whangphuklang	58050570
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)	
Department	Chemistry	
Faculty	Science	
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
Academic Year	2018	
Advisor .	Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam	
Co-advisor	Asst. Prof. Dr. Phisek Rungroichaiyahon	

Abstract

The special project has been studied catalytic activity of $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ /graphene oxide catalyst for dimethyl ether synthesis with different catalyst preparation methods. As $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ catalyst was prepared by co-precipitation method of CuO, ZnO and Al_2O_3 in molar ratio of 6:3:1. After $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by physical mixing and co-precipitation impregnation methods with $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ to graphene oxide in molar ratio of 2:1, the catalysts were then used as a bifunctional catalyst for direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas. It was found that the $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by physical mixing dominated CO conversion percentage and DME selectivity percentage of 49.17 and 42.39 mol%, respectively. This was leading to the highest percentage of DME to 23.95 mol%.

Keywords : Co-precipitation , Physical mixing , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$, Dimethyl ether , Impregnation , Graphene oxide

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความอนุเคราะห์และความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาคเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ช่วยแนะนำและให้คำปรึกษา รวมถึงเสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา ตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ในการทำงานของท่านเพื่อเป็นประโยชน์ในการคิดวิเคราะห์ การวางแผนในโครงการนี้ โดยท่านได้ให้คำปรึกษาตั้งแต่การค้นหาข้อมูลจนการทำงานวิจัยสำเร็จ รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษเล่มนี้ให้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ภิชก รุ่งโรจน์ชัยพร ดร. ขวาลย์ ศรีวงษ์ และ รศ.ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษ อีกทั้งยังให้ความรู้ คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษเล่มนี้ออกมาสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ คำแนะนำ จนสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้ในโครงการพิเศษนี้ได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ช่วยอำนวยความสะดวกตลอดการทำโครงการพิเศษนี้

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดการทำโครงการพิเศษนี้

ภูเนศ ไชยภักดิ์

อนุสรณ์ หวังภูกลาง

สารบัญ

หัวข้อหน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์.....	4
2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	5
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	9
2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	13
2.1.4 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์ด้านต่างๆ.....	15
2.1.5 อนาคตไดเมทิลอีเทอร์ในด้านเชื้อเพลิง.....	16
2.2 คอปเปอร์ออกไซด์.....	17
2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์.....	17
2.2.2 สมบัติทางกายภาพ.....	17
2.3 ซิงค์ออกไซด์.....	18
2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์.....	18
2.3.2 สมบัติทางกายภาพ.....	18
2.4 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	19
2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมิเนียมออกไซด์.....	19
2.4.2 สมบัติทางกายภาพ.....	19
2.4.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับแกรมมาอะลูมินา.....	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	20
2.5.1 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	20
2.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	21
2.5.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET.....	22
2.5.4 เทคนิคการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม.....	23
2.6 แกรฟีน.....	24
2.6.1 การสังเคราะห์แกรฟีนสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม.....	26
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
2.7.1 Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ catalysts for methanol synthesis.....	29
2.7.2 Effect of Metal Precursor on Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ Synthesized by Flame Spray Pyrolysis for Direct DME Production.....	29
2.7.3 Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalyst and Operating Conditions.....	30
2.7.4 Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling.....	30
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	31
3.1 อุปกรณ์เครื่องมือ.....	31
3.2 แก๊สและสารเคมี.....	32
3.3 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	32
3.3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /Garphene.....	35
3.4 การเตรียมแกรฟีนออกไซด์.....	36
3.5 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.5.1 การอัดเม็ดตัวเร่ง.....	36
3.5.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์.....	37
3.6 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	38
3.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค..	39
3.6.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	39
3.6.4 การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม.....	40
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	41
4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	41
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค.....	44
4.1.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ.....	47
4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	53
4.2 การศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	62
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	62
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	63
เอกสารอ้างอิง.....	64
ภาคผนวก.....	70
ภาคผนวก ก.....	71
ภาคผนวก ข.....	77
ภาคผนวก ค.....	80
ภาคผนวก ง.....	91

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพระหว่างโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่ใช้.....	5
4.1 ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$, $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแตกต่างกัน.....	44
4.2 บ่งบอกถึงองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ ว่ามีธาตุ O 26.40Wt% , Al 4.11Wt% , Cu 47.46Wt% และ Zn 22.04Wt%.....	48
4.3 บ่งบอกถึงองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ว่ามีธาตุ O 33.32Wt% , Al 13.16Wt% , Cu 36.48Wt% และ Zn 17.03Wt%.....	50
4.4 บ่งบอกถึงองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ว่ามีธาตุ C 12.97Wt% , O 9.57Wt% , Al 2.20Wt% , Cu 51.17Wt% และ Zn 24.10Wt%.....	52
4.5 ผลการวิเคราะห์%ธาตุแต่ละชนิด.....	53
4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$, $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....	53
4.7 ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆเฉลี่ยของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$, $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$	60
ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี (Physical mixing).....	71
ก.2 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing.....	72
ก.3 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing.....	73
ก.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation.....	74
ก.5 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี CO-precipitation Impregnation.....	75

สารบัญตาราง (ต่อ)

ก.6 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี

Co-precipitation Impregnation..... 76



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis).....	6
2.2 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	7
2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME synthesis).....	7
2.4 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	8
2.5 การเปลี่ยนแปลงที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ 280 องศาเซลเซียส, 5 บรรยากาศ.....	8
2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	13
2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor).....	14
2.8 คอปเปอร์ออกไซด์.....	17
2.9 ซิงค์ออกไซด์.....	18
2.10 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	19
2.11 โครงสร้างอะลูมินา.....	20
2.12 เครื่อง X-ray.....	21
2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM).....	22
2.14 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (The Brunauer-Emmett-Teller: BET).....	22
2.15 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง GC.....	23
2.16 การใช้สก็อตเทปในการลอกชั้นแกรไฟต์ให้บางลง (ซ้าย) และภาพถ่ายแกรฟีนจากกล้อง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (ขวา).....	24
2.17 ภาพจำลองความแข็งแรงของแกรฟีนที่สามารถรองรับน้ำหนักผ่านพื้นที่เล็กๆ ได้ (ซ้าย) และความเชื่อมโยงเชิงโครงสร้างของอัญรูปต่างๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของ แกรฟีน(ขวา).....	26
2.18 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ และแกรฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันซึ่ง แสดงจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ลดลง.....	27
2.19 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีน (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้แกรไฟต์ออกไซด์ (2) การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ในน้ำทำให้ชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์หลุดลอกได้ แกรฟีนออกไซด์.....	28
2.20 แบบจำลองใหม่ของแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีกลุ่มออกไซด์เกาะบนผิวและขอบ.....	28
2.21 ลักษณะและโครงสร้างของกระดาษแกรฟีนออกไซด์.....	29
3.1 การตั้งอุปกรณ์.....	33
3.2 ทิ้งให้สารตกตะกอนข้ามคืน.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.3 ล้างตะกอนจากนั้นนำไปอบให้แห้งจะได้สารที่มีสีน้ำตาลดำจากนั้นนำไปเผา.....	34
3.4 หลังจากเผาให้นำมาบดจะได้สารลักษณะผงสีดำ.....	34
3.5 ทิ้งตะกอนข้ามคืนจากนั้นล้างตะกอนแล้วนำไปอบ.....	35
3.6 ชุดเครื่องอัดเม็ดสาร.....	37
3.7 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	37
3.8 แผนผังการแสดงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	40
4.1 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์.....	42
4.2 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมมาอะลูมินา.....	42
4.3 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีน.....	43
4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียม ออกไซด์ ที่กำลังขยายต่างกัน.....	44
4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสม แกรมมาอะลูมินา ที่กำลังขยายต่างกัน.....	45
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมกราฟีน ออกไซด์ ที่กำลังขยายต่างกัน.....	46
4.7 เป็นพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ จะเห็น การกระจายตัวของธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
4.8 Map Sum Spectrum CuOZnOAl ₂ O ₃	48
4.9 เป็นพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมแกรมมาอะลูมินา จะเห็นการกระจายตัวของธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.10 Map Sum Spectrum CuOZnOAl ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	50
4.11 เป็นพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมกราฟีนออกไซด์ จะเห็นการกระจายตัวของธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
4.12 Map Sum Spectrum CuOZnOAl ₂ O ₃ /GO.....	52
4.13 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับเวลาในการ ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมมา อะลูมินา.....	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์.....	55
4.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา.....	56
4.16 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์.....	56
4.17 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา.....	57
4.18 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์.....	57
4.19 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา.....	58
4.20 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์.....	58
4.21 แผนภูมิแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา.....	59
4.22 แผนภูมิแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์.....	59
ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี (Physical mixing) โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min.....	71
ก.2 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 22.00 ml/min.....	72
ก.3 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min.....	73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ก.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min.....	74
ก.5 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min.....	75
ก.6 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min.....	76



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานเป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญสำหรับทุกประเทศและประชากรของประเทศนั้น ทุกวันนี้จึงมีการใช้พลังงานเพื่อตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานและเป็นปัจจัยพื้นฐานการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม พลังงานส่วนใหญ่ที่นิยมใช้อยู่ในปัจจุบัน คือ พลังงานสิ้นเปลือง ได้แก่ ถ่านหิน หินน้ำมัน ทราชน้ำมัน น้ำมันดิบ น้ำมันเชื้อเพลิง และแก๊สธรรมชาติ ซึ่งไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีปริมาณจำกัด นอกจากนี้ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีการนำพลังงานทางเลือกหลายแบบมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน เพื่อลดการใช้พลังงานหลักและรักษาสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไปด้วย

หนึ่งในพลังงานทางเลือกที่มีการส่งเสริมให้ใช้กันมากขึ้นในปัจจุบัน คือการนำสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติหรือ ชีวมวล (Biomass) ซึ่งได้มาจากพืชและสัตว์ต่างๆ เช่น พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เศษวัสดุเหลือทิ้งการเกษตร (agricultural residues) ไม้และเศษไม้ (wood and wood residues) หรือของเหลือจากจากอุตสาหกรรมและชุมชน อาทิ แกลบ ชานอ้อย กากปาล์ม ชังข้าวโพด กะลามะพร้าว [Siam Bioenergy, 2555] มาแปรรูปให้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงในลักษณะที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิงหรือแก๊สสังเคราะห์ โดยผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันในเครื่อง แก๊สซิไฟเออร์ เพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ แล้วนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ ผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch) เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลของแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ต่างๆ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและเป็นพลังงานหมุนเวียนที่ยั่งยืน [ประเสริฐ, 2551] สามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมได้ โดยไม่ต้องเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐาน ทั้งยังไม่ก่อให้เกิดมลพิษจากการใช้งานเนื่องจากปราศจากกำมะถัน มีปริมาณสารประกอบอะโรมาติกต่ำ มีเขมน้อย เป็นต้น โดยเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่สนใจในงานวิจัยนี้ คือ ไดเมทิลอีเทอร์ หรือ DME (Dimethyl Ether: DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ หรือ DME (Dimethyl Ether: DME) มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ มีจุดเดือดที่อุณหภูมิ $-24.82^{\circ}C$ จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $-141.50^{\circ}C$ สามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่อถูกอัดภายใต้ความดัน มีสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) และน้ำมันดีเซล เนื่องจากมีค่า ซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55-60 ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ที่มีความสะอาดสูงมาก เมื่อเกิดกระบวนการเผาไหม้ขึ้นจะปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์(CO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์(SO₂) และออกไซด์ของไนโตรเจน(NO_x) ในปริมาณที่ต่ำมาก [นวดล, 2560] ปกติถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์และสารทำความสะอาด เพื่อทดแทนการใช้สารฟรีออนหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเครื่องกังหันแก๊ส นอกจากนี้ยังมีประโยชน์ในภาคการขนส่งคือ ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล โดยนำโดเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วและต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน โดยนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลว ผสมกับโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้ และยังมีการพัฒนาเครื่องยนต์เพื่อให้สามารถใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงอีกด้วย

การผลิตโดเมทิลอีเทอร์มี 2 ทางด้วยกันคือการสังเคราะห์ทางตรงและทางอ้อม ซึ่งการสังเคราะห์ทางตรงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากมีต้นทุนต่อหน่วยที่ถูกกว่า โดยจะสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ (H₂ : CO = 1:1) โดยตรง ผ่านกระบวนการความร้อนเคมีในเครื่องปฏิกรณ์ [สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558] บนตัวเร่งปฏิกิริยา metal oxide เช่น Cu/ZnO , Cu/ZnO/Al₂O₃ , Cu/ZnO/Ga₂O₃ และใช้ solid acid แบบต่างๆ เช่น γ -Al₂O₃ , TiO₂-ZrO₂ , zeolite เป็นต้น แกมมาอะลูมินา(γ -Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีเสถียรภาพทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง และมีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดโดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ แกรฟีน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่แตกต่างกัน คือ วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีผสมกันทางกายภาพ (Physical mixing) และวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation) และนำไปวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใดที่มีผลทำให้ได้โดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuOZnOAl₂O₃/ γ -Al₂O₃ และ CuOZnOAl₂O₃/Graphene ด้วยวิธี co-precipitation และ physical mixing process

1.2.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuOZnOAl₂O₃/ γ -Al₂O₃ และ CuOZnOAl₂O₃/Graphene

1.2.3 ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา CuOZnOAl₂O₃/ γ -Al₂O₃ และ CuOZnOAl₂O₃/Graphene โดยนำไปทำปฏิกิริยากับแก๊สสังเคราะห์

1.2.4 ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งตัวเร่ง $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ กับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ บน Graphene

1.3.1.1 เตรียมตัวเร่ง $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

1.3.1.2 ผสมตัวเร่ง $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ กับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธี physical mixing process

1.3.1.3 เตรียมตัวเร่ง $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ บน Graphene ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

1.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ภายใต้อุณหภูมิดังนี้

1.3.2.1 รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 5% H_2 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

1.3.2.2 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (Reactor temperature) 250 องศาเซลเซียส

1.3.2.3 ความดัน (Pressure) 40 บาร์

1.3.2.4 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction time) 6 ชั่วโมง

1.3.2.5 อัตราการไหล (Flow rate) 20 มิลลิลิตรต่อนาที

1.3.2.6 ใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ($\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$)

1.3.2.7 อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ (W/F) $10.20 \text{ g.h.mol}^{-1}$

1.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกตรวจสอบด้วย off-line Gas Chromatography ที่มี Detector แบบ FID (Flame Ionization Detector) และ TCD (Thermal Conductivity Detector)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้รับความรู้เบื้องต้นเบื้องต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ โดยวิธีการที่แตกต่างกัน

1.4.2 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.4.3 สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์โดยไม่ก่อมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม

1.4.4 สามารถสังเคราะห์ Graphene oxide เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้นำเสนอเกี่ยวกับข้อมูลทางวิชาการของตัวเร่งปฏิกิริยา ไดเมทิลอีเทอร์ คอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ แกรฟีน รวมถึงวิธีการที่ใช้สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี หรือเรียกชื่อตามระบบ IUPAC คือ เมทอกซีมีเทน (Methoxymethane) มีสูตรทางเคมีคือ C_2H_6O เป็นสารประกอบออร์แกนิก และเป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิปกติและความดันบรรยากาศ แต่หากถูกอัดอยู่ในถังภายใต้ความดันจะสามารถอยู่ในสถานะของเหลวได้ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น สามารถติดไฟได้ และมีความหนืดต่ำ ด้วยสมบัติทางกายภาพดังกล่าว ไดเมทิลอีเทอร์จึงได้รับความนิยมมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว เมื่อนำมาใช้งานจะเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เนื่องจากไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน ปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว เนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพมีความคล้ายคลึงกัน เช่น มวลโมเลกุล ความถ่วงจำเพาะ จุดเดือด ความดันไอ ค่าพลังงานความร้อน รวมถึงค่าซีเทนที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล จึงนำมาเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆที่ใช้ในปัจจุบัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่ ใช้ในปัจจุบัน [T.A. Semelsberger, 2006]

สมบัติทางกายภาพ	DME	มีเทน	เมทานอล	โพรเพน	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH ₃ OCH ₃	CH ₄	CH ₃ OH	C ₃ H ₈	C ₁₄ -C ₁₉
มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	46.07	16.04	32.04	44.10	-
ความถ่วงจำเพาะที่ 293 เคลวิน	0.67	0.42	0.79	0.49	0.83
จุดเดือด (องศา)	-25	-161	64.07	-42	180-370
ค่าซีเทน	55-60	0	5	5	40-55
จุดวาบไฟ (องศา)	-41.11	-188	11	-104	93
ค่าพลังงานความร้อน(กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม)	6,900	12,000	4,800	11,100	10,000

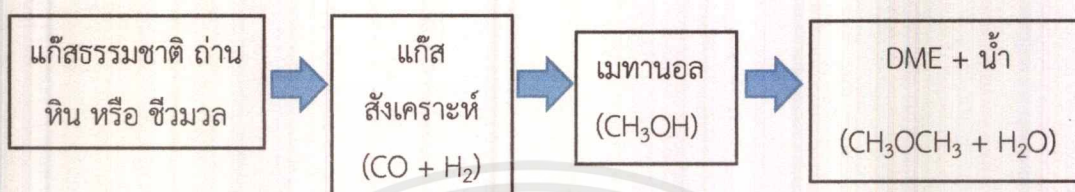
2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์, 2554]

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือ สารชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการตีไฮเดรชันของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)

เติมเมทานอลเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ผ่านปฏิกิริยาตีไฮเดรชัน จึงนำเมทานอลมาผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังสมการ 2.1 , 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ [M.H. Huang และคณะ, 2015]

CO hydrogenation (Methanol formation) :



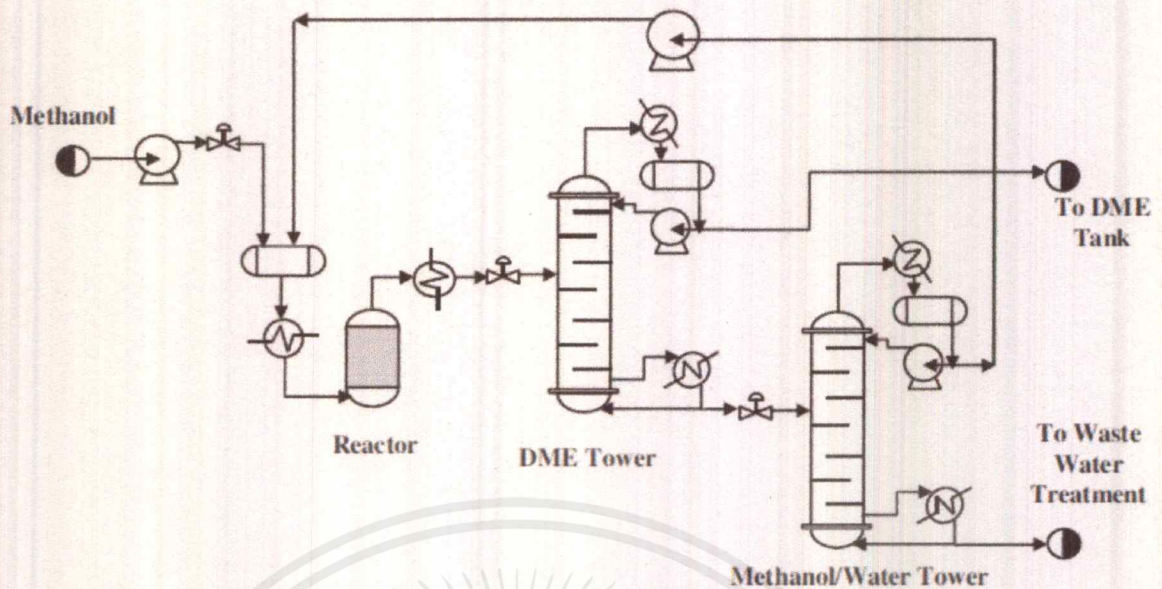
Methanol dehydration :



Water gas shift reaction (WGSR) :



ปฏิกิริยาที่ 2.1 , 2.2 และ 2.3 สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะเดียวกัน จากสมการ (2.1) มีสารตั้งต้นคือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 โดยโมล (H_2/CO mole ratio = 2:1) เกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล 1 โมเลกุล จากนั้นเกิดปฏิกิริยาตีไฮเดรชันของเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ดังสมการ (2.2) และน้ำจากปฏิกิริยาดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ (2.3) และแก๊สไฮโดรเจนนั้นจะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในสมการ (2.1)



รูปที่ 2.2 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม [Z. Azizi และคณะ, 2014]

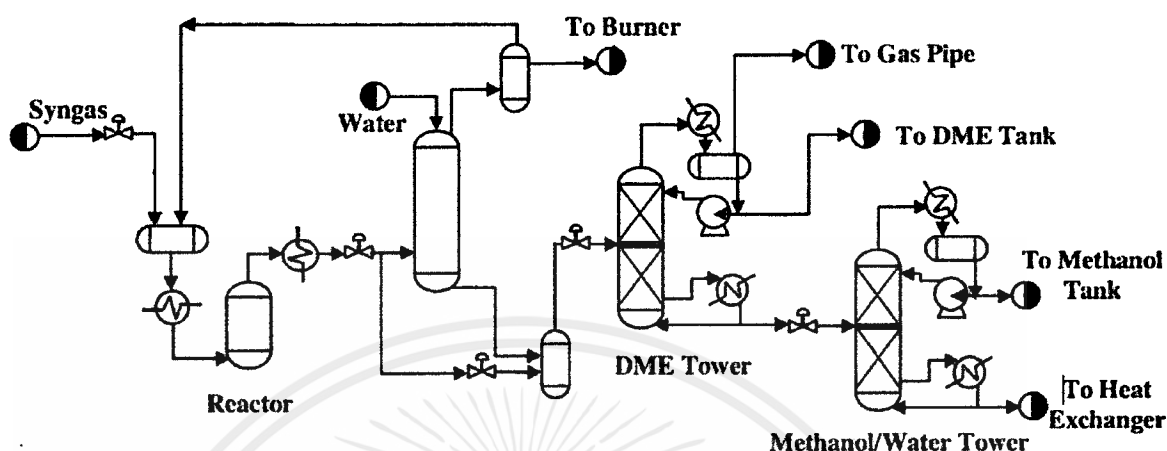
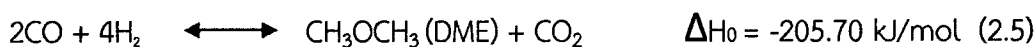
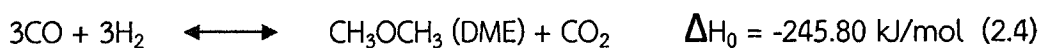
2.1.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการผลิตดีเอ็มอีทางอ้อมคือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตได้ โดยกระบวนการนี้แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



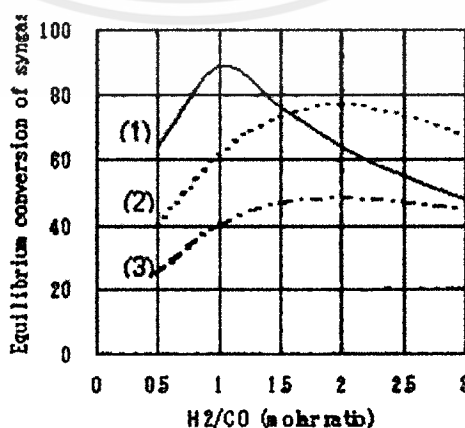
รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME synthesis)

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้จะใช้สารตั้งต้นคือ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวล กระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สชีวภาพ หรือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของแก๊สชีวภาพ มาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเกิดผ่านเมทานอลและดึงน้ำออกจากเมทานอลภายในขั้นตอนเดียว ดังแสดงในสมการ (2.4) ซึ่งมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยโมล (H_2/CO mole ratio = 1:1) และนำผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยา คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มาทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย



รูปที่ 2.4 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง [Z. Azizi และคณะ, 2014]

อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูป 2.5 จะเห็นได้ว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นเป็นอัตราส่วนที่ถูกต้องตามหลักสมดุลโมเลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่ 2.5 อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดคือ H_2/CO เท่ากับ 2 และปฏิกิริยาที่ 2.4 อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดคือ H_2/CO เท่ากับ 1 และเป็นปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลที่สูงสุดอีกด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ 280 องศาเซลเซียส, 5 บรรยากาศ [Yotaro Ohno, 2014]

จากรูปที่ 2.5 แสดงค่าการเปลี่ยนที่สมดุล (Equilibrium Conversion) ของแก๊สสังเคราะห์ (CO conversion และ H₂ conversion) ที่ขึ้นกับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้น (H₂/CO) สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้งสองปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาที่ 2.4 , 2.5 และปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 2.1 พบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุด คือที่อัตราส่วนของ H₂/CO มีค่าสอดคล้องกับ Stoichiometric ของสมการเคมีนั้นๆ โดยปฏิกิริยาที่ 2.4 อัตราส่วนของ H₂/CO (แกน x) ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุล (แกน y) มากที่สุด เท่ากับ 1 ปฏิกิริยาที่ 2.5 อัตราส่วนของ H₂/CO ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลมากที่สุด เท่ากับ 2 และ ปฏิกิริยาที่ 2.1 อัตราส่วนของ H₂/CO ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลมากที่สุด เท่ากับ 2 จะเห็นว่าที่อัตราส่วนของ H₂/CO เท่ากับ 1 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลมากที่สุด ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ H₂/CO ที่ป้อนเข้าเท่ากับ 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

งานวิจัยส่วนใหญ่ทำการค้นคว้าหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ที่สามารถให้ค่าความเลือกจำเพาะในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง และ แนวโน้มในการเกิดไฮโดรคาร์บอนและ coke ลดลง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid catalyst ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (syngas to DME) คือ bi-functional catalyst ประกอบด้วย โลหะออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดของแข็ง (solid-acid catalyst) สำหรับปฏิกิริยาเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น bi-functional จะเป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 523-673 K และใช้ความดันมากกว่า 10 bar โดยโลหะออกไซด์ที่นิยมนำมาในการ

สังเคราะห์เมทานอล ได้แก่ CuO , ZnO , Al_2O_3 และ Cr_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Alumina-Silica, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Clay, Ion exchange resins, Boehmite (AlOOH) และซีโอไลต์ เช่น HZSM-5, HY, Mordenites, SAPO, MCM, Ferrierite, Chabazite และ H-beta

2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน, 2559]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (CO hydrogenation หรือ Methanol formation) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งมีองค์ประกอบดังนี้

2.1.2.1.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวจะทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้น และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งความว่องไวของโลหะนั้น จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะนั้นๆ หากมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นจะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โลหะว่องไวที่นิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu) เนื่องจากสามารถเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะได้ง่าย

2.1.2.1.2 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะว่องไวมากระจายอยู่บนพื้นผิว ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่ตัวรองรับจะเป็นสารที่มีรูพรุน (Porous) สูง และพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน ส่วนที่อยู่ภายนอกของตัวรองรับจะมีพื้นที่ผิวอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะแทรกตัวอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น โดยอาจอยู่ในรูปเม็ด (Pellet) หรือ ผง (Powder) ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลเช่น ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Zeolite เป็นต้น โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. ต้องมีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด หรือการบีบอัด
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆได้ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นรูพรุน แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน การมีความเป็นรูพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่พอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูง (การมีรูพรุนขนาดเล็ก) แต่ถ้ามีรูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากมีการนำไปประยุกต์ใช้ก็จะ เป็นกระบวนการที่ช่วยลดต้นทุนการผลิตได้

2.1.2.1.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่สารที่ใส่ลงไป จะมีปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของโลหะว่องไว หรือตัวรองรับ ซึ่งอาจ เพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพ (Stability) ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล [S.D. Kim, 2006]

แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีเสถียรภาพทางความร้อน และกลไกการเกิดปฏิกิริยาสูง และมีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (DME Selectivity)

2.1.2.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Deactivation) [ตัวเร่งปฏิกิริยา ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม, 2013]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) หรือสูญเสียความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยการเสื่อมสภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากสาเหตุต่อไปนี้

1. การเกิดภาวะเป็นพิษบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning)

เกิดจากการปนเปื้อนในสารที่ใช้ทำปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจาก สารเจือปนถูกดูดซับบนพื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ถ้าการดูดซับที่เกิดขึ้นไม่แข็งแรง ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดการคายซับ ทำให้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปได้ ถ้าการดูดซับเกิดขึ้นแบบ แข็งแรง ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดการเสื่อมสภาพแบบถาวร

2. การเกาะตัวของเขม่าบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Fouling)

เป็นปรากฏการณ์ทางกายภาพ สาเหตุเกิดจากฝุ่นผงหรือสารประกอบของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามาเกาะ หรือไปอุดตันที่บริเวณรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวและความจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

3. การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering)

เกิดจากการใช้อุณหภูมิสูงในขณะที่ทำปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงทำให้โลหะนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active site) ลดลง หรืออาจเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

4. การเกิดสารประกอบของโลหะที่ระเหยได้ (Volatile metal)

เป็นการเกิดสูญเสียโลหะที่ว่องไว (Active species) โดยสามารถเกิดได้จากการรวมตัวระหว่างโลหะกับคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น $\text{Ni}(\text{CO})_4$ และ $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2.1.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [ไฮโนจีนชั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium, 2558]

1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิดหรือมากกว่า เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับเชิงค็อกซ์ไซด์ จะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือซิงค์ก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation Agent) เช่น โลหะอัลคาไลน์คาร์บอเนต จากนั้นได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst Precursor) และให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่ต้องการ เช่น ซิงค์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

2. การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

เป็นการเตรียมสารละลายผสมของโลหะไนเตรต เช่น คอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต อะลูมิเนียมไนเตรต และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต จะถูกหยดลงพร้อมกันในบีกเกอร์ที่บรรจุผงแกมมาอะลูมินา และน้ำปราศจากไอออน โดยใช้สภาวะอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด (pH) ที่เหมาะสม

3. การผสมทางกายภาพ (Physical Mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ

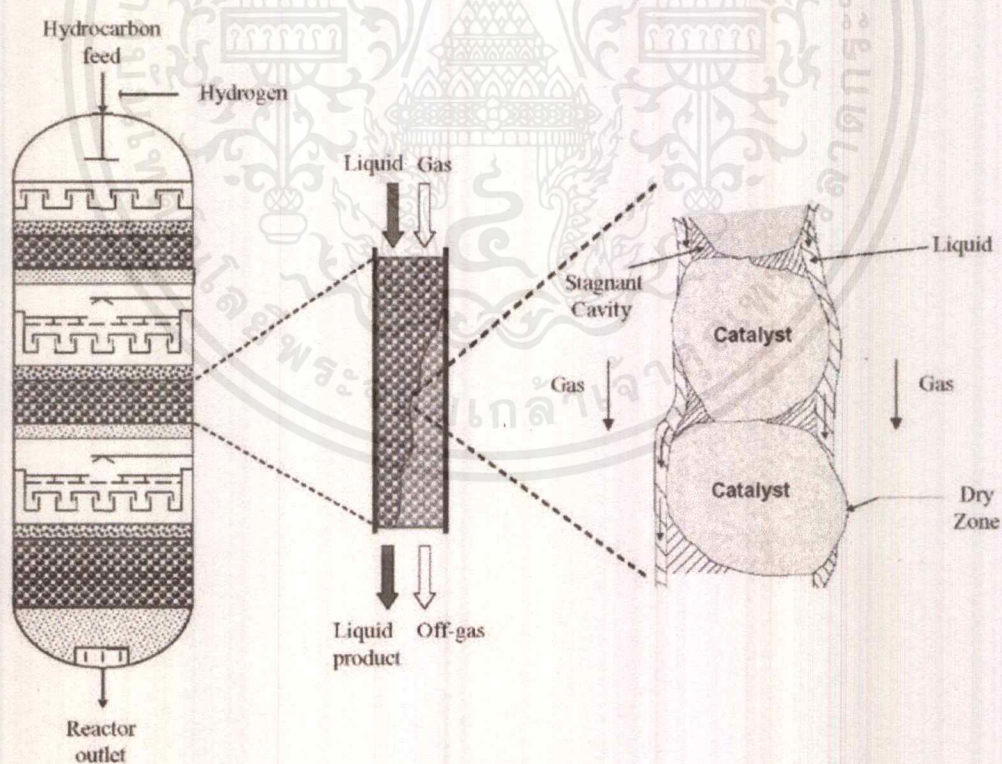
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

2.1.3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้งานง่ายและราคาถูก จึงเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการหรือในระดับนำร่อง โดยในระบบดังกล่าวมีข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสจะถูกกำจัดโดย gas – solid contractor นอกจากนี้การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งเป็นทางเลือกที่น่าสนใจที่ทำให้อุณหภูมิตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ตั้งแต่ทางเข้าจนถึงทางออกมีความเหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกออกแบบอย่างง่าย โดยให้มีการบรรจุสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้นสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดการเคลื่อนที่ขณะที่มีการให้ความร้อนจนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ผลิตภัณฑ์จึงไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยลักษณะการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง เมื่อเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วจึงทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจึงใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อทำปฏิกิริยาอื่นๆต่อไป เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) [Description of Reactors (Petroleum refining), 2015]

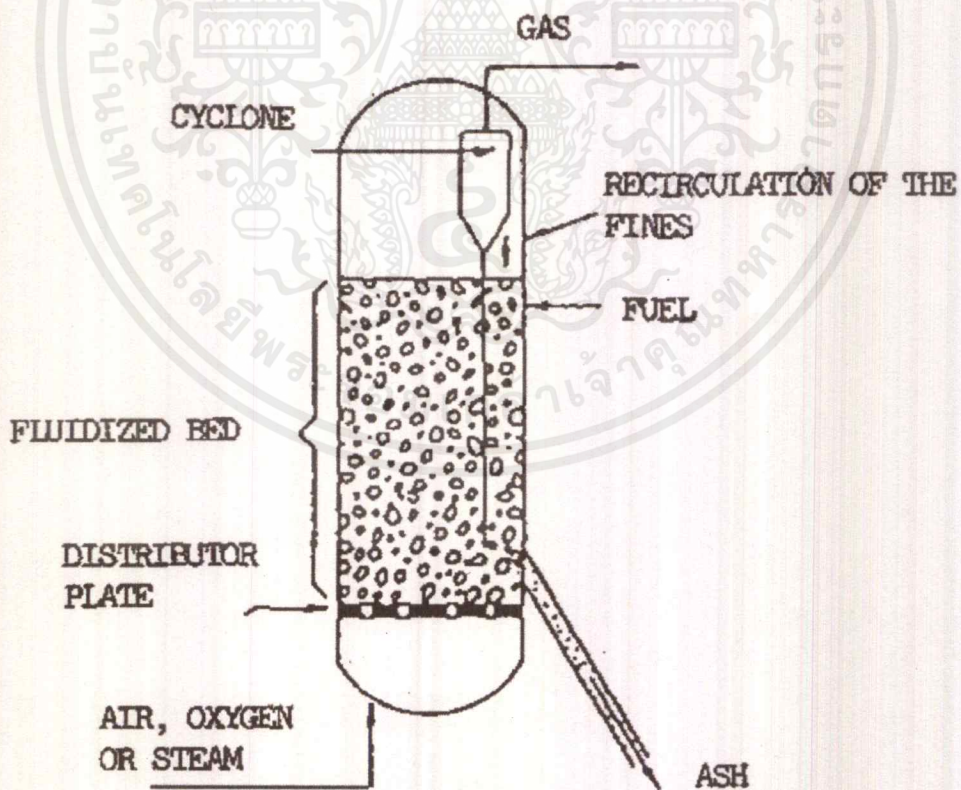
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Slurry phase reactor)

นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว เครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรงคือ Slurry phase reactor ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Three-phase slurry reactor) นี้ แก๊สสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกตัวกลายเป็นฟองในตัวทำละลายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ใช้การลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนได้ดี สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมาก การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จาก Slurry phase reactor นั้น มีข้อจำกัดคือ การถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามการควบคุมอุณหภูมิของ Slurry phase reactor สามารถทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากความจุความร้อนของตัวทำละลายสูงกว่า

2.1.3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์นี้เริ่มจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยเครื่องปฏิกรณ์นี้สามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ดี สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ปริมาณมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ด้วยเหตุนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการชนกับผนังของเครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor) [Types of gasifiers, 2015]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 การใช้งานโคมิลลีโอเทอร์ด้านต่างๆ

2.1.4.1 การใช้งานโคมิลลีโอเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [ความรู้เกี่ยวกับโคมิลลีโอเทอร์, 2554]

การใช้งานโคมิลลีโอเทอร์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.1.4.1.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อน

เป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาข้างต้นว่า โคมิลลีโอเทอร์มีสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊ส LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊ส LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่ สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และ อุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือเก็บรักษา คือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.1.4.1.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำโคมิลลีโอเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

1. เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากโคมิลลีโอเทอร์มีค่าซีเทนสูง ดังนั้นจึงสามารถนำโคมิลลีโอเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีสูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไป คืออยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

2. เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊ส LPG ผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของดีเอ็มอีคือ ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ข้อจำกัดของการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ โคมิลลีโอเทอร์มีค่าออกเทนที่ต่ำ ดังนั้นหากผสมในอัตราส่วนที่สูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์ขัดข้องได้

3. เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน อิซูซุ ฮีโน่ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.1.4.2 การใช้งานโคมิลลีโอเทอร์ด้านอุตสาหกรรม [สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2554]

โคมิลลีโอเทอร์สามารถใช้เป็นสารทำความเย็น (Refrigerant) สำหรับระบบปรับอากาศ หรือ ตู้เย็น และใช้เป็นสารเพิ่มแรงดัน (Propellant) สำหรับบรรจุในกระป๋องสเปรย์ หรือสีฟันทดแทนสาร CFC (Chlorofluorocarbons)

2.1.4.3 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์ด้านการแพทย์ [สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2554]

การนำสารผสมระหว่างโดเมทิลอีเทอร์และโพรเพน (Propane) สามารถนำมาใช้กำจัดหูดได้ โดยใช้ในปริมาณน้อยๆแต่มีเพื่อทำลายเซลล์หูด (Wart) แม้จะถูกจัดเป็นสารพิษ (Hazardous substance) แต่โดเมทิลอีเทอร์ไม่ใช่สารก่อมะเร็ง และไม่ทำให้เกิดความผิดปกติของระบบสืบพันธุ์ หรือ ความผิดปกติของทารกในครรภ์ของผู้ที่สัมผัสโดเมทิลอีเทอร์ หากสูดดมในปริมาณไม่มาก จะทำให้เยื่อตา จมูก และคอ เกิดการระคายเคือง หากสูดดมในปริมาณมาก อาจทำให้เกิดอาการวิงเวียนศีรษะ หรือหมดสติ หากสัมผัสกับผิวหนังโดยตรงจะทำลายเซลล์หรือเนื้อเยื่อคล้ายอาการหิมะกัด

2.1.5 อนาคตของโดเมทิลอีเทอร์ในด้านเชื้อเพลิง [เทคโนโลยี GTL, 2551]

จากการที่โดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาทดแทนแก๊สหุงต้มและน้ำมันดีเซลได้ เมื่อเปรียบเทียบ ในด้านเศรษฐศาสตร์ พบว่าโดเมทิลอีเทอร์ยังคงมีต้นทุนที่สูงกว่าแก๊สหุงต้มและน้ำมันดีเซล เนื่องจากความซับซ้อนในการผลิตและต้นทุนของแก๊สสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาราคาของน้ำมันดิบที่สูงขึ้น ประกอบกับหากเราพิจารณาในเชิงคุณภาพชีวิต สิ่งแวดล้อม และภาวะโลกร้อนนั้นจะพบว่าโอกาสสำหรับโดเมทิลอีเทอร์นั้นอยู่ไม่ไกลนัก ซึ่งขณะนี้หลายประเทศกำลังให้ความสนใจอย่างมาก เช่น ญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา จีน เป็นต้น โดยประเทศต่างๆเหล่านี้กำลังพัฒนากระบวนการผลิตและจัดสร้างโรงงานขนาดใหญ่ เพื่อลดต้นทุนการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์ และนำมาใช้ทดแทนแก๊สหุงต้ม ในบริเวณที่ขาดแคลน ในประเทศไทยโดเมทิลอีเทอร์ยังไม่เป็นที่รู้จักแพร่หลายมีเพียงนักวิจัยบางกลุ่ม ในสถาบันอุดมศึกษา และหน่วยงานวิจัยของรัฐเท่านั้นที่ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ และการทดสอบการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ดีเซล ยังไม่มีภาคเอกชนให้ความสนใจเท่าใดนัก

2.2 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์ [งามนิตย์ วงษ์เจริญ, 2558]



รูปที่ 2.8 คอปเปอร์ออกไซด์ [Copper Oxide powder, 2016]

สารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ สูตรโครงสร้างคือ (CuO) มีสีดำ พบได้ในธรรมชาติ โครงสร้างผลึกเป็นแบบโมนอคลินิก (Monoclinic) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) สามารถสังเคราะห์ให้เป็นวัสดุนาโนได้

2.2.2 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์ [CuO MSDS, 2013]

ชื่อทั่วไป	Copper Oxide, Cupric Oxide
มวลโมเลกุล	79.55 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผงผลึก ของแข็ง สีดำ
ความถ่วงจำเพาะ	6.40
จุดหลอมเหลว	1,326 องศาเซลเซียส

2.3 ซิงค์ออกไซด์ [การอบรมนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยี วัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ (nano-ZnO) และกรประยุกต์ใช้ 2015]

2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 2.9 ผงผลึกซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

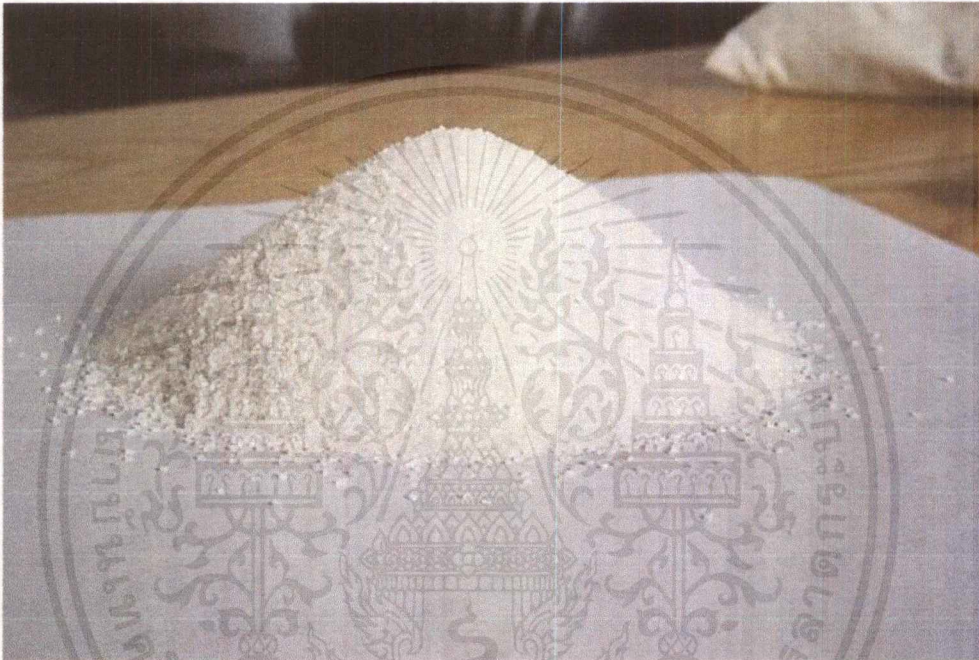
ซิงค์ออกไซด์หรือที่รู้จักกันในชื่อ คาลาไมล์ (Calamine) ลักษณะเป็นผงสีขาว สามารถละลายได้ดีทั้งในสารละลายกรดและเบส

2.3.2 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์ [ZnO MSDS, 2013]

ชื่อทั่วไป	Zinc Oxide
มวลโมเลกุล	81.38 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผง ของแข็ง สีขาว
ความถ่วงจำเพาะ	5.61
จุดหลอมเหลว	1,975 องศาเซลเซียส

2.4 อะลูมิเนียมออกไซด์

2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมิเนียมออกไซด์ [อะลูมินา วัสดุสารพัดประโยชน์, 2545]
 อะลูมินา (Alumina) มีชื่อทางเคมีคือ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide: Al_2O_3) พบในธรรมชาติในรูปของแร่คอร์ันดัม (Corundum: Al_2O_3) นอกจากนี้ยังมีไดอะสเปอร์ (Diaspore: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) บ็อกไซต์ (Bauxite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และกิบบ์ไซต์ (Gibbsite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) โดยจัดเป็นออกไซด์ที่มนุษย์นำมาใช้ประโยชน์ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน และยังคงถูกพัฒนามาใช้งานมากขึ้นในอนาคต



รูปที่ 2.10 อะลูมิเนียมออกไซด์

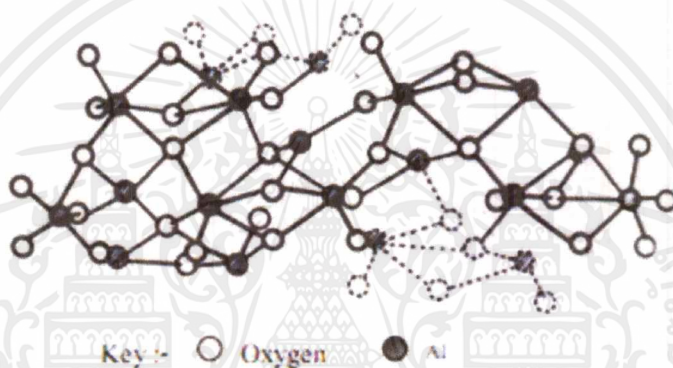
2.4.2 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์ [Al_2O_3 MSDS, 2010]

ชื่อทั่วไป	Alumina, Aluminium Oxide
มวลโมเลกุล	101.96 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผง ของแข็ง สีขาว ไม่ละลายน้ำ
ความถ่วงจำเพาะ	4.00
จุดหลอมเหลว	2,072 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	2,980 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับแกมมาอะลูมินา [หนานจิงยอมคริสตัสต์เทคโนโลยี, 2559]

อะลูมินาสามารถพบได้ในรูปแอลฟา (α) เบต้า (β) และ แกมมา (γ) โดยส่วนใหญ่จะพบอยู่ในรูปของ แอลฟาอะลูมินาและแกมมาอะลูมินา โดยที่อุณหภูมิไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของแกมมา หากนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของแอลฟา แต่เบต้าอะลูมินาจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียม คือ โซเดียมอะลูมิเนต ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) แกมมาอะลูมินาไม่ละลายน้ำ แต่สามารถละลายได้ในกรดแก่ เป็นวัสดุที่มีรูปทรงสูงจึงทำให้พื้นที่ผิวภายในสูงถึงหลายร้อยตารางเมตรต่อกรัม และจัดเรียงตัวในรูปทรงแปดหน้า (Octahedral)



รูปที่ 2.11 โครงสร้างอะลูมินา [การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของอะลูมินาด้วยอนุภาคนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์, 2554]

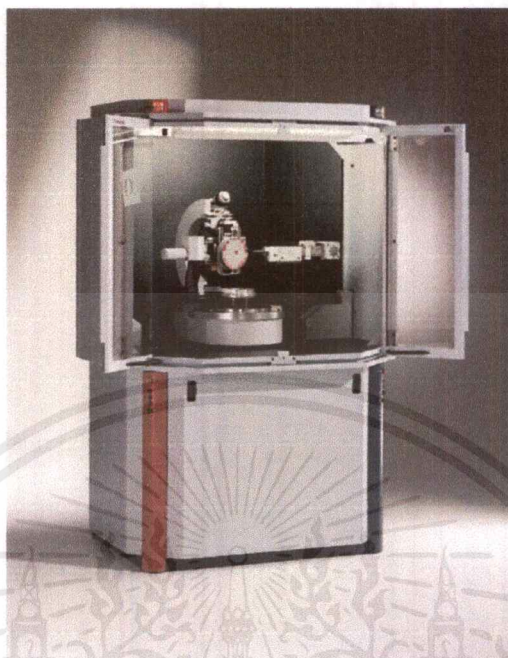
2.5 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.5.1 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) [ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, 2558]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากันทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นมีสารประกอบใดบ้าง

นอกจากนี้ผลของการวิเคราะห์ XRD จะสามารถหาค่าของระนาบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณองค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit Cell

ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย อีกทั้งยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย

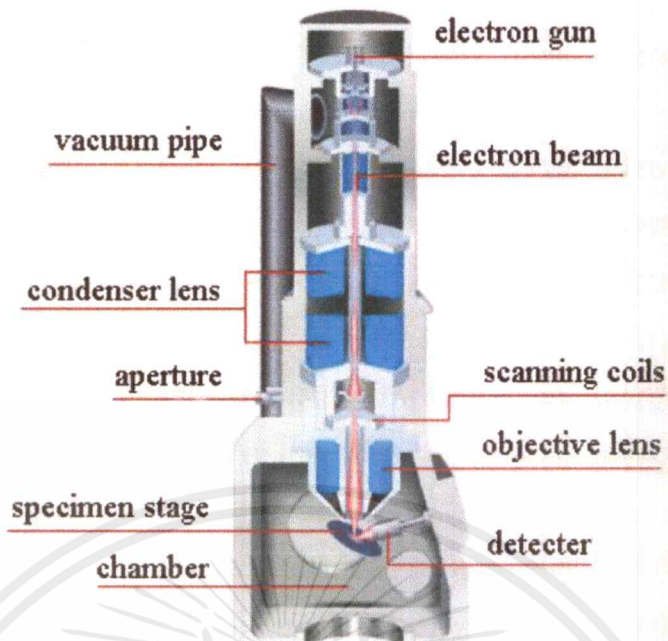


รูปที่ 2.12 เครื่อง X-ray Diffractometer [B. L. Dutrow, 2016]

2.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, 2559]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาค และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสัณฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้วัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถ ตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมี กำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จน ถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียด ของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับ เทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

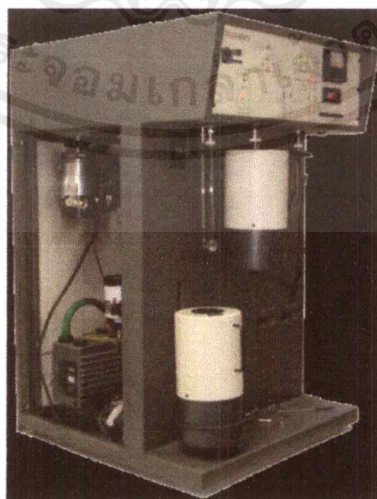
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

2.5.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET (The Brunauer-Emmett-Teller) [ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2560]

การหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ตามทฤษฎีของ The Brunauer-Emmett-Teller ใช้หลักการของการดูดซับแก๊สบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ โดยมีสมมติฐานว่าการดูดซับของแก๊สเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วพื้นผิวไม่จำเพาะบริเวณใดบริเวณหนึ่ง และอีกสมมติฐานหนึ่ง คือ แก๊สที่ใช้มีความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวได้ดีกว่าการที่แก๊สเกิดดึงดูดกันเอง



รูปที่ 2.14 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (The Brunauer-Emmett-Teller: BET)

[ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2560]

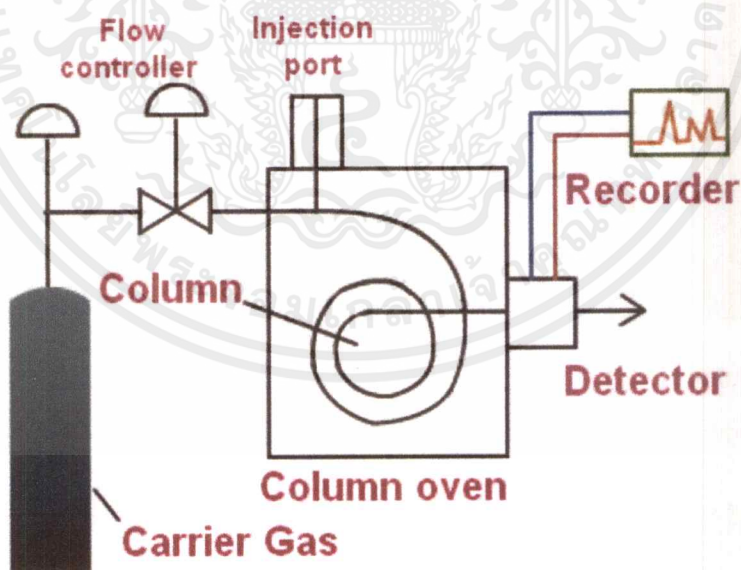
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4 เทคนิคการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (Gas Chromatography; GC)

[Environmental Engineering Chula Engineering, 2017]

เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) สำหรับเครื่อง GC เฟสคงที่ คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่ คือ แก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่อง GC สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (Liquid) เป็นแก๊ส (Gas) และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสม (Separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม

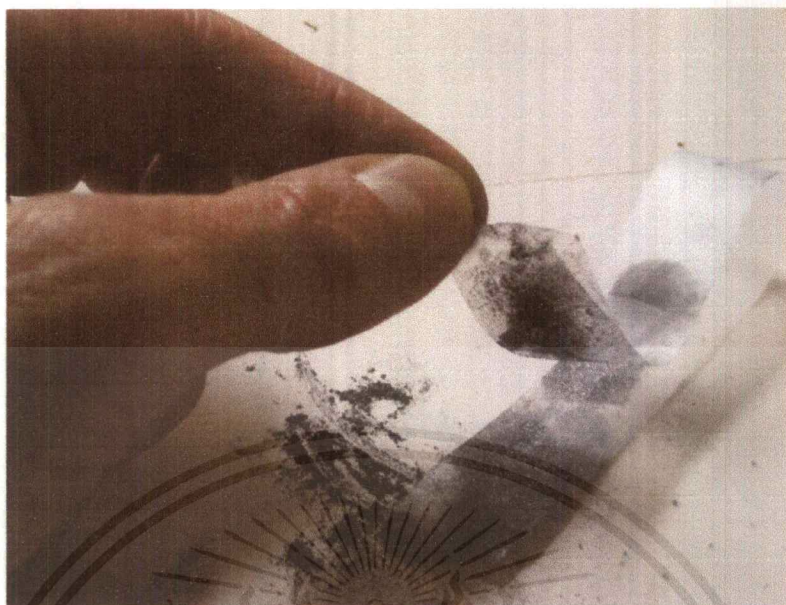
ทั้งนี้ในการแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้นอาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสารและสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วนๆจะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน หลังจากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะเคลื่อนเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และแปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยว แต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีค (Peak) ของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ก็จะทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 2.15 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง GC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 แกรฟีน



[<https://lostinscience.files.wordpress.com/2012/02/graphite-tape.jpg>]



รูปที่ 2.16 การใช้สก็อตเทปในการลอกชั้นแกรไฟต์ให้บางลง (ซ้าย)
และภาพถ่ายแกรฟีนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (ขวา)

[<http://www.acsmaterial.com/single-layer-graphene-graphene-factory-846.html> 2560]

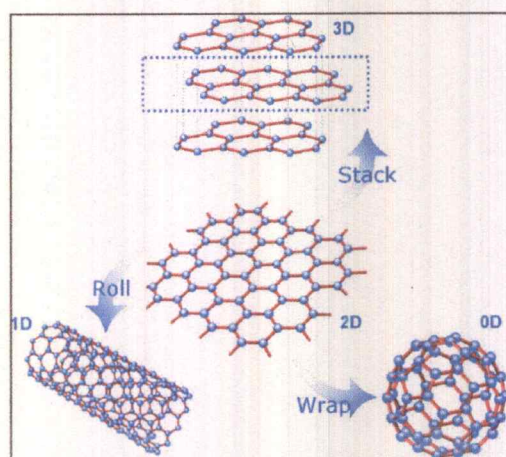
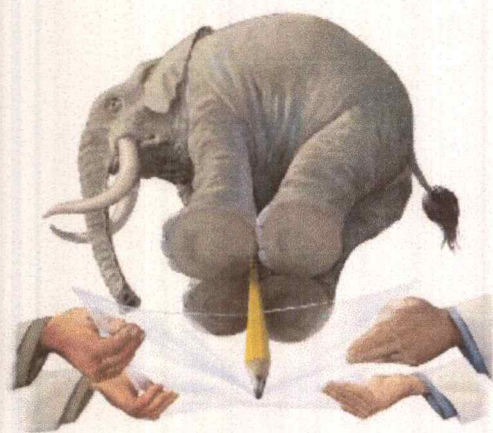
แกรฟีน คือ 1 ชั้นอะตอมของคาร์บอนที่ เรียงตัวต่อกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม หากนำแกรฟีนมาวางซ้อนกันหลายๆ ชั้นจะได้แกรไฟต์ที่เรา รู้จักกันดีในรูปของไส้ดินสอนั่นเอง เนื่องจากแกรฟีน มีความหนาเพียงแค่คาร์บอนอะตอมเดียว ทำให้มี สมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างออกไปจากคาร์บอน อัญรูปอื่นๆ ก่อนหน้าการค้นพบแกรฟีน นักวิทยาศาสตร์ มีความคิดว่า วัสดุสองมิติไม่มี

ความเสถียรมากพอ ที่จะแยกออกมาให้มีความหนาเพียงแค่อะตอม ชั้นเดียวได้ เพราะแต่ละชั้นจะมี
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แรงดึงดูดระหว่างกัน ที่เรียกว่า แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals) หรืออาจจะห่อตัวกันกลายเป็นทรงกลมเพื่อรักษาความเสถียรก็ได้แต่อย่างไรก็ดี นักฟิสิกส์รางวัลโนเบล ทั้งสองท่านก็สามารถแยกแกรฟีนที่มีความหนา เพียงหนึ่งชั้นอะตอมได้สำเร็จ การแยกชั้นแกรฟีนจากแกรไฟต์ในเบื้องต้น นั้นสามารถทำได้ ง่ายๆ โดยเทคนิค micromechanical cleavage หรือการเอาสก็อตเทปทาบบนแกรไฟต์ แล้วดึงออกจากนั้นก็นำไปทาบบนสก็อตเทปอีก อันหนึ่งแล้วดึงออก ในแต่ละครั้งแผ่นแกรไฟต์ที่ติดอยู่ บนสก็อตเทปก็จะบางลงเรื่อยๆ จนกระทั่งได้แผ่นที่ บางที่สุดแค่อะตอมเดียวเท่านั้น

สิ่งแรกที่สังเกตได้คือ สีที่จางลงเรื่อยๆ เนื่องจากชั้นแกรไฟต์บางลง แกรฟีนนั้นโปร่งใส (transparent) แสงสามารถส่องผ่านได้กว่า 97% แต่แกรฟีนเป็นวัสดุที่บางที่สุดในโลก ซึ่งมีความบางกว่าเส้นผมของคนเราเป็นล้านเท่า เพราะฉะนั้นเรา จึงไม่สามารถมองเห็นแกรฟีนได้ด้วยตาเปล่า วิธีที่ดีที่สุดที่บ่งชี้ว่า เราสร้างแกรฟีนแล้ว คือ การส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscope) และกล้องจุลทรรศน์แบบอะตอมมิกฟอร์ซ (Atomic Force Microscope) โดยจะเห็นชั้นของ แกรฟีนเป็นแผ่นเยื่อต่างๆ หรือเห็นแกรฟีนมากกว่า หนึ่งชั้นที่ซ้อนทับกันอยู่ แม้จะบางเพียงหนึ่งชั้นอะตอม เท่านั้น แต่แกรฟีนก็มีความเสถียรและคงตัวอยู่ได้ เนื่องจากแกรฟีนไม่ได้วางตัวเรียบไปกับผิวสัมผัส แต่มีโครงสร้างพื้นผิวที่โค้งงอได้ลักษณะคล้ายกับ เกลียวคลื่น อันเป็นรูปร่างที่สามารถช่วยลดพลังงาน พื้นผิว (surface energy) ลงได้ แกรฟีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัว ต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (hexagonal) ด้วยพันธะ โคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเชื่อมต่อกันเป็น โครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง ทำให้แกรฟีนมี ความแข็งแรงกว่าเพชร และแข็งแรงกว่าเหล็กกล้า ถึง 200 เท่า โดยแผ่นแกรฟีนสามารถรองรับน้ำหนัก ของข้างหนึ่งตัวที่กดลงบนพื้นที่เท่ากับหัวดินสอขนาดเล็กได้ (ภาพที่ 3 ซ้าย)

ขณะเดียวกันแกรฟีนยังนำไฟฟ้าได้ดีกว่า โลหะทองแดง เพราะการส่งผ่านอิเล็กตรอนเป็นไป อย่างรวดเร็ว และในทางทฤษฎี แกรฟีนที่มีน้ำหนัก เพียงแค่ 1 กรัม จะมีพื้นที่ผิวมากถึง 2,360 ตารางเมตรหรือเทียบได้กับสนามเทนนิสถึง 10 สนามรวมกัน หากนำวัสดุสองมิติอย่างแกรฟีนมาต่อกัน เป็นชั้นๆ ก็จะได้วัสดุสามมิติ คือ แกรไฟต์ แต่ถ้านำมาฉนวนเป็นทรงกระบอก จะได้วัสดุหนึ่งมิติอย่างท่อ นาโนคาร์บอน (carbon nanotube) และถ้าห่อ ให้เป็นทรงกลม จะได้ฟูลเลอร์ริน หรือที่คุ้นหูกันในชื่อ Buckyball (ภาพที่ 3 ขวา)



รูปที่ 2.17 ภาพจำลองความแข็งแรงของแกรฟีนที่สามารถรองรับน้ำหนักผ่านพื้นที่เล็กๆ ได้ (ซ้าย) และความเชื่อมโยงเชิงโครงสร้างของอัญรูปต่างๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของแกรฟีน (ขวา) [Garg, B.; Bisht, T.; Ling, Y. C., Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective. Molecules 2014, 19 (9), 14582-14614.] [http://www.extremetech.com/wp-content/uploads/2013/02/elephant.jpg]

2.6.1 การสังเคราะห์แกรฟีนสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม

แกรฟีนที่ได้จากวิธีการลอกด้วยสก๊อตเทป นั้นมีขนาดเล็กและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ นักวิทยาศาสตร์ จึงพยายามคิดค้นวิธีการผลิตแกรฟีนให้มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และมีสมบัติที่ควบคุมได้จากการควบคุมโครงสร้างการสังเคราะห์ที่นิยมและเหมาะสมกับ การนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมมี 2 วิธี ได้แก่

2.6.1.1 วิธีที่ 1 การผลิตแกรฟีนโดย Chemical Vapour Deposition หรือ CVD เป็นการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะ โดยเริ่มต้นจากการปล่อยก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิห้องเข้าไปในเตาเผา ที่มีก๊าซไฮโดรเจนอยู่ด้วยเล็กน้อย เมื่อก๊าซมีเทน สัมผัสกับโลหะ เช่น ทองแดง หรือนิกเกิล ที่อุณหภูมิสูงระดับ 1000°C จะเกิดการสลายตัวเหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่บนแผ่นโลหะ และจัดเรียง โครงสร้างเป็นแกรฟีนได้ในสภาวะที่เหมาะสม ตามหลักการแล้วการสลายตัวของก๊าซมีเทน และการเกิดโครงสร้างแบบแกรฟีน ต้องใช้ความร้อน สูงถึง 2500°C แต่โลหะทองแดง หรือนิกเกิล มีสมบัติ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้อุณหภูมิที่ใช้ลดลงเป็นอย่างมาก

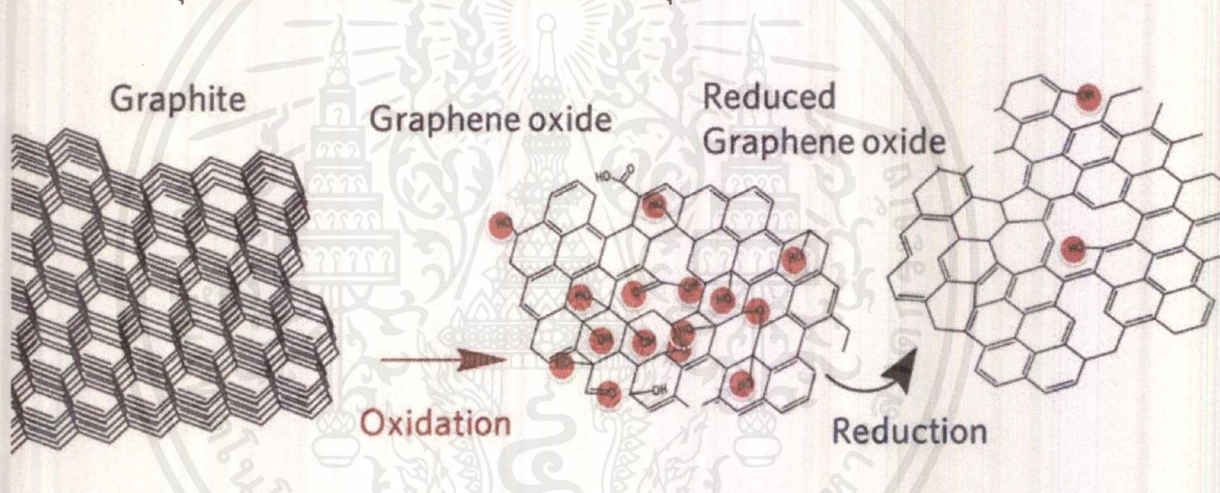
จากนั้นแกรฟีนที่อยู่บนโลหะจะถูกเคลือบผิว ด้านบนด้วยโพลีเมอร์ PMMA (Poly(methyl methacrylate)) แล้วกำจัดเอาแผ่นโลหะออกโดย กระบวนการกัดกรด (etching) และทำการเคลื่อนย้าย แผ่นแกรฟีนที่เคลือบด้วย PMMA ไปวางบนวัสดุ หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชิ้นงานที่ต้องการ ตามด้วยการละลายเอา PMMA ออกในที่สุด แกรฟีนที่ผลิตขึ้นโดยเทคนิค CVD นี้ เป็น แกรฟีนที่มีคุณภาพสูง สามารถควบคุมจำนวนชั้น ของแกรฟีนได้ และมีการนำไฟฟ้าที่ดี จึงเหมาะ อย่างยิ่งกับการนำไปใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์

2.6.1.2 วิธีที่ 2 การผลิตแกรฟีนโดยกระบวนการทางเคมี

เริ่มจากการออกซิไดซ์แกรไฟต์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ไปกั้นระหว่างชั้นของแกรไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (exfoliation) และเรียกผลผลิตที่ได้ว่า แกรไฟต์ออกไซด์ หรือ แกรฟีนออกไซด์ ขึ้นอยู่กับ ความหนาของวัสดุ (แกรฟีนออกไซด์ 1 ชั้น มีความหนา ประมาณ 0.9 นาโนเมตรเท่านั้น)จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อลดจำนวน หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง และเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้นด้วย ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีคือ สามารถ ผลิตแกรฟีนได้ในจำนวนมากๆ และต้นทุนต่ำกว่า วิธีแรกมาก แม้แกรฟีนที่ได้จะมีสมบัติหรือคุณภาพที่ด้อยกว่าก็ตามแต่ก็ยังมีประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้ ในด้านต่างๆ ได้เป็นอย่างดี เช่น การนำไปใช้ในวัสดุคอมโพสิต เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ



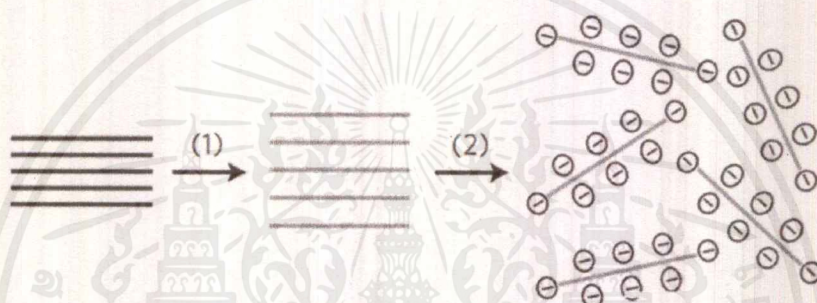
รูปที่ 2.18 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ และแกรฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งแสดงจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ลดลง

[<https://www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/Pages/Subpages%20of%20Functional%20Materials/Graphenes.aspx> 2560]

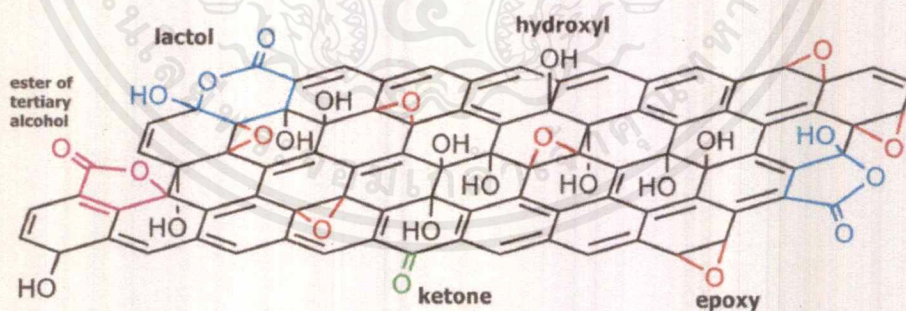
แกรฟีนถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกด้วยวิธี Micromechanical exfoliation หรือการลอกชั้นบางๆ ของแกรฟีนออกจากแกรไฟต์ วิธีนี้จะได้แกรฟีนในปริมาณน้อย ซึ่งเป็นประโยชน์มากสำหรับการศึกษาสมบัติขั้นพื้นฐานแต่ในการสังเคราะห์แกรฟีนส่วนใหญ่เพื่อให้ได้ปริมาณมาก มีขนาดใหญ่ อาจถึง 1 ตร.ซม.สามารถปลูกบนวัสดุรองรับที่เป็นโลหะ และเป็น single layer ของแกรฟีนจริงๆ คือวิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) วิธีนี้มักจะใช้ในโรงงานผลิตฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ แต่วิธีที่จะนำเสนอนี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี สามารถทำได้ในระดับห้องปฏิบัติการ ได้แกรฟีนในปริมาณมากเป็นสารแขวนลอย (suspension) และนำมาใช้ในงานได้หลากหลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

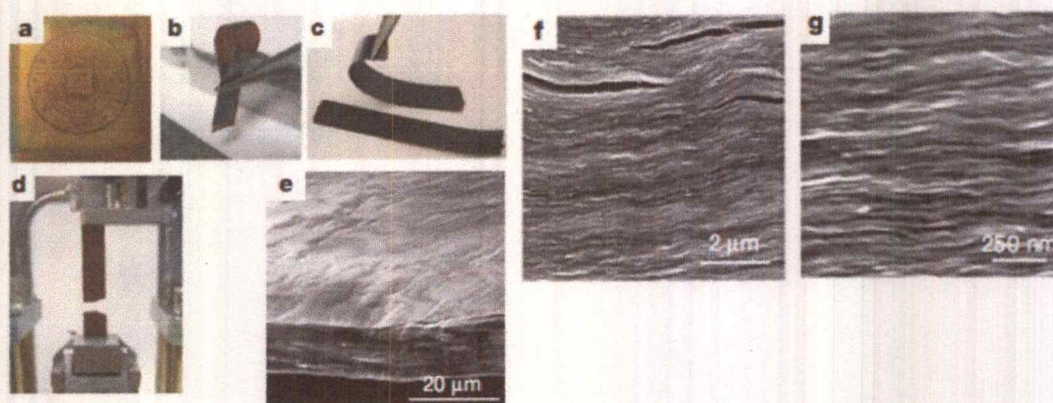
หลักการในการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีทางเคมี[1,2] เริ่มต้นด้วยการใช้กรดแก่หรือตัวออกซิแดนท์มาออกซิไดส์แกรไฟต์ได้เป็น “แกรไฟต์ออกไซด์” ซึ่งกลุ่มของออกไซด์, ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลจะเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ ทำให้แต่ละชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้นหากแกรไฟต์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแรงเพียงชนิดเดียวเช่นด้วยการใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ก็สามารถหลุดลอกออกเป็น “แกรฟีนออกไซด์” (Graphene oxide) ซึ่งมีสมบัติเป็น hydrophilic ละลายได้ดีในน้ำ แต่ไม่นำไฟฟ้า และสามารถรีดิวซ์ด้วยสารรีดักแทนซ์เช่น ไฮดราซีนไฮเดรต ได้เป็น “รีดิวซ์แกรฟีน” (Reduced Graphene oxide) ซึ่งสามารถกรองและกระจายตัวได้ดีบนวัสดุสารรองรับ ใช้เป็นฟิล์มบางนำไฟฟ้า เช่น กระดาษนำไฟฟ้า (Conducting graphene paper)[3]



รูปที่ 2.19 : ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีน (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้แกรไฟต์ออกไซด์ (2) การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ในน้ำทำให้ชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์หลุดลอกได้แกรฟีนออกไซด์[1]



รูปที่ 2.20 : แบบจำลองใหม่ของแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีกลุ่มออกไซด์เกาะบนผิวและขอบ[4]



รูปที่ 2.21 : ลักษณะและโครงสร้างของกระดาษแกรฟีนออกไซด์ a. แสดงตราของ the Northwestern University มีความหนา ~1mm, b. พิล์มบางนำไฟฟ้าที่มีความยืดหยุ่นหนาเพียง 5mm, c. พิล์มหนา 25mm โค้งงอได้, d. เป็นการทดสอบความทนแรงดึง (Tensile strength) และ e-g. เป็นภาพตัดขวางจากกล้องSEM ของฟิล์มบางแกรฟีนหนา 10mm

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1 Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for methanol synthesis
 Reza Khoshbin และ Mohammad Haghghi (2008) ศึกษาสภาวะต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยสภาวะที่ผู้วิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพการใช้งานที่ดีที่สุดก็คือ การตกตะกอนของตัวเร่งในช่วง pH 6-8 ที่อุณหภูมิ 70 องศา

2.7.2 Effect of Metal Precursor on $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Synthesized by Flame Spray Pyrolysis for Direct DME Production

S.C. Lee และคณะ (2015) [S.C. Lee และคณะ, 2015] ศึกษาผลกระทบเกี่ยวกับความแตกต่างระหว่างชนิดและคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ สารประกอบ nitrates และ สารประกอบ organometallics โดยทำการปรับความเข้มข้นของ $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบ Nitrates ที่ความเข้มข้นของ $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในอัตราส่วน 6:3:1 จะสามารถสังเคราะห์ $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี พื้นที่ผิวของ Cu สูง และประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงโดยมี $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก สารประกอบ Organometallics

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.3 Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon-Monoxide-Rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalyst and Operating Conditions

M. Stiefel และคณะ (2011) [M. stiefel และคณะ, 2011] ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration และสภาพในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณ CO จำนวนมาก โดยได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ได้แก่

γ - Al_2O_3 , HMOR-90, HMFI-90, HMFI-400 จากกราฟ NH_3 -TPD พบว่า γ - Al_2O_3 มีปริมาณของ strong acid น้อยที่สุด เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยคงปริมาณและชนิดของโลหะร่องไว้ พบว่า bi-functional catalyst ที่ใช้ γ - Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราของแก๊สสังเคราะห์คือ 1:1 ให้ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ชนิดอื่นที่สภาวะเดียวกัน

2.7.4 Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling. [37]

I.A. Kurzina และคณะ (2017) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการและการคำนวณในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ในการสังเคราะห์เมทานอล และใช้แกมมาอะลูมินาในการเกิดปฏิกิริยาดังน้ำออกจากเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ งานวิจัยนี้มีกรเปรียบเทียบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงในสภาวะที่ต่างกัน คือการเปรียบเทียบความดันจะทำได้ 10-100 bar การเปรียบเทียบอุณหภูมิจะทำได้ 220-280 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของแก๊สสังเคราะห์ที่ 1-6 โมลาร์ เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ได้ผลว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือความดัน 30 bar อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน H_2 :CO เป็น 2:1

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) โดยตรงที่เตรียมจากวิธีการต่างๆที่แตกต่างกันออกไป สามารถสังเคราะห์ได้สะดวก รวดเร็ว พร้อมทั้งไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจศึกษา ได้แก่ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรไฟท์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสม (2:1)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถเตรียมได้จากวิธีการต่างๆ คือ การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) , การผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว Pyrex
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo ,ME-204
3. ตะแกรงร่อนมาตรฐาน (Sieve) Misumi Vona , 5-3294-33
4. เครื่องอัดเม็ด Chavachote
5. โกร่งบดสาร (Mortar and Pestle)
6. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)
7. โถดูดความชื้น (Desiccator)
8. ฉนวนใยแก้ว (Glass wool)
9. มอเตอร์และใบกวน
10. เครื่องวัด pH DENVER INSTRUMENT รุ่น UB-10 UltraBasic
11. ชุดอุปกรณ์การกรองแบบลดความดัน
12. กระดาษกรองเบอร์ 4 Whatman
13. เตาอบ (Oven) MEMERT, UNB 300
14. เตาเผา (Furnace) , L9/12P
15. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo, ME-204
16. ถุงเก็บแก๊ส (Gas Sampling Bag)
17. ตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC), Varian CP-3800

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

18. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะผลึกและสัณฐานวิทยา (X-ray Diffractometer, XRD), Bruker AXS D8 Advance

19. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค (Scanning Electron Microscope, SEM), LEO 1455 VP

20. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาตรวจวัดด้วย เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface Area and Porosity Analyzer, BET)

3.2 แก๊สและสารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.50 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.50 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma Aldrich Pte,Ltd ประเทศสิงคโปร์

3. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.00 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

4. อะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.00 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

5. แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เกรดการค้า

6. Quartz Sand บริษัท Wako Pure Chemical Industries,Ltd. ประเทศญี่ปุ่น

7. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

8. แก๊สไนโตรเจน (N_2) ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Praxair (Thailand),Ltd. ประเทศไทย

9. แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์ 5.00 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจน (N_2) บริษัท Praxair (Thailand),Ltd. ประเทศไทย

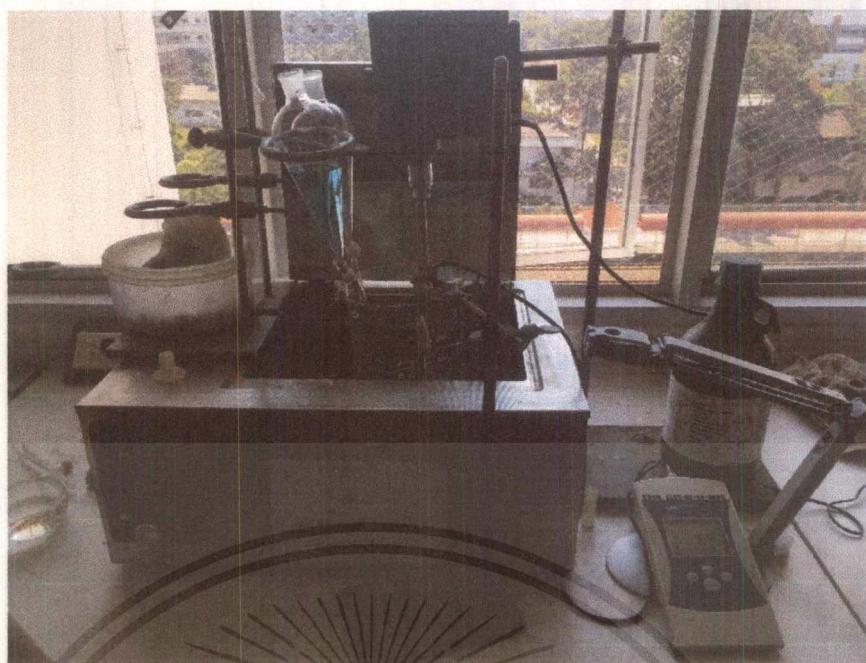
10. แก๊สสังเคราะห์ ($\text{H}_2 : \text{CO} = 1:1$) บริษัท United industrial gases Co.,Ltd.

11. Graphite powder บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสวีเดน

3.3 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

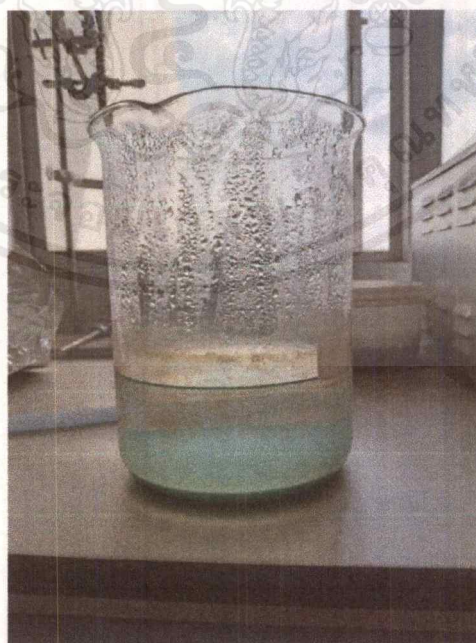
3.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

ทำการตักตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเริ่มจากนำคอปเปอร์ไนเตรต, ซิงค์ไนเตรตและอะลูมิเนียมไนเตรต ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) โดยมีอัตราส่วน $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็น 6:3:1 จากนั้นเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) เพื่อเป็นตัวปรับ pH จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอัน



รูป 3.1 การตั้งอุปกรณ์

ทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้มี pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้น ให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน



รูป 3.2 ภาพสารตกตะกอนทิ้งข้ามคืน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกับบอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิอยู่ที่ 3 องศาเซลเซียสต่ออนาทีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูป 3.3 ภาพการล้างตะกอนจากนั้นนำไปอบให้แห้งจะได้สารที่มีสีน้ำตาลดำจากนั้นนำไปเผา



รูป 3.4 ภาพสารหลังจากเผานำมาบดจะได้สารลักษณะผงสีดำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ /Garphene oxide

ทำการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำคอปเปอร์ไนเตรต, ซิงค์ไนเตรตและอะลูมิเนียมไนเตรต ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) และแกรฟีนออกไซด์ที่เป็นของเหลว CuO:ZnO:Al₂O₃ เป็น 6:3:1 โดยโมลและอัตราส่วน CuOZnOAl₂O₃ : แกรฟีนเท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก พร้อมทั้งเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอันทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้มี pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิ เดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน



รูป 3.5 ภาพตะกอนที่งัดขึ้นจากนั้นล้างตะกอนแล้วนำไปอบ

แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกับอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิอยู่ที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4 การเตรียมแกรฟีนออกไซด์

1. ชั่งสารเตรียมทำการทดลองดังนี้

ชั่งผงแกรไฟต์	2	กรัม
โซเดียมไนเตรต (NaNO_3)	1	กรัม
โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4)	6	กรัม

2. เทผงแกรไฟต์ และโซเดียมไนเตรตลงในบีกเกอร์คนผสมให้เข้ากันจากนั้นเทลงในขวดกันกลม แล้วนำขวดกันกลมวางบนอ่างน้ำแข็ง

3. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ($\text{Conc. H}_2\text{SO}_4$) 46 มิลลิลิตร พร้อมทำการปั่นกวนให้เข้ากัน ค่อยๆ เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) 6 กรัม พร้อมปั่นกวนจากนั้นปั่นกวนต่ออีก 15 นาที

4. ให้ความร้อนที่ 40 องศาเซลเซียส ในอ่างน้ำร้อน พร้อมปั่นกวน 30 นาที

5. ค่อยๆ เติมน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร ภายใต้การหล่อเย็น ปั่นกวนต่ออุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ในอ่างน้ำร้อน เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 6 มิลลิลิตร ปั่นกวนต่ออีก 5 นาที จากนั้นเติม 5 มิลลิลิตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (10%v/v)

6. ล้างตะกอนโดยเทของผสมลงในบีกเกอร์ขนาด 2000 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนเกือบเต็มบีกเกอร์ รอให้ตกตะกอนแล้วจึงเทน้ำออก ทำซ้ำ 10 รอบ

7. นำไปโซนิเคชัน ที่กระแสไฟฟ้า 50 แอมแปร์ สั้น 25 วินาที หยุด 5 วินาที เป็นเวลา 2

ชั่วโมง

8. จากนั้นนำไป Centrifuge 7000 rpm เป็นเวลา 5 นาที ก็จะได้แกรฟีนออกไซด์ ในรูปของเหลวที่ต้องการ

3.5 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 การอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา มาอัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด ดังรูปที่ 3.1 โดยมีความดัน 200 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ทิ้งไว้เป็นเวลาประมาณ 5 นาที

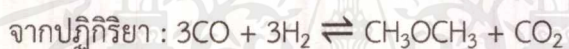
2. เมื่อตัวอย่างสารถูกอัดเป็นเม็ดแล้ว จะนำมาบดด้วยโกร่งบดสาร

3. นำตัวอย่างสารมาร่อนผ่านตะแกรงมาตรฐานที่มีขนาด 500 ไมโครเมตร



รูปที่ 3.6 ชุดเครื่องอัดเม็ดสาร

3.5.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์



มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาด้วยอัตราส่วน 2:1 โดยชั่งน้ำหนักมา 0.50 กรัม ผสมกับ Quartz Sand โดยชั่งน้ำหนักมา 0.50 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพ็คลงในเครื่องปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.7 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่เป็นสารผสม
3. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อขับไล่แก๊สออกซิเจนและสารตกค้างอื่นออก
4. เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลาทั้งหมด 24 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 150 องศาเซลเซียสและคงอุณหภูมิให้คงที่ เป็นเวลา 30 นาที
5. ลดอัตราการให้ความร้อนลงเหลือ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 34 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 250 องศาเซลเซียส
6. ทำการเปลี่ยนแก๊สที่ป้อนจากแก๊สไนโตรเจนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจนโดยการปิดวาล์วแก๊สไนโตรเจนแล้วเปิดวาล์วแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเข้าสู่ขั้นตอนของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วน $H_2 : CO$ เป็น 1:1 ที่มีอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเริ่มทำการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ประมาณ 6 ชั่วโมงและควบคุมความดันด้วย Back pressure valve ที่มีความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
8. เก็บตัวอย่างแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทุกๆ 1 ชั่วโมง
9. ทำตามข้อ 1-8 ซ้ำ โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ คือ การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation), การผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และการทำให้เอิบชุ่มกับการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation impregnation) ตามลำดับ

3.6 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

3.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐาน

เทคนิคสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐาน เป็นเทคนิคที่นำรังสี X มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสี X ไปกระทบชิ้นงานทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้ $Cu\ K\alpha$ (ความยาวคลื่น 1.54 Å) เป็นตัว X-ray source ศึกษา intensity ที่ 2θ ในช่วง $10 - 80^\circ$ (step เป็น 0.040° และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step)

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (3.1)

$$\text{Crystallalline size} = \frac{k \lambda \beta_1}{2 \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

เมื่อ ; k คือ Unit cell geometry dependent constant

λ คือ ความยาวคลื่นของ X-ray

β_1 คือ ค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM)

θ_B คือ Bragg angle

3.6.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ

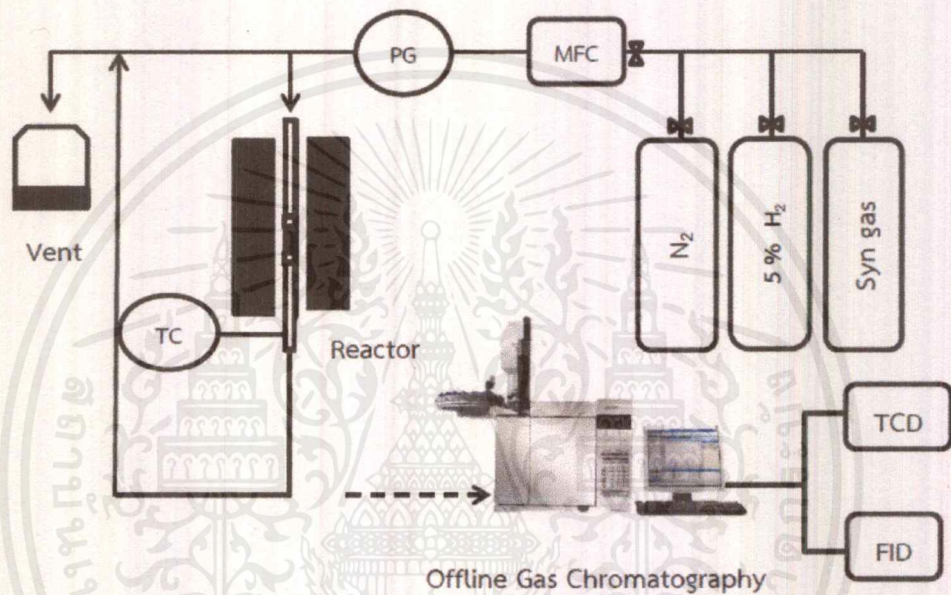
การเตรียมตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องทำการเคลือบผิวด้วยทอง (Au) โดยเครื่องมือที่เรียกว่า sputter coater ก่อน ซึ่งเวลาที่ใช้ในการเคลือบประมาณ 30 วินาที เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างมีสมบัตินำไฟฟ้าจากนั้นจึงนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยใช้กำลังขยายเท่ากับ 3,000 เท่า, 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า

3.6.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET เป็นวิธีศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 Adsorption) โดยใช้ Quanta Chrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การคำนวณด้วยวิธี BET (BET calculation method)

3.6.4 การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม

เทคนิคสำหรับการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม โดยสารผสมตัวอย่างถูกป้อนเข้าที่ sample injection port จึงทำให้ถูกความร้อนจนกลายเป็นไอเข้าไปในคอลัมน์และถูกตรวจวัดสัญญาณด้วย Detector หลังจากนั้นสัญญาณจะถูกบันทึกและแสดงผลออกมาในรูปของ Chromatogram ซึ่งตรวจวัดโดย FID (Flame Ionization Detector) และ TCD (Thermal Conductivity Detector)



รูปที่ 3.8 แผนผังการแสดงกระบวนการสังเคราะห์ทีโตนเมทิลอีเทอร์

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

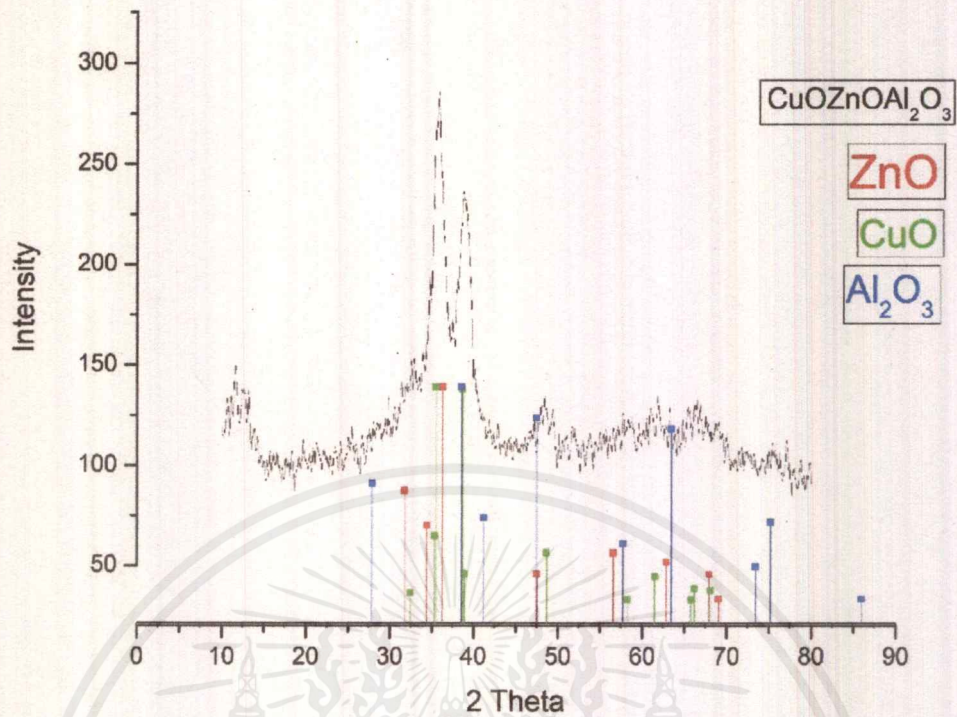
โครงการพิเศษฉบับนี้ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$) บนแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และ บนแกรฟีนออกไซด์ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยมุ่งเน้นไปที่วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) , การผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation) เพื่อหาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ในบทนี้ได้นำเสนอผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยการวิเคราะห์แยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่เป็นสารผสมด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography; GC) โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงรายละเอียดดังนี้

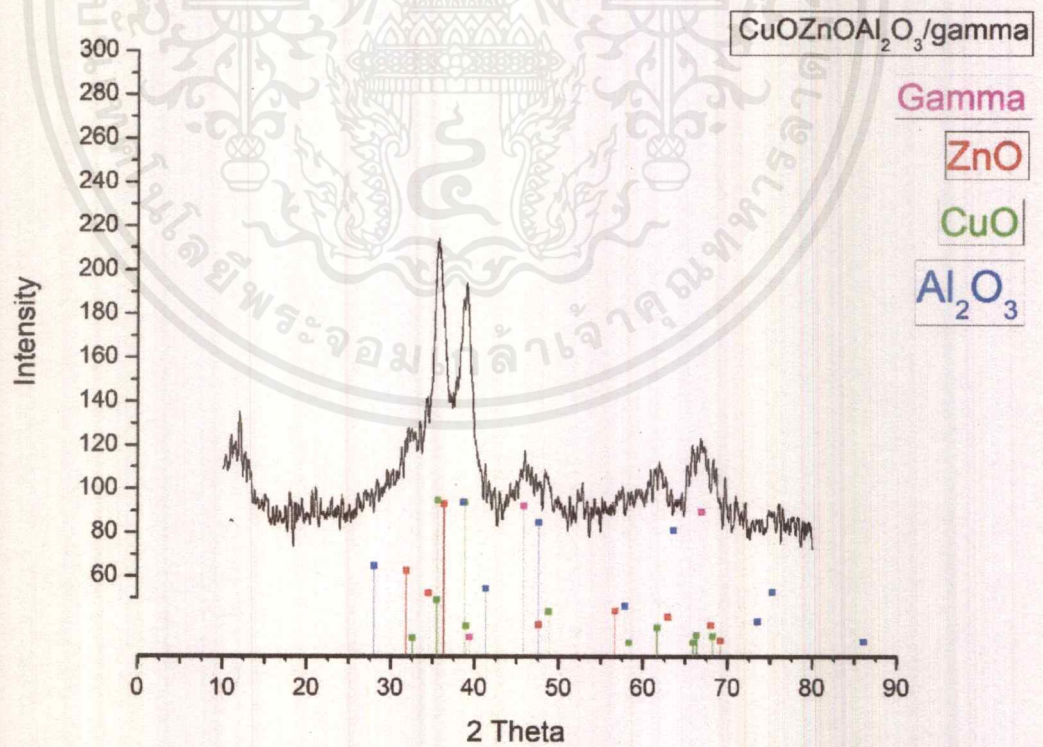
4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา [การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาและคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีน สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังสามารถยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้นๆ

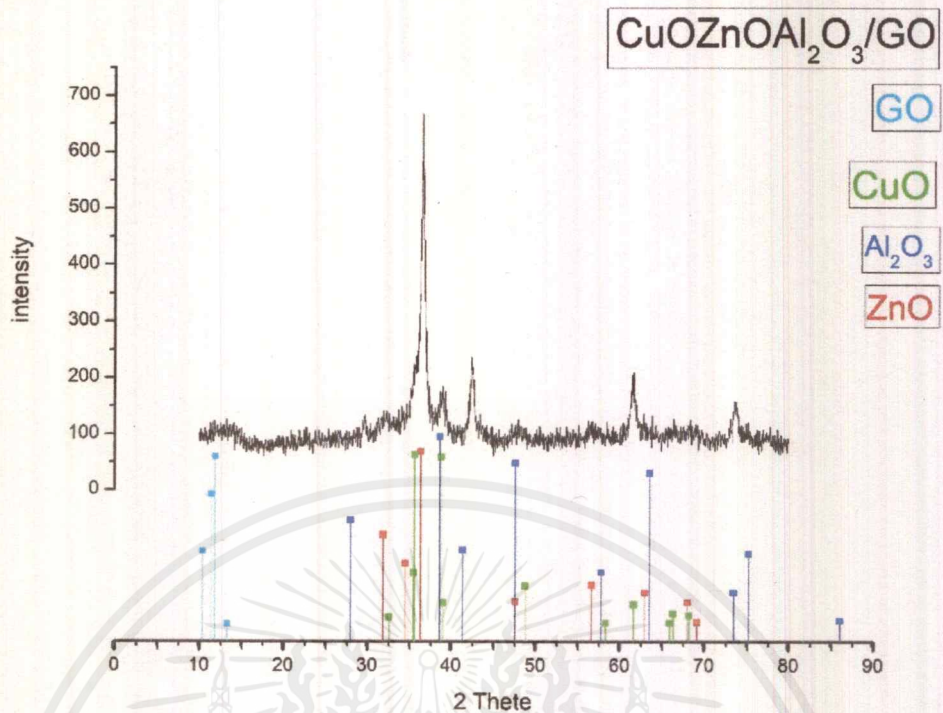


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมมาอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีน

รูปที่ 4.1 ถึง 4.3 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมนาอะลูมินา กับออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีน เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของออกไซด์ (CuO, JCPDS no.80-0076), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no. 79-0206), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃, JCPDS no.73-2294), แกรมนาอะลูมินา (γ -Al₂O₃, JCPDS no. 74-2206) และ กราฟีนออกไซด์ (Go, JCPDS no 75-1621)

จากรูปข้างต้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่ได้มาวิเคราะห์โครงสร้าง พบว่า พีคของออกไซด์ (CuO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.50° และ 38.60° ในระนาบ (-111) และ (111) ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างมาตรฐาน (CuO) พีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.60° , 34.50° และ 36.10° ในระนาบ (100), (002) และ (101) ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน (ZnO) พีคของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.10° และ 37.37° ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างมาตรฐานอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) การวิเคราะห์โครงสร้างของแกรมนาอะลูมินา พบว่า พีคของแกรมนาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37.70° , 45.90° และ 66.90° แสดงถึงระนาบ (311), (400) และ (440) ตามลำดับ พีคของกราฟีนออกไซด์ 11.61° , 13.52° (111) ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างมาตรฐานของแกรมนาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) จาก XRD Pattern สามารถ

ยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือออกไซด์ (CuO), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

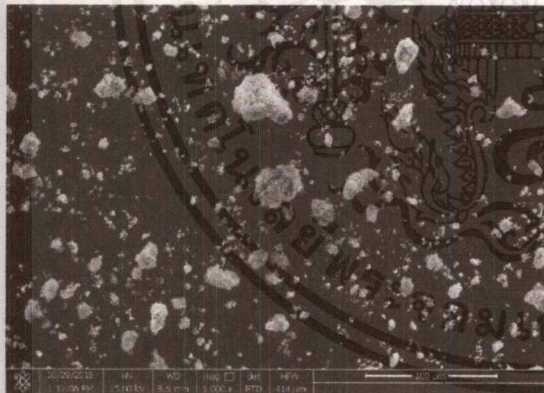
อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และ แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เกรดการค้า มีสมบัติคล้ายแกมมาอะลูมินามาตรฐาน

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$, $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแตกต่างกัน

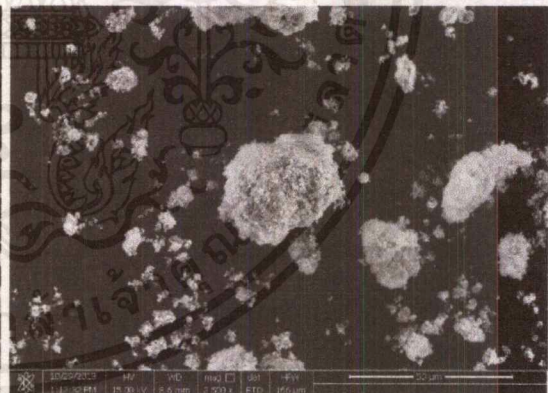
Sample	Cu : Zn :Al Ratio	Average CuO Crystallite size (nm)*	Average CuO Dispersion (%)
$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$	6:3:1	20.9	4.9
$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6:3:1	19.5	5.6
$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$	6:3:1	42.6	2.5

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM)

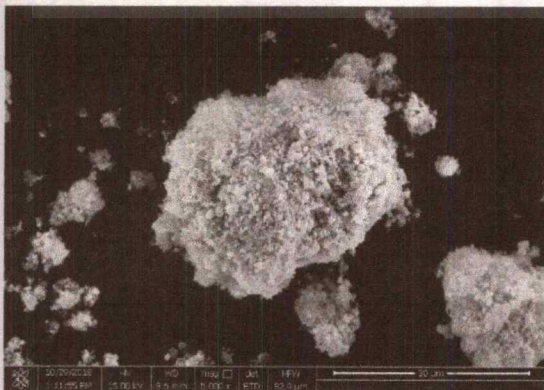
การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถอธิบายลักษณะพื้นที่ผิว , ขนาด และการกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา



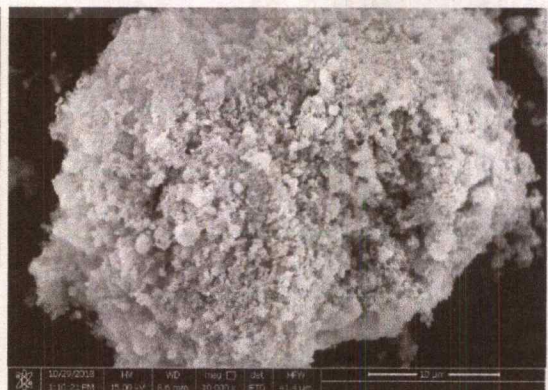
(ก)



(ข)



(ค)

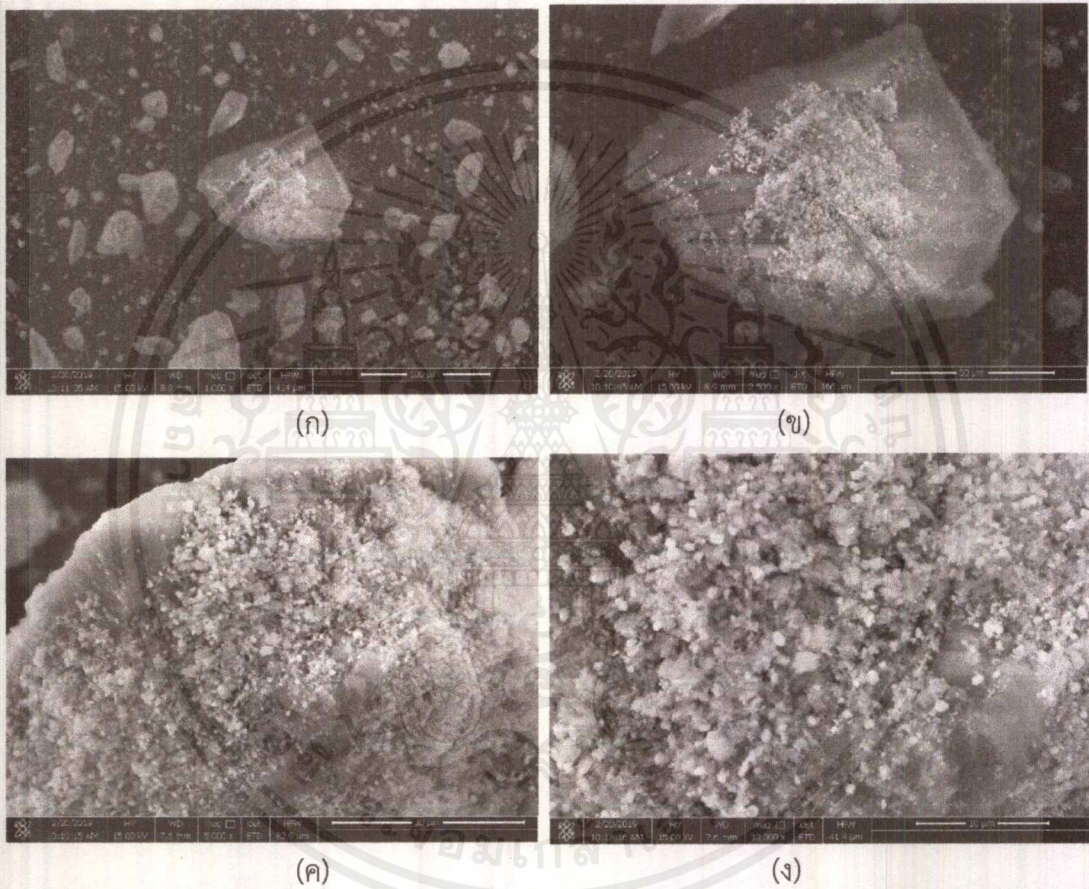


(ง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (ก) x2500 เท่า (ข) x5000 เท่า (ค) , และที่กำลังขยาย x10000 เท่า (ง)

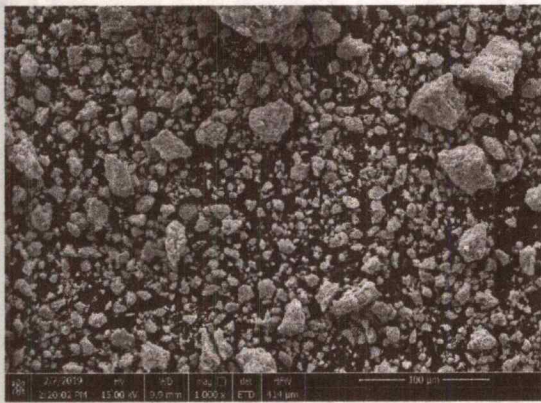
จากรูปที่ 4.4 พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$) มีลักษณะเป็นผลึกเล็กๆที่มีขนาดแตกต่างกัน มีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ และรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน



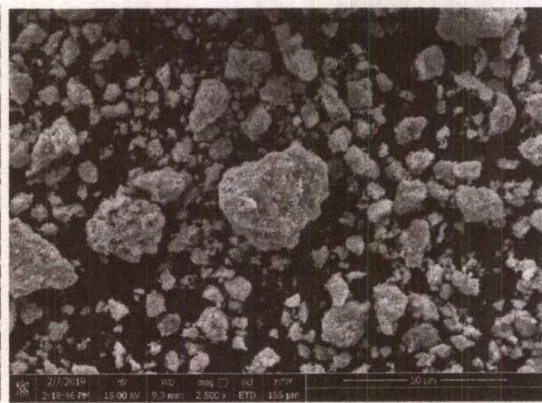
รูปที่ 4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมแกมมาอะลูมินา ที่กำลังขยาย x1000 เท่า (ก) x2500 เท่า (ข) x5000 เท่า (ค) และที่กำลังขยาย x10000 เท่า (ง)

จากรูปที่ 4.5 พบว่า สัณฐานวิทยาของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่ มีความเป็นรูพรุนและมีพื้นผิวที่เรียบ และจะเห็นว่าที่พื้นผิวที่มีลักษณะจุดๆคืออนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่กระจายตัวบนพื้นผิวของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

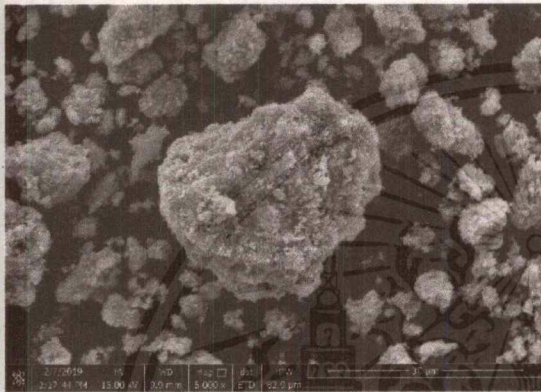
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



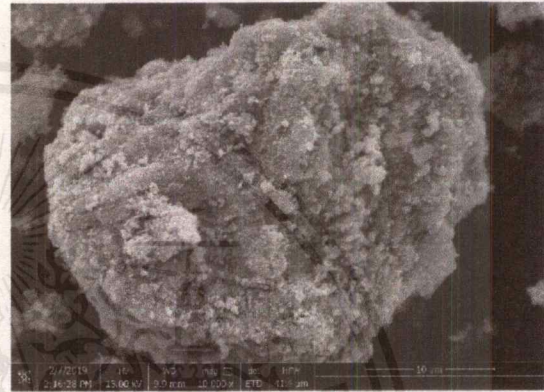
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมแกรฟีนออกไซด์ ที่กำลังขยาย $\times 1000$ เท่า (ก) $\times 2500$ เท่า (ข) $\times 5000$ เท่า (ค) และที่ กำลังขยาย $\times 10000$ เท่า (ง)

จากรูปที่ 4.6 พบว่าสัณฐานวิทยาของกราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide) มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่ และมีความเป็นรูพรุน และจะเห็นว่าที่พื้นที่ผิวที่มีลักษณะจุดๆคืออนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่กระจายตัวบนพื้นที่ผิวของแกรฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide)

จาก SEM ขนาดของ CuO , ZnO , Al_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ grapheme oxide ในส่วนของ CuO crystallite site และ average CuO Disperion สอดคล้องกับผลของ XRD ที่วัดได้

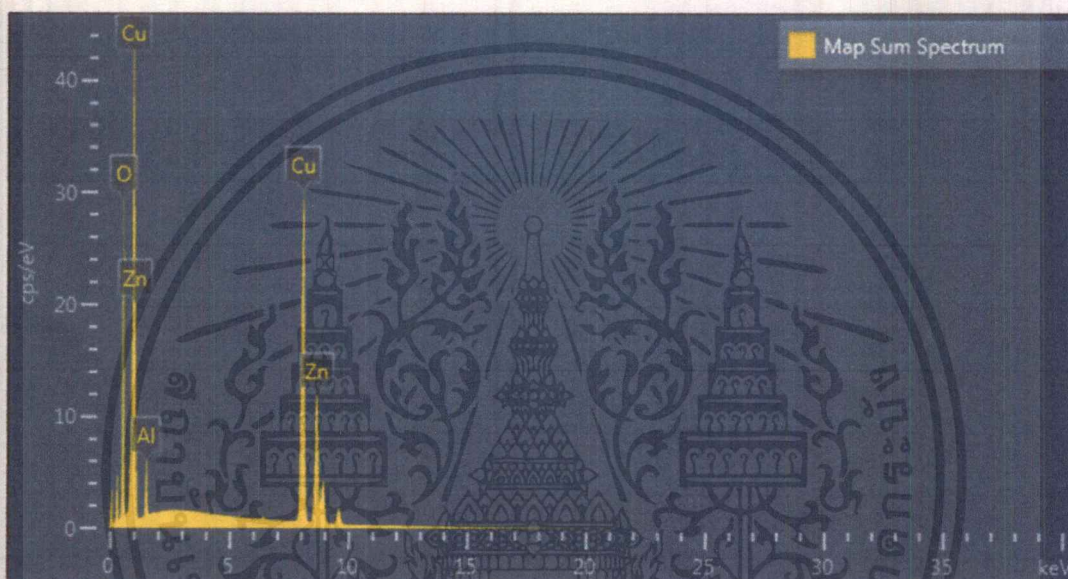
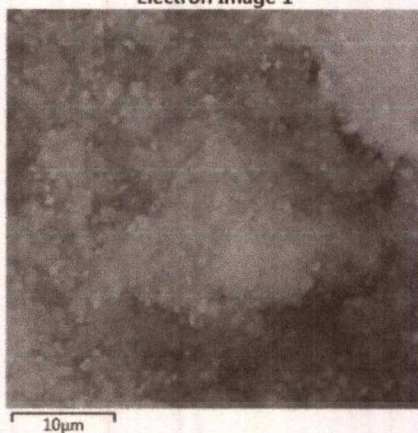
4.1.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ EDS,EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ที่วิเคราะห์ผลได้แม่นยำ และสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ



รูปที่ 4.7 พื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ จะเห็นการกระจายตัวของธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาธาตุ Cu , ธาตุ O , ธาตุ Zn และ ธาตุ Al

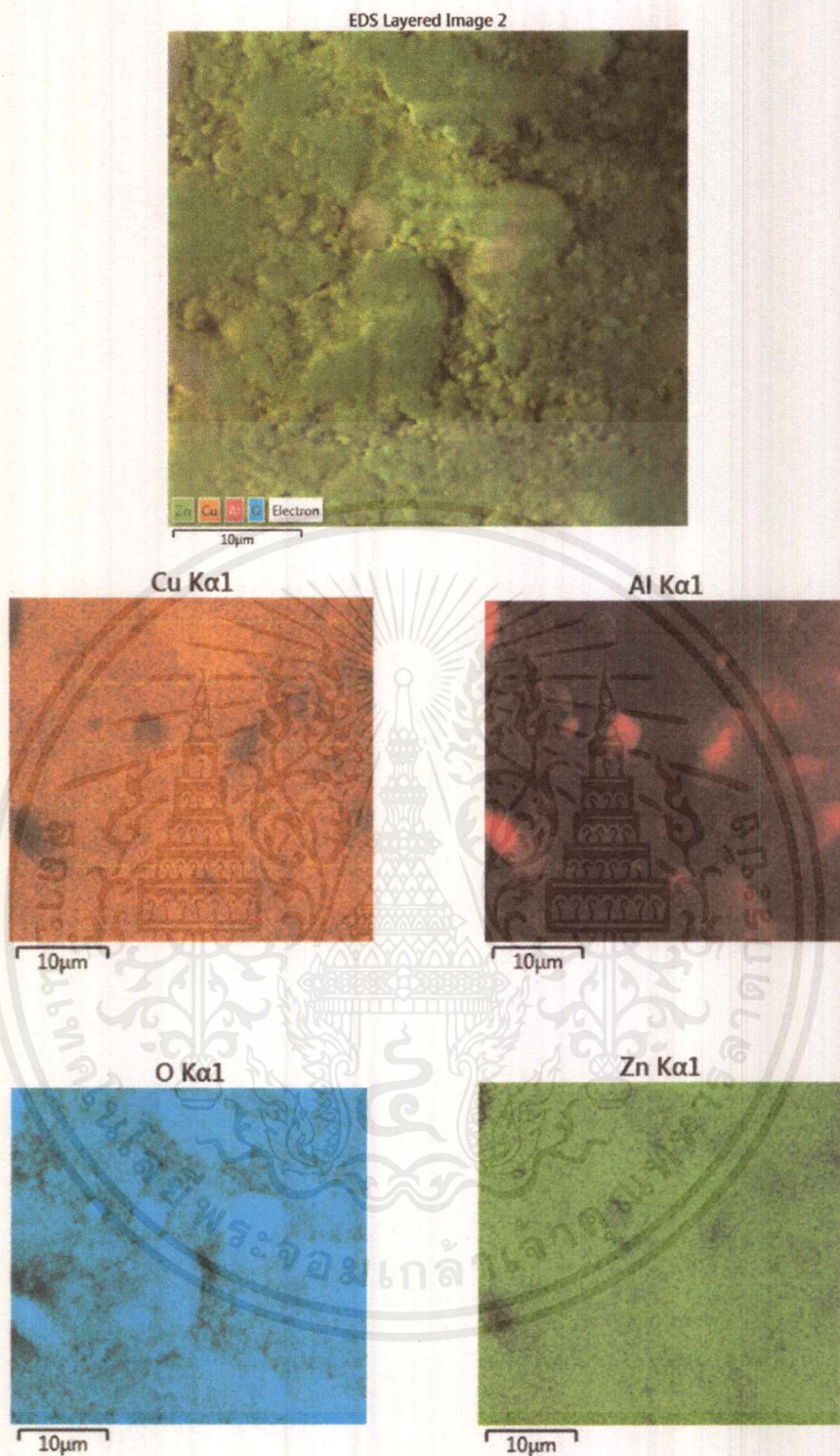
Electron Image 1

รูปที่ 4.8 Map Sum Spectrum $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ O 26.40Wt%, Al 4.11Wt%, Cu 47.46Wt% และ Zn 22.04Wt%

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	84.54	0.28448	26.40	0.04	SiO2	Yes	
Al	K series	4.07	0.02920	4.11	0.02	Al2O3	Yes	
Cu	K series	134.29	1.34295	47.46	0.04	Cu	Yes	
Zn	K series	62.51	0.62515	22.04	0.04	Zn	Yes	
Total:				100.00				

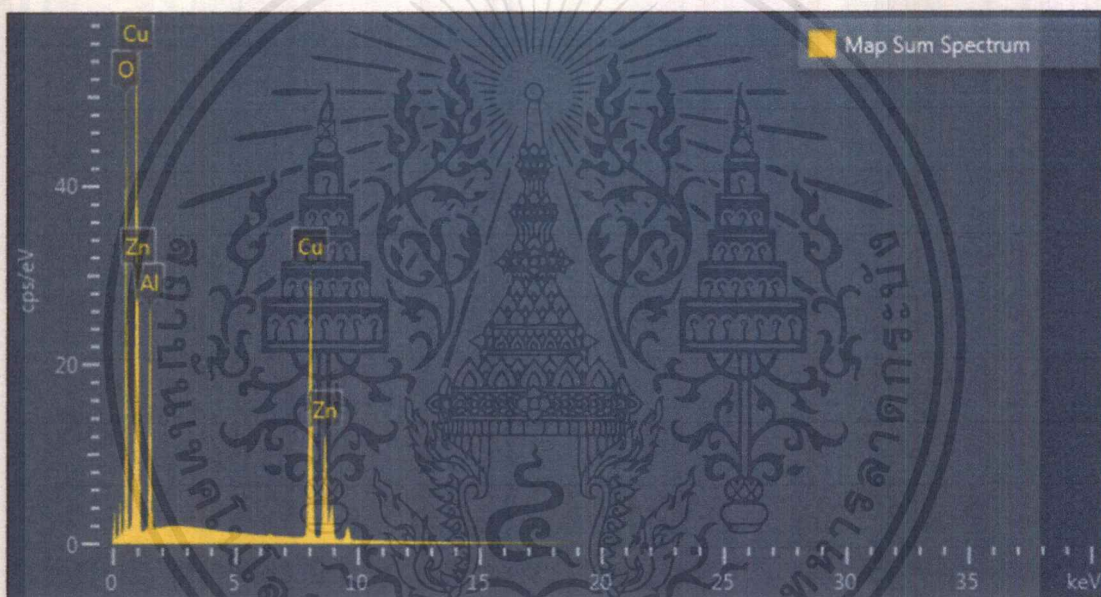
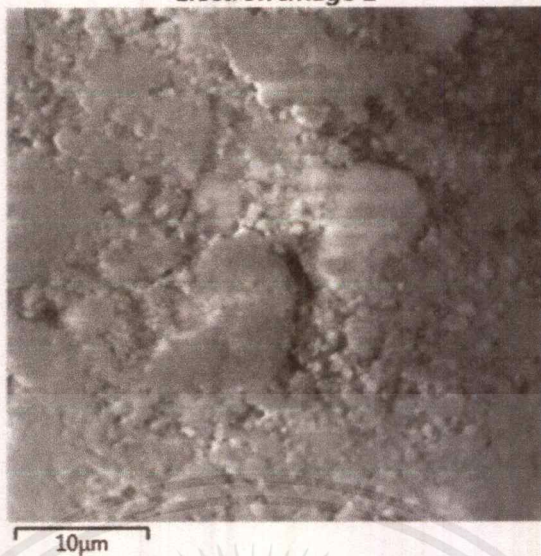
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 พื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมแกมมาอะลูมินา จะเห็นการกระจายตัวของธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ธาตุ Al, ธาตุ Cu, ธาตุ O และ ธาตุ Zn

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Electron Image 2



รูปที่ 4.10 Map Sum Spectrum $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ O

33.32Wt%, Al 13.16Wt%, Cu 36.48Wt% และ Zn 17.03Wt%

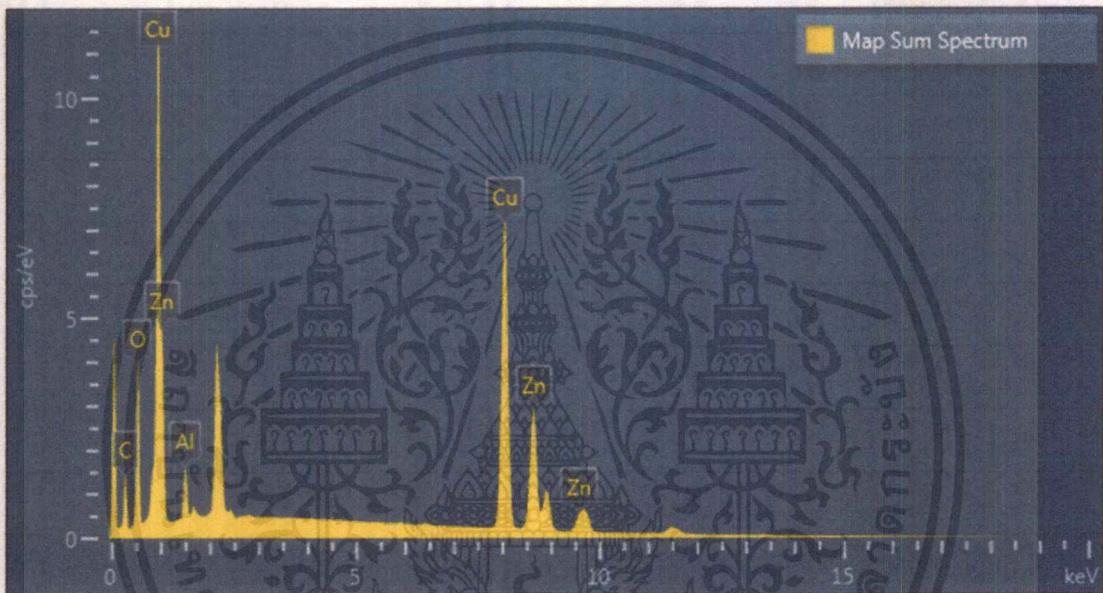
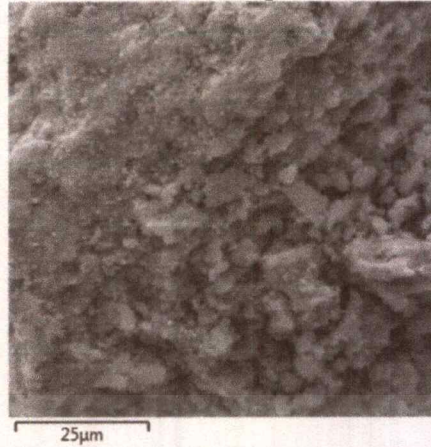
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	145.81	0.49065	33.32	0.03	SiO2	Yes	
Al	K series	20.47	0.14701	13.16	0.02	Al2O3	Yes	
Cu	K series	135.47	1.35466	36.48	0.03	Cu	Yes	
Zn	K series	63.34	0.63341	17.03	0.03	Zn	Yes	
Total:				100.00				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 เป็นพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ผสมกราฟีนออกไซด์ จะเห็นการกระจายตัวของธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ธาตุ Cu, ธาตุ Zn, ธาตุ O, ธาตุ Al และ ธาตุ C

Electron Image 1

รูปที่ 4.12 Map Sum Spectrum CuOZnOAl₂O₃/GO

จากรูปที่ 4.4 องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา C 12.97Wt%, O 9.57Wt%, Al 2.20Wt%, Cu 51.17Wt% และ Zn 24.10Wt%

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
C	K series	1.48	0.01475	12.97	0.16	36.82	C Vit	Yes	
O	K series	6.74	0.02268	9.57	0.06	20.38	SiO2	Yes	
Al	K series	0.72	0.00516	2.20	0.03	2.78	Al2O3	Yes	
Cu	K series	35.85	0.35845	51.17	0.14	27.46	Cu	Yes	
Zn	K series	16.89	0.16893	24.10	0.12	12.57	Zn	Yes	
Total:				100.00		100.00			

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์%ธาตุแต่ละชนิดที่ปรากฏบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ , คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% O	% Al	% Cu	% Zn	% C
CuOZnOAl ₂ O ₃	26.4	4.11	47.46	22.04	0
CuOZnOAl ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	33.32	13.16	36.48	17.03	0
CuOZnOAl ₂ O ₃ /GO	9.17	2.2	51.17	24.1	12.97

4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญของการทำปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดก็มีพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันออกไป หากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะสามารถดูดซับลงบนพื้นผิว และเกิดปฏิกิริยาได้มาก

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ , คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนออกไซด์ ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
CuOZnOAl ₂ O ₃	81.22	0.45	2.21
CuOZnOAl ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	109.8	0.58	2.11
CuOZnOAl ₂ O ₃ /GO	96.35	0.52	2.16

จากตารางที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 81.22 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.45 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเท่ากับ 2.21 นาโนเมตร

ผลจากการตรวจเอกลักษณ์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาที่เตรียมได้จากวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 109.8 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.58 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเท่ากับ 2.11 นาโนเมตร ซึ่งให้ผลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

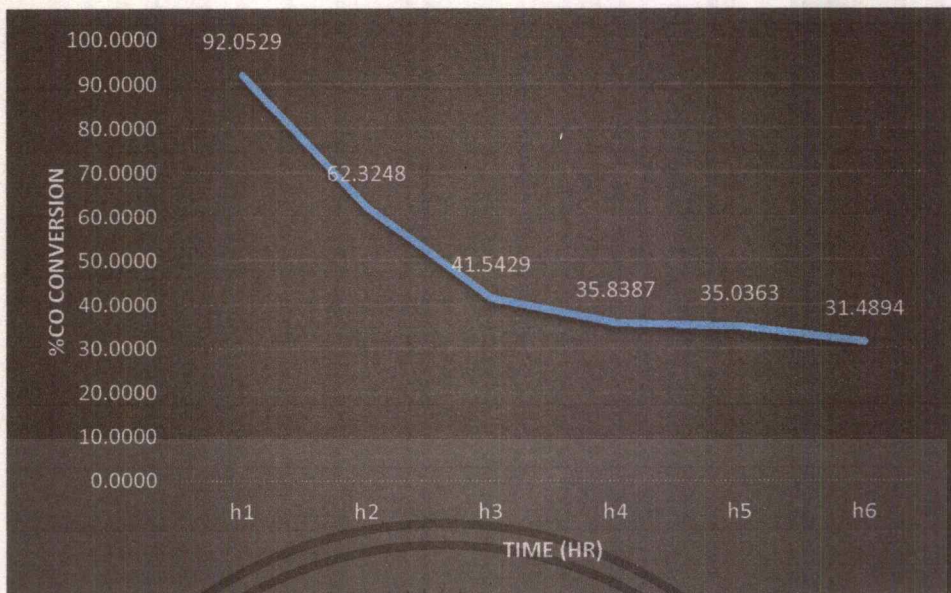
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งคือออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation) โดยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 96.35 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.52 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเท่ากับ 2.16 นาโนเมตร

จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์จากเครื่อง XRD, SEM-EDS, BET ทำให้ทราบถึงปัจจัยหลักที่สำคัญที่ส่งผลต่อขนาดของการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิว การเพิ่มขึ้นของปริมาณรูพรุน การกระจายตัวที่เพิ่มขึ้นและขนาดผลึกที่เล็กลง โดยสาเหตุมาจากการใช้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

4.2 การศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10.00 มิลลิเมตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม ขั้นตอนการทดลองจะปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ CO : H₂ เท่ากับ 1 : 1 โดยโมล อุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์คือ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์โดยเฉลี่ย 20 มิลลิลิตรต่อนาที และ อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 10.20 กรัมชั่วโมงต่อโมล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกเก็บทุกๆ 1 ชั่วโมง การวิเคราะห์แยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา เป็นการวิเคราะห์ร้อยละผลผลิตและร้อยละความจำเพาะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา อัตราส่วนเท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์ อัตราส่วนเท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกัน จะได้ไดเมทิลอีเทอร์และผลิตภัณฑ์อื่นๆอยู่ในรูปของแก๊ส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย Offline Gas Chromatography รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ VARIAN โดยใช้คอลัมน์ CP-7538 ต่อกับ Thermal Conductivity Detector (TCD) เพื่อวิเคราะห์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊สอาร์กอน (Ar) และคอลัมน์ HP-PLOT/Q ต่อกับ Flame Ionization Detector (FID) เพื่อวิเคราะห์ เมทานอล ไดมethylอีเทอร์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น

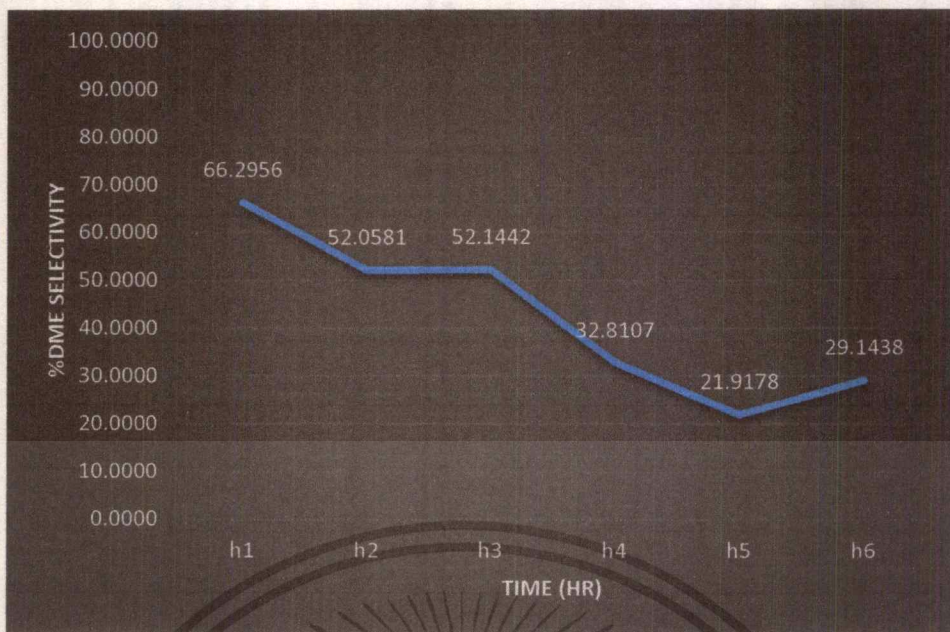


รูปที่ 4.13 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา

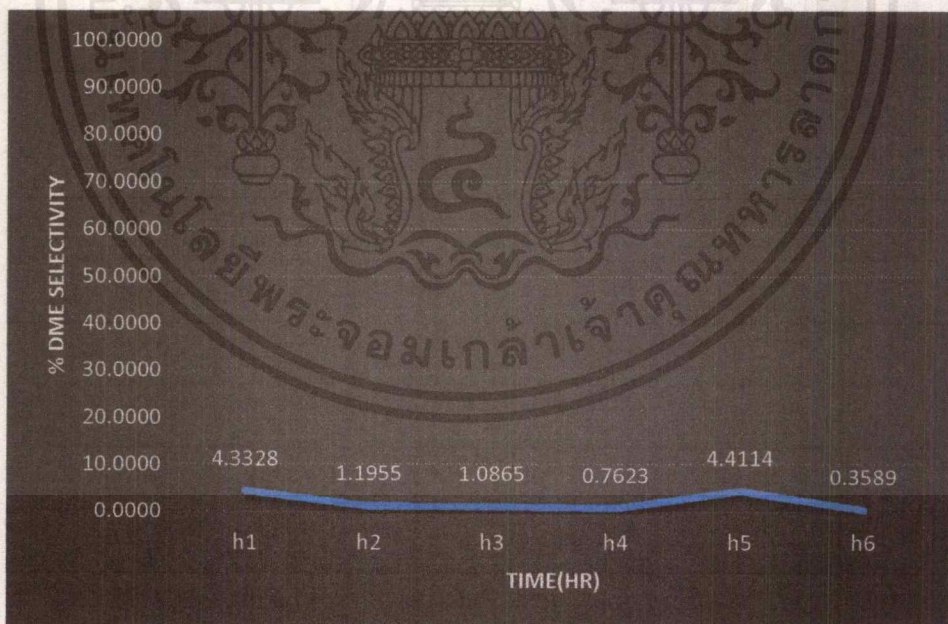


รูปที่ 4.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

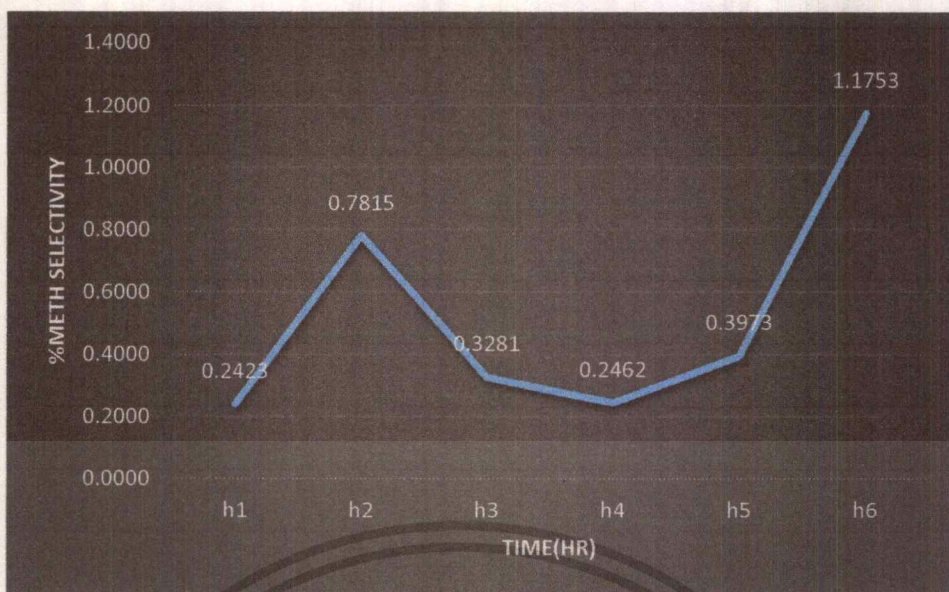


รูปที่ 4.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา

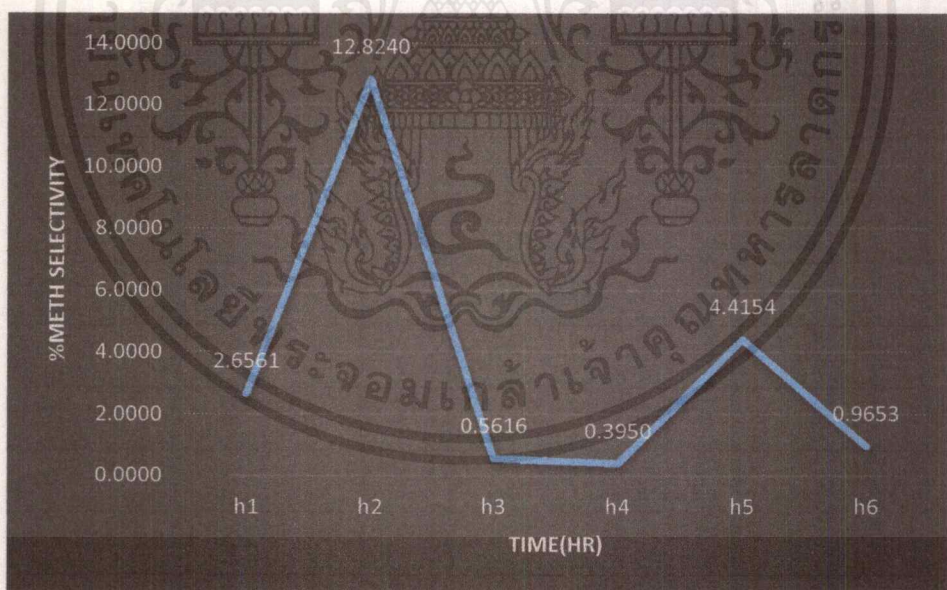


รูปที่ 4.16 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

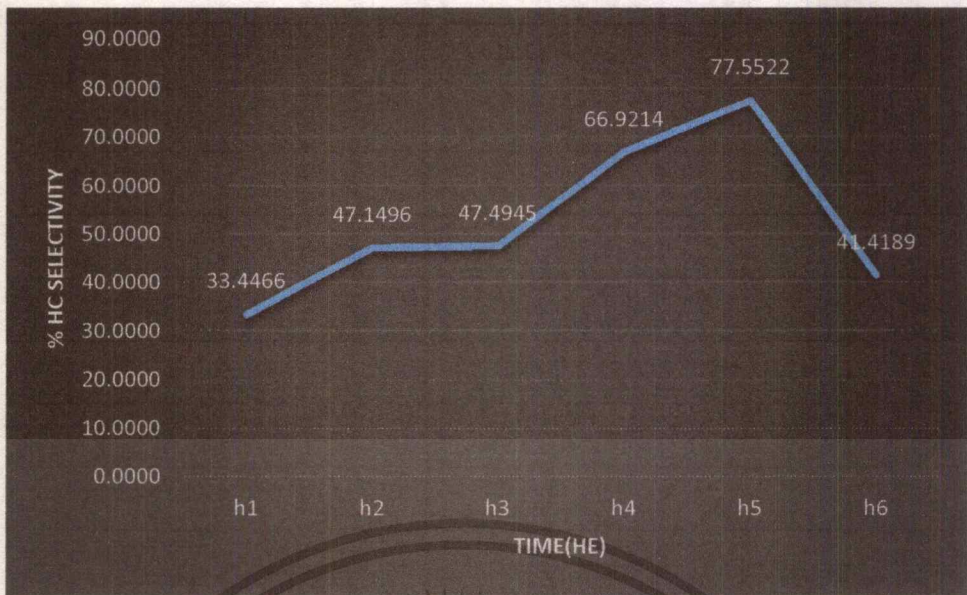


รูปที่ 4.17 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



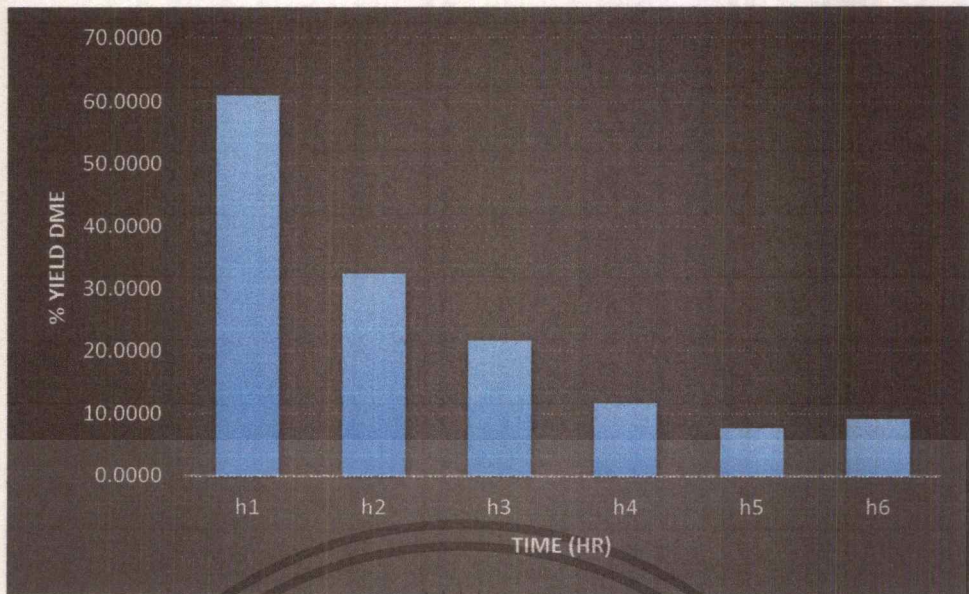
รูปที่ 4.19 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา



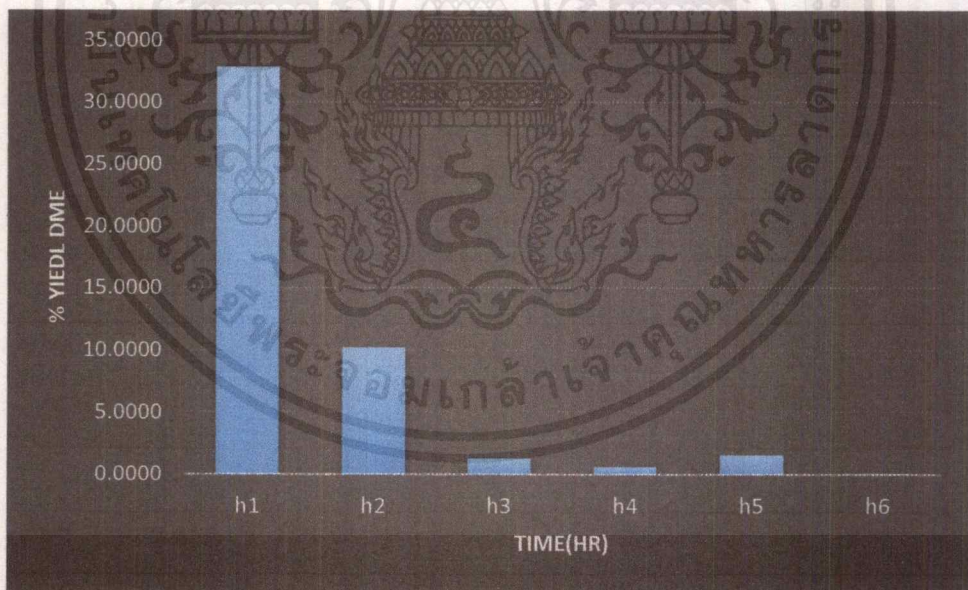
รูปที่ 4.20 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บน

กราฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 แผนภูมิแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา



รูปที่ 4.22 แผนภูมิแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆเฉลี่ยของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและตัวเร่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์

Catalysts	%CO Conversion (mol%)	%Selectivity (mol%)			%Yield of DME
		DME	Methanol	ByProducts (a)	
CuOZnOAl ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	49.71	42.39	0.52	52.33	23.95
CuOZnOAl ₂ O ₃ /GO	50.50	2.02	3.63	93.71	7.78

ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuZnOAl₂O₃) ที่เตรียมได้จากวิธีการ การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) จากนั้นนำ แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) ผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ที่สภาวะคงที่สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ขึ้นกับ 2 ปัจจัยที่สำคัญ ปัจจัยแรกคือพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์สำหรับปฏิกิริยา CO hydrogenation (Methanol formation) โดยโลหะคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็น Active sites ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวสนับสนุน (Supporter) ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของผลึกคอปเปอร์และช่วยลดโอกาสการเกิดการรวมตัวกันของผลึกคอปเปอร์ และ อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวส่งเสริม (Promoter) เพื่อช่วยเพิ่มความทนทานต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Thermal stability)

อีกปัจจัยหนึ่งคือการใช้ ตัว Solid acid ที่แตกต่างกัน คือ แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) และ กราฟีนออกไซด์(GO) ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองเมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง Gas Chromatography พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีน มีค่าเท่ากับ 49.71 และ 50.50 mol% ตามลำดับ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีน มีค่าเท่ากับ 42.39 และ 2.02 mol% ตามลำดับ และค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 23.95 และ 7.78 mol% ตามลำดับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธี Physical Mixing เป็นการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด คือ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$) และแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ทางกายภาพ ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยา CO hydrogenation (Methanol formation) และ Methanol Dehydration จึงให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดเพราะมีพื้นที่ผิวCuOสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation อาจจะทำให้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$) จะฝังตัวอยู่ในรูพรุนของกราฟีนออกไซด์ อาจทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา CO hydrogenation (Methanol formation) ลดลง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่เตรียมได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (Gas Chromatography : GC) และในงานวิจัยยังศึกษาผลของช่วงเวลาในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีน ที่มีอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสม (2:1) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรฟีนสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและ อดัณฐาน (X-ray Diffraction, XRD) เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา จะพบว่าได้มีโครงสร้างผลึกของ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ γ -Al₂O₃ ตามลำดับ และผลจากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (bi-functional catalyst) CuOZnOAl₂O₃/ γ -Al₂O₃ ที่สังเคราะห์โดยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) จะมีขนาดพื้นที่ผิวของรูพรุนที่ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuOZnOAl₂O₃/GO ที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation) โดยมีลักษณะเป็นก้อนที่ถูกรวมตัวด้วยผลึกเล็กๆและกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ต่อเมื่อวิเคราะห์เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N₂ Adsorption) ด้วยเครื่อง Brunauer - Emmett-Teller surface area , BET พบว่า CuOZnOAl₂O₃/ γ -Al₂O₃ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพจะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีมากกว่าตัวเร่ง CuOZnOAl₂O₃/GO ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิควิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม [การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมาอะลูมินา สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์, 2560]

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์และค่าความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ขึ้นอยู่กับ 2 ปัจจัย คือ พื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์ และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลอย่างมากต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และช่วยเพิ่มคาร์บอนมอนอกไซด์ไดเมทิลอีเทอร์จากผลการทดลองจึงสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) จะมีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิควิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานำไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและถูกรีดิวซ์จะกลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) จะมีคาร์บอนมอนอกไซด์ไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดถึง 23.95% และที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิควิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation) จะมีคาร์บอนมอนอกไซด์ไดเมทิลอีเทอร์ 7.78% ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และนอกจากนี้ยังวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (Gas Chromatography : GC) โดยมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกรมาอะลูมินาด้วยอัตราส่วนของการเตรียมตัวเร่งที่แตกต่างกัน เพื่อนำมาเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้
2. ศึกษาการลดปริมาณกราฟีนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ว่าสามารถส่งผลต่อการเพิ่มปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างไร
3. ศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำแกรมาอะลูมินามาผสมกับกราฟีนออกไซด์เพื่อศึกษาว่ามีความสามารถในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นจากเดิมหรือไม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์. 2560. การอบรมนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ (nano-ZnO) และการประยุกต์ใช้. [Online]. Available : http://www.nano.kmitl.ac.th/files/nano_innovation/2557/training/03-วัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์.pdf. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [2] งามนิตย์ วงษ์เจริญ. 2558. การเตรียมฟิล์มบาง CuO โดยวิธีปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยความร้อนของ ฟิล์มโลหะ Cu ที่ได้จากการสเปคเตอร์เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์. กรุงเทพฯ : สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [3] ฐิติพร ฉิมสุข. 2560. ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม. [Online]. Available : http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/t_chimsook/คม443-ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม1p.pdf. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [4] ดร.ศิริกาญจน์ วิเศษสุวรรณภูมิ 2560 แกรฟีนวัสดุ 2 มิติเพื่ออนาคต. [Online]. Available : <http://www.2.mtec.or.th/th/e-magazine/upload/302.65.pdf> เข้าถึงเมื่อ 17 มกราคม 2562
- [5] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. 2551. เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดทางเลือก. [Online]. Available : <http://www.vcharkarn.com/varticle/37452>. เข้าถึงเมื่อ 8 ธันวาคม 2561
- [6] นวดล เหล่าศิริพจน์. 2560. เชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมันฝีมือนักวิจัยไทย. [Online]. Available : [http://www.fio.co.th/instituion/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20\(BTL\).pdf](http://www.fio.co.th/instituion/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20(BTL).pdf). เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2561
- [7] ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2560. การวิเคราะห์ทางกายภาพ. [Online]. Available : <http://www.inc.science.cmu.ac.th/thai/webic/about/7physical.html>. เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [8] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2558. ไฮโดรจีนชั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บน ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม. [Online]. Available : <http://www.gits.kmutnb.ac.th/ethesis/data/40180023.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [9] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร และคณะ. 2554. การเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟต. [Online]. Available : <http://www.chem.eng.psu.ac.th/tiche2011/TCHE/data/paper/thai/tcr/oral/Tcr003.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 8 ธันวาคม 2561
- [10] ลัทธวัฒน์ ตั้งจิตจำเริญ และคณะ. 2560. “การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา สำหรับการสังเคราะห์ได เมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์.” วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [11] วิลาสินี วิสัยจร. 2559. “ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีนชั้น.” วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยบูรพา
- [12] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. 2559. Scanning Electron Microscope [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>. เข้าถึงเมื่อ 15 ธันวาคม 2561.
- [13] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. 2558. X-ray Diffractometer XRD. [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์ทดสอบทางรังสีเอกซ์-xrd.html>. เข้าถึงเมื่อ 15 ธันวาคม 2561
- [14] ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ. 2560. เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะของวัสดุ. [Online]. Available : https://www.mtec.or.th/mcu/phcl/files/presentation/Technique_for_PC.pdf. เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [15] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (วว.). 2554. “โดเมทิลอีเทอร์เชื้อเพลิงสารพัดประโยชน์.” จดหมายข่าว วว. 14(6) : 11
- [16] สุขเกษม กังวานตระกูล. 2554. การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของอะลูมินาด้วยอนุภาคนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์. [Online]. Available : <http://sutir.sut.ac.th:8080/sutir/bitstream/123456789/3992/1/SUT7-708-48-24-78-Fulltext.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [17] สุรศักดิ์ ไวทยวงษ์สกุล. 2560. อะลูมินาวัสดุสารพัดประโยชน์. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/FEBRUARY/RADIO2-5.HTM>. เข้าถึงเมื่อ 5 ธันวาคม 2561
- [18] สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2558. DME พลังงานทางเลือกชนิดใหม่ทดแทน LPG. [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/10_58%20km_DME.pdf. เข้าถึง เมื่อ 9 ธันวาคม 2561
- [19] สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2560. ความรู้เกี่ยวกับโดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether). [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2561
- [20] หนานจิงยอมคริสตัลวัสดุเทคโนโลยี. 2559. อะลูมินาและคริสตัล. [Online]. Available. : [http:// th.njfuhaojtcl.com/info/alumina-and-crystal-833597.html](http://th.njfuhaojtcl.com/info/alumina-and-crystal-833597.html). เข้าถึงเมื่อ 14 ธันวาคม 2561
- [21] อะลูมินา. 2560. [Online]. Available : http://www.proton.rmutphysics.com/physics-glossary/index.php?option=com_content&task=view&id=1260&Itemid=32. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [22] B. L. Dutrow. 2016. X-ray Powder Diffraction (XRD). [Online]. Available : http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. เข้าถึง เมื่อ 15 ธันวาคม 2561

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [23] C.Baltes. S Vukojevic. F Schuth. 2008. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis* (258) : 334–344
- [24] Description of Reactors (Petroleum Refining). 2017. [Online]. Available : <http://what-when-how.com/petroleum-refining/description-of-reactors-petroleum-refining/>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2561
- [25] Environmental Engineering Chula Engineering. 2017. Gas Chromatography, GC. [Online]. Available : <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatography-gc>. เข้าถึงเมื่อ 14 ธันวาคม 2561
- [26] Forestry Department. 1986. Types of Gesifiers. [Online]. Available : <http://www.fao.org/docrep/t0512e/T0512e0a.htm>. เข้าถึงเมื่อ 14 ธันวาคม 2561
- [27] Labcompare. 2017. HYPERION Series Microscopes from Bruker Optics. [Online]. Available : <http://www.labcompare.com/166-FTIR-Microscope/3038-HYPERION-Series-FT-IR-Microscopes/>. เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2561
- [28] I.A. Kurzina , S.I. Reshetnikov. 2017. “Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling”. *Chemical Engineering Journal*. (329) : 135-141
- [29] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Doring. 2011. “Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon-Monoxide-Rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalyst and Operating Conditions.” *Fuel Processing Technology*. (92) : 1466-1474

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [30] Science Lab. 2013. **Material Safety Data Sheet Alumina MSDS**. [Online]. Available : <https://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925577>. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [31] Science Lab. 2013. **Material Safety Data Sheet Cupric Oxide MSDS**. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923595>. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [32] Science Lab. 2013. **Material Safety Data Sheet Zinc Oxide MSDS**. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927329>. เข้าถึงเมื่อ 12 ธันวาคม 2561
- [33] S.C. Lee, K. Schneider, J. Schumann, A.K. Mogakicherla. 2015. "Effect of Metal Precursor on Cu/ZnO/Al₂O₃ Synthesized by Flame Spray Pyrolysis for Direct DME Production." *Chemical Engineering Science*. (138) : 194-202
- [34] Shaffield Hallam University. 2017. **Gas Chromatography**. [Online]. Available : <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrom.htm>. เข้าถึงเมื่อ 17 ธันวาคม 2561
- [35] Siam Bioenergy. 2555. **พลังงานชีวมวล**. [Online]. Available : <http://www.siambioenergy.com/bio65/index.php/2012-10-14-08-58-20/2012-10-14-08-59-07>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2561
- [36] Tutorvista. 2017. **Chromatography**. [Online]. Available : <http://chemistry.tutorvista.com/analytical-chemistry/chromotography.html>. เข้าถึงเมื่อ 14 ธันวาคม 2561

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

[37] Yotaro Ohno. 2004. Development of DME Direct Synthesis Technology.

[Online]. Available : <http://www.pogc.ir/portals/0/maghalat/890718-11.pdf>.

เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2561



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



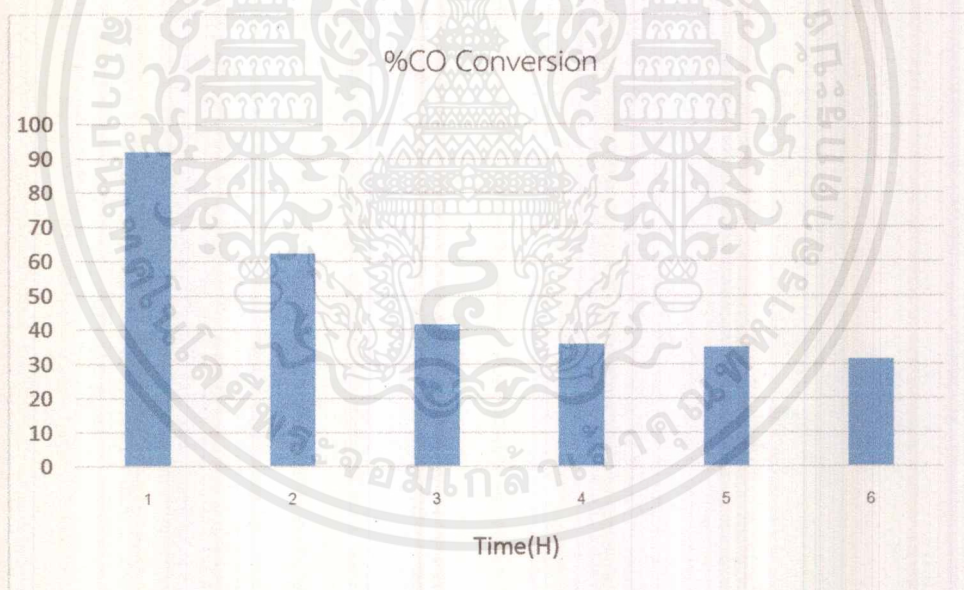
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี (Physical mixing)

Time(H)	%CO Conversion
1	92.0529
2	62.3248
3	41.5429
4	35.8387
5	35.0363
6	31.4894

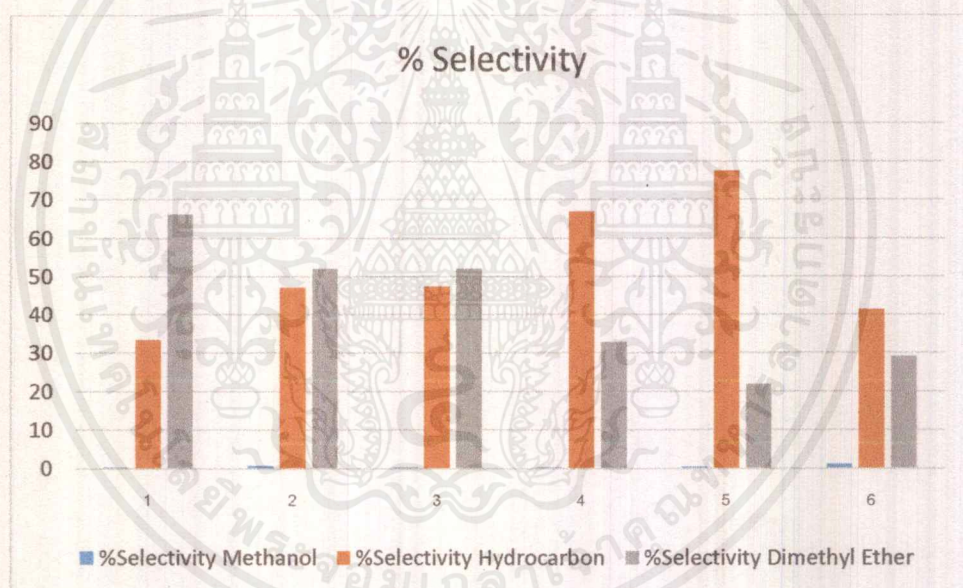


รูปที่ ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี (Physical mixing) โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing

%Selectivity			
Time(H)	Methanol	Hydrocarbon	Dimethyl Ether
1	0.2423	33.4466	66.2956
2	0.7815	47.1496	52.0581
3	0.3281	47.4945	52.1442
4	0.2462	66.9214	32.8107
5	0.3973	77.5522	21.9718
6	1.1753	41.4189	29.1438

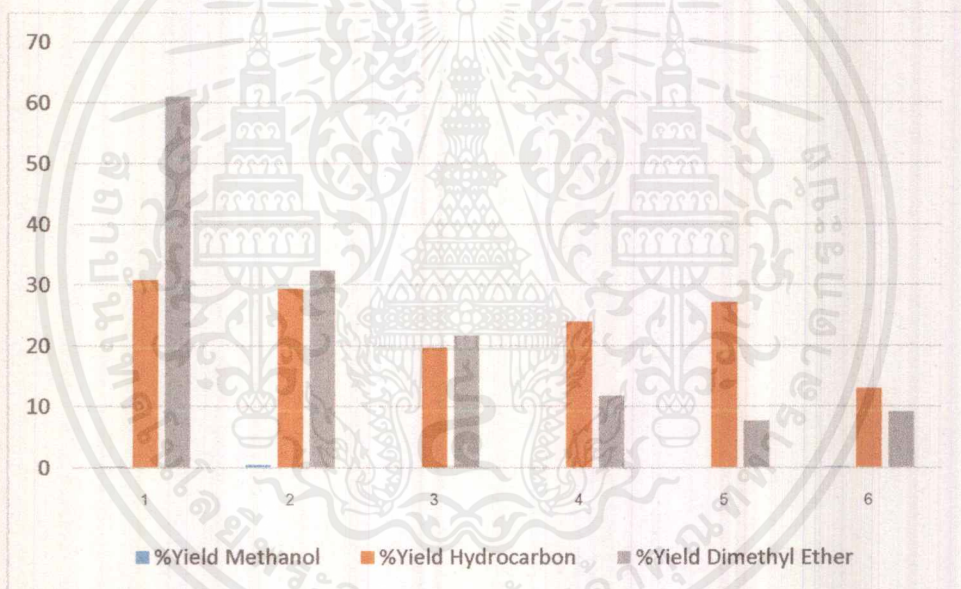


รูปที่ ก.2 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 22.00 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing

%Yield			
Time(H)	Methanol	Hydrocarbon	Dimethyl Ether
1	0.2230	30.7885	61.027
2	0.4870	29.3859	32.4451
3	0.1362	19.7305	21.6622
4	0.0882	23.9837	11.7589
5	0.1392	27.1713	7.6792
6	0.2406	13.0425	9.1772

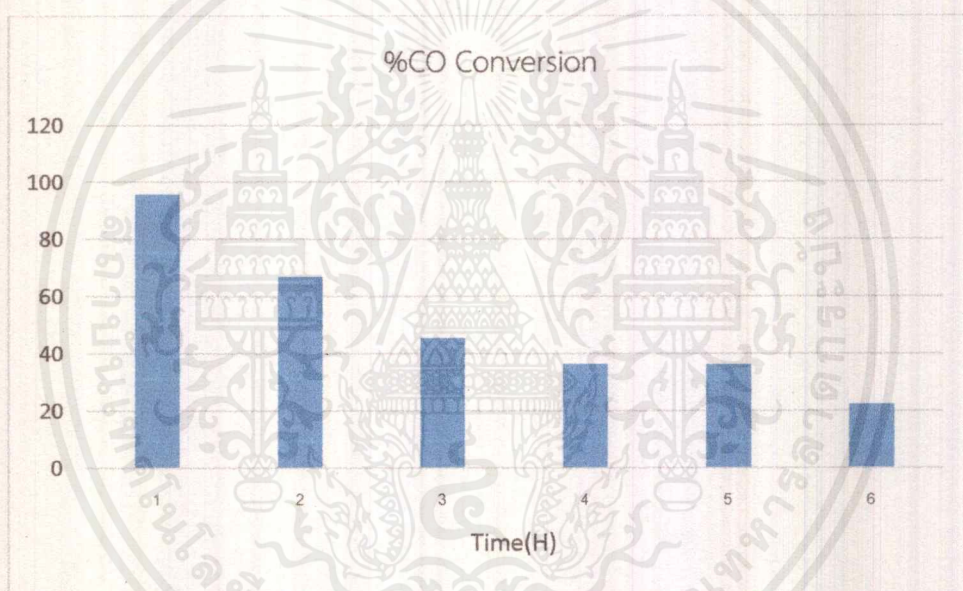


รูปที่ ก.3 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Physical Mixing โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation

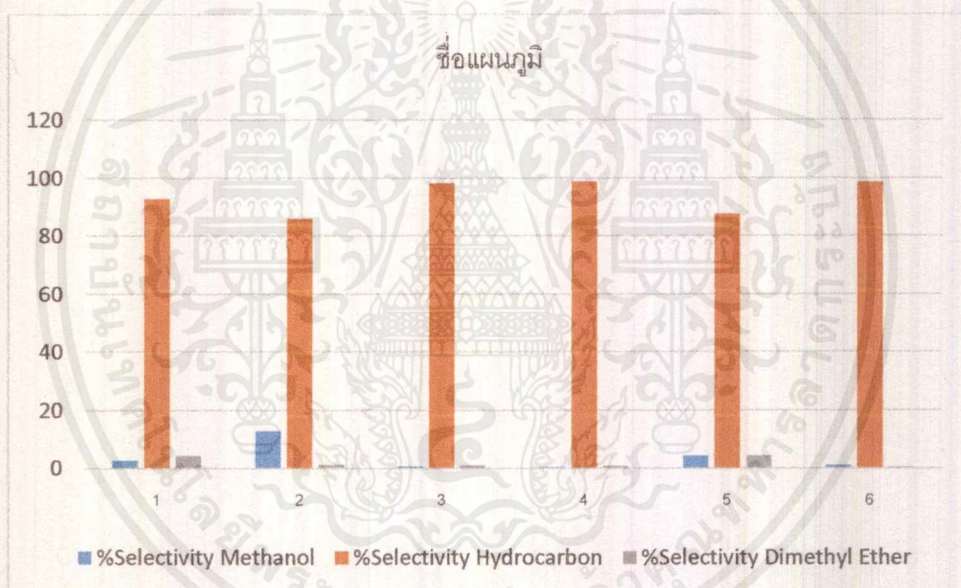
Time(H)	%CO Conversion
1	95.8187
2	66.9169
3	45.3939
4	36.324
5	36.225
6	22.3257



รูปที่ ก.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 ml/min

ตารางที่ ก.5 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation

%Selectivity			
Time(H)	Methanol	Hydrocarbon	Dimethyl Ether
1	2.6561	92.9639	4.3328
2	12.8240	85.9748	1.1955
3	0.5616	98.2809	1.0865
4	0.3950	98.8137	0.7623
5	4.4154	87.6044	4.4114
6	0.9653	98.6468	0.3589

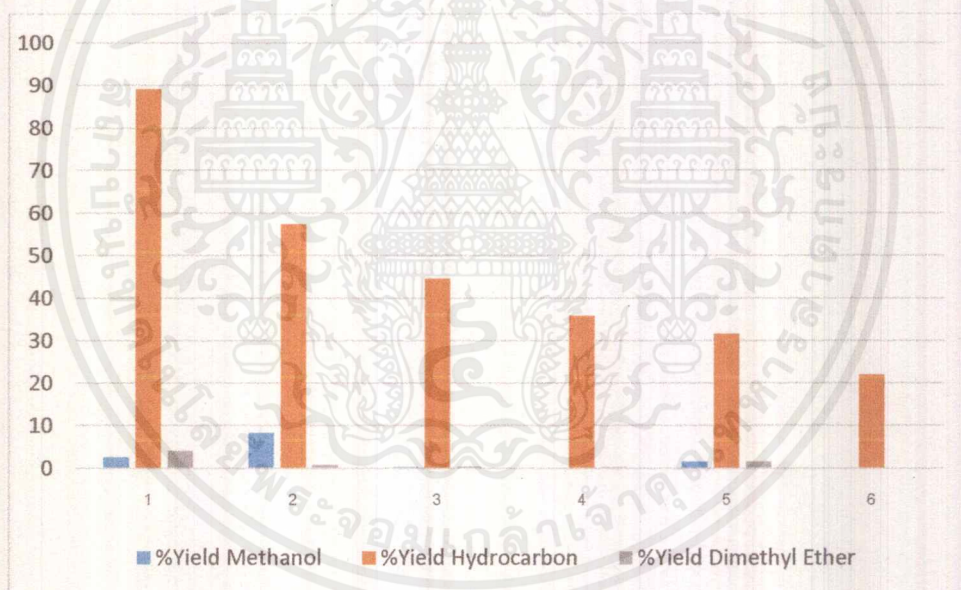


รูปที่ ก.5 %Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.6 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation

Time(H)	%Yield		
	Methanol	Hydrocarbon	Dimethyl Ether
1	2.5450	89.0768	4.1516
2	8.3195	57.5316	0.8000
3	0.2549	44.6135	0.4932
4	0.1434	35.8931	0.2769
5	1.5994	31.7347	1.5980
6	0.2155	22.0236	0.0801



รูปที่ ก.6 %Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation โดยมีน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.50 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.00 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion)

1. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{CO \text{ Mole (Initial Amount)} - CO \text{ Mole (Final Amount)}}{CO \text{ Mole (Initial Amount)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnOAl_2O_3 / \gamma-Al_2O_3$ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

□ คิดที่ชั่วโมงที่ 1

จากสูตร $PV = nRT$, $n = \frac{PV}{RT}$

ขาเข้า ; $P = 0.998 \text{ atm}$, $V_{in} = 20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$

$R = 82.06 \frac{\text{ml atm}}{\text{Kmol}}$, $T = 301.5 \text{ K}$

$$n(\text{syngas}) = \frac{(0.998 \text{ atm}) \left(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}{\left(82.06 \frac{\text{ml atm}}{\text{Kmol}}\right) (301.5 \text{ K})} = 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$n(\text{in}) = \text{Syngas's standard peak area} \times n(\text{syngas})$; peak area จาก GC-TCD

$$= 10.60043409 \times 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$= 0.00855195 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

ขาออก ; $P = 0.998 \text{ atm}$, $V_{in} = 20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$

$R = 82.06 \frac{\text{ml atm}}{\text{Kmol}}$, $T = 301.5 \text{ K}$

$$n(\text{syngas}) = \frac{(0.998 \text{ atm}) \left(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}{\left(82.06 \frac{\text{ml atm}}{\text{Kmol}}\right) (301.5 \text{ K})} = 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$n(\text{out}) = \text{Syngas's peak area of each hours} \times n(\text{syngas})$; peak area จาก GC-TCD

$$= 0.842427 \times 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 0.00067964 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\% \text{CO Conversion} = \frac{n(\text{in}) - n(\text{out})}{n(\text{in})} \times 100$$

$$= \frac{0.00855195 \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0.00067964 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{0.00855195 \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \times 100$$

$$= 92.0580 \%$$

Hour	n (in)	n (out)	% Conversion
1	0.00855195	0.00067964	92.0580
2	0.00855195	0.00322198	62.3248
3	0.00855195	0.00499925	41.5429
4	0.00855195	0.00548707	35.8387
5	0.00855195	0.00555570	35.0363
6	0.00855195	0.00585903	31.4894
		Average	49.7142

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \text{GO}$ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

คิดที่ชั่วโมงที่ 1

จากสูตร $PV = nRT$, $n = \frac{PV}{RT}$

ขาเข้า ; $P = 0.998 \text{ atm}$, $V_{\text{in}} = 20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$

$$n(\text{syngas}) = \frac{(0.998 \text{ atm}) \left(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}{\left(82.06 \frac{\text{ml} \cdot \text{atm}}{\text{Kmol}}\right) (301.5 \text{ K})} = 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$n(\text{in}) = \text{Syngas's standard peak area} \times n(\text{syngas})$; peak area จาก GC-TCD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 9.807051114 \times 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$= 0.007911936 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{ขาออก ; } P = 0.998 \text{ atm , } V_{\text{in}} = 20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

$$R = 82.06 \frac{\text{ml atm}}{\text{Kmol}} , T = 301.5 \text{ K}$$

$$n(\text{syngas}) = \frac{(0.998 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{(82.06 \frac{\text{ml atm}}{\text{Kmol}})(301.5 \text{ K})} = 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$n(\text{out}) = \text{Syngas's peak area of each hours} \times n(\text{syngas})$; peak area จาก GC-

TCD

$$= 0.410006 \times 0.00080676 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 0.003307764 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\% \text{CO Conversion} = \frac{n(\text{in}) - n(\text{out})}{n(\text{in})} \times 100$$

$$= \frac{0.007911936 \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0.00330776 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{0.007911936 \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \times 100$$

$$= 95.8187 \%$$

Hour	n (in)	n (out)	% Conversion
1	0.007911936	0.00330776	95.8187
2	0.007911936	0.00261751	66.9140
3	0.007911936	0.00432039	45.3939
4	0.007911936	0.00503800	36.3240
5	0.007911936	0.00504583	36.2250
6	0.007911936	0.00614554	22.3257
		Average	50.5007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิด (Selectivity)

1. ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

$$\% \text{DME Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME moles produced}}{\text{All products(moles)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้อุณหภูมิ $T = 301.5 \text{ K}$ และ $P = 0.998 \text{ atm}$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

และ

$$\text{All products} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{standard peak (STD)}}$$

โดย

$$2 \text{ DME} = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{All product}} \right]$$

$$\begin{aligned} 2 \text{ DME} &= \left[\frac{0.00080676 \times 14810896}{23226131} \right] \times 2 \\ &= 0.001028913 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

C_1 คำนวณได้จาก

$$C = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + \text{CO}_2} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{0.00080676 \times (3956956 + 108273)}{23226131} \right] \times 1$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกิจกรรมการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 0.0001412057 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_2 = \left[\frac{0.00080676 \times (2047504)}{23226131} \right] \times 2$$

$$= 0.0001422401 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_3 = \left[\frac{0.00080676 \times (2290746)}{23226131} \right] \times 3$$

$$= 0.0002387072 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_4 = \left[\frac{0.00080676 \times (3862)}{23226131} \right] \times 4$$

$$= 0.0000005365 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_5 = \left[\frac{0.00080676 \times (951)}{23226131} \right] \times 5$$

$$= 0.0000001651 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_{\text{co}} = \left[\frac{0.00080676 \times (6943)}{23226131} \right] \times 1$$

$$= 0.0000002411 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

จากสูตร

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME}}{\sum_{i=0}^n c} \times 100$$

=

$$\left[\frac{0.001028913 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \times 100}{(141.2057 + 142.2401 + 238.7072 + 0.5365 + 0.1651 + 0.2411 + 1028.913) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \right]$$

$$= 66.2956\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)							% Selectivity DME
	c1	c2	c3	c4	c5	CO	2DME	
1	141.20	142.24	238.70	0.53	0.16	0.24	1028.91	66.29
2	190.27	185.34	349.92	0.16	17.28	0.16	8069.52	52.08
3	200.20	189.84	329.87	0.09	11.52	0.50	7976.65	52.14
4	26012.24	26415.56	47406.79	107.88	3138.57	33.24	50378.61	32.81
5	339.51	307.87	446.06	22.18	0.88	1.92	313.95	21.91
6	245.08	152.50	182.63	769.35	508.56	35.17	778.73	29.14
	ค่าเฉลี่ย6ชม.							42.39

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
CuZnOAl₂O₃ / GO ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation
Impregnation)

คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301.5 K และ P = 0.998atm

*ใช้สูตรเดิมจากข้างบน

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)							% Selectivity DME
	c1	c2	c3	c4	c5	CO	2DME	
1	384.444	369.512	600.123	19.725	3.512	0.678	62.409	4.33
2	448.201	303.901	577.887	21.855	1.256	0.077	41.237	1.19
3	388.997	389.314	637.920	6.651	1.070	0.763	22.684	1.08
4	388.677	391.543	644.485	35.602	2.252	0.102	18.784	0.76
5	433.294	258.664	458.615	13.114	47.173	52.086	52.922	4.41
6	468.126	367.105	452.105	2.298	7.151	6.784	4.695	0.35
	ค่าเฉลี่ย6ชม.							2.02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอล

$$\% \text{MeOH Selectivity} = \frac{\text{MeOH moles produced}}{\text{All products (moles)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

□ คิดที่ชั่วโมงที่ 1; ภายใต้สภาวะ $T = 301.5 \text{ K}$ และ $P = 0.998 \text{ atm}$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{MeOH}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

และ
$$\text{All products} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{standard peak (STD)}}$$

โดย
$$\text{MeOH} = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{All product}} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{MeOH} &= \left[\frac{0.00080676 \times 108273}{23221631} \right] \\ &= 0.000003761 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

C1 คำนวณได้จาก

$$C = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + \text{CO}_2 + \text{MeOH} + 2\text{DME}} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{0.00080676 \times 3956965}{23221631} \right] \times 1$$

$$= 0.000137471 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_2 = \left[\frac{0.00080676 \times 2047504}{23221631} \right] \times 2$$

$$= 0.000142267 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_3 = \left[\frac{0.00080676 \times 2290746}{23221631} \right] \times 3$$

$$= 0.000238753 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_4 = \left[\frac{0.00080676 \times 3862}{23221631} \right] \times 4$$

$$= 0.000000536 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_5 = \left[\frac{0.00080676 \times 951}{23221631} \right] \times 5$$

$$= 0.000000165 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$CO_2 = \left[\frac{0.00080676 \times 6943}{23221631} \right] \times 1$$

$$= 0.000000241 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$DME = \left[\frac{0.00080676 \times 14810896}{23221631} \right] \times 2$$

$$= 0.001029112 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

จากสูตร

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{MeOH}}{\sum_{i=0}^n c} \times 100$$

$$= \left[\frac{0.000003761 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \times 100}{(137.47+142.26+238.75+0.53+0.16+0.24+1029.11+3.76) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \right]$$

$$= 0.0415 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)								% Selectivity MeOH
	C1	C2	C3	C4	C5	CO2	2DME	MeOH	
1	137.47	142.26	238.75	0.53	0.16	0.24	1029.11	3.76	0.24
2	178.15	185.33	349.91	0.16	17.2	0.16	806.92	12.11	0.78
3	195.18	189.84	329.84	0.09	11.53	0.50	797.66	5.01	0.32
4	255.59	263.38	472.68	1.57	31.29	0.33	502.31	5.43	0.24
5	333.84	307.81	446.06	22.18	0.88	1.92	313.95	5.69	0.39
6	226.95	151.52	181.46	9.47	14.05	34.94	773.7	16.55	1.17
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								0.52

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃ / GO ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุม (Co-precipitation Impregnation)

คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301.5 K และ P = 0.998 atm

*ใช้สูตรเดิมจากข้างบน

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)								% Selectivity MeOH
	C1	C2	C3	C4	C5	CO2	2DME	MeOH	
1	346.183	369.510	600.120	19.725	3.512	0.678	62.409	38.258	2.65
2	272.568	303.900	577.884	21.855	1.256	0.077	16.373	175.631	12.82
3	381.708	390.133	639.261	6.665	1.072	0.764	15.682	8.106	0.56
4	382.972	391.541	644.841	5.241	2.252	0.102	11.235	5.702	0.39
5	375.190	258.663	458.612	13.114	47.173	52.086	52.922	58.101	4.41
6	454.577	366.314	451.210	2.293	7.136	2.408	1.685	12.540	0.96
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								3.63

3. ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน

$$\% \text{ HC Selectivity} = \frac{\text{HC moles produced}}{\text{All products (moles)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃ / γ-Al₂O₃ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301.5 K และ P = 0.998 atm

$$\% \text{ HC Selectivity} = \frac{\text{HC}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

และ

$$\text{All products} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{standard peak (STD)}}$$

โดย

$$\text{HC} = \left[\frac{n(\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{All product}} \right]$$

C1 คำนวณได้จาก

$$C = \left[\frac{n(\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + \text{CO}_2 + \text{MeOH} + 2\text{DME}} \right] \times \text{X number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{0.00080676 \times 3956956}{23221631} \right] \times 1$$

$$= 0.000139288 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_2 = \left[\frac{0.00080676 \times 2047504}{23221631} \right] \times 2$$

$$= 0.000144147 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_3 = \left[\frac{0.00080676 \times 2290746}{23221631} \right] \times 3$$

$$= 0.000241908 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_4 = \left[\frac{0.00080676 \times 3862}{23221631} \right] \times 4$$

$$= 0.000000543 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_5 = \left[\frac{0.00080676 \times 951}{23221631} \right] \times 5$$

$$= 0.000000016 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{CO} = \left[\frac{0.00080676 \times 6943}{23221631} \right]$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 0.000000024 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{DME} = \left[\frac{0.00080676 \times 14810896}{23221631} \right] \times 2$$

$$= 0.0010291127 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{MeOH} = \left[\frac{0.00080676 \times 108273}{23221631} \right]$$

$$= 0.000003760 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

จากสูตร

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{HC}}{\sum_{i=0}^n c} \times 100$$

=

$$\left[\frac{(139.28+144.14+241.90+0.54+0.16+0.24) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \times 100}{(139.28+144.14+241.90+0.54+0.16+0.24+1029.11+3.76) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \right]$$

$$= 33.4466 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)								% Selectivity HC
	C1	C2	C3	C4	C5	CO2	2DME	MeOH	
1	139.28	144.14	241.90	0.54	0.16	0.24	1029.11	3.76	33.44
2	178.15	185.33	349.91	0.16	17.28	0.16	806.92	1.21	47.14
3	195.18	189.84	329.87	0.09	11.53	0.50	797.66	5.01	47.49
4	255.59	263.38	472.60	1.57	31.29	0.33	502.31	3.76	66.92
5	333.84	307.87	446.06	0.88	22.18	1.92	313.95	5.66	77.55
6	226.95	151.52	181.46	9.47	14.05	34.94	773.73	16.55	41.41
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								52.33

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃ /GO ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุม (Co-
precipitation Impregnation

คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301.5 K และ P = 0.998 atm

*ใช้สูตรเดิมจากข้างบน

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)								% Selectivity HC
	C1	C2	C3	C4	C5	CO2	2DME	MeOH	
1	346.18	369.51	600.12	19.72	3.51	0.06	6.24	3.82	92.96
2	272.56	303.90	577.88	21.85	1.25	0.007	1.63	175.63	85.97
3	380.90	389.31	637.92	6.65	1.07	0.76	16.17	7.82	98.28
4	382.97	391.54	644.48	5.24	2.25	0.10	11.40	5.61	98.81
5	375.19	258.66	458.61	13.11	47.17	52.08	52.92	58.10	87.60
6	455.55	367.10	452.18	2.29	7.75	0.35	4.69	12.56	98.64
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								93.71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (Yield)

1. ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์

$$\%DME \text{ Yield} = \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%DME \text{ selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnOAl_2O_3 / \gamma-Al_2O_3$ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

□□คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ $T = 301.5 \text{ K}$ และ $P = 0.998 \text{ atm}$

จากภาคผนวก ข จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 92.05 %

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %DME selectivity มีค่า 66.29 %

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; \%DME Yield} &= \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%DME \text{ selectivity}}{100} \\ &= \frac{92.05 \times 66.29}{100} \\ &= 61.02 \% \end{aligned}$$

Hour	%CO conversion	%DME selectivity	%DME Yield
1	92.05	66.29	61.02
2	62.32	52.05	32.44
3	41.54	52.14	21.66
4	35.83	32.81	11.75
5	35.03	21.91	7.67
6	31.48	29.14	9.17
Average			23.95

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณท์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$
ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุม (Co-precipitation Impregnation)

จากภาคผนวก ข จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 95.8187 %

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %DME selectivity มีค่า 34.2654 %

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; \%DME Yield} &= \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{DME selectivity}}{100} \\ &= \frac{95.81 \times 34.26}{100} \\ &= 32.83 \% \end{aligned}$$

Hour	%CO conversion	%DME selectivity	%DME Yield
1	95.81	4.33	4.15
2	66.91	1.19	0.80
3	45.39	1.08	.049
4	36.32	0.76	0.27
5	36.22	4.41	1.59
6	22.32	0.35	0.08
		Average	1.23

2. ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของเมทานอล

$$\% \text{MeOH Yield} = \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{MeOH selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃ / γ -Al₂O₃ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301.5 K และ P = 0.998 atm

จากภาคผนวก ข จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 92.052 %

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %MeOH selectivity มีค่า 0.041 %

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; } \% \text{MeOH Yield} &= \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{MeOH selectivity}}{100} \\ &= \frac{92.052 \times 0.041}{100} \\ &= 0.036 \% \end{aligned}$$

Hour	%CO conversion	%MeOH selectivity	%MeOH Yield
1	92.052	0.242	0.223
2	62.324	0.7815	0.487
3	41.542	0.328	0.136
4	35.838	0.246	0.088
5	35.036	0.397	0.139
6	31.489	1.175	0.370
		Average	0.240

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃ / GO ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุม (Co-precipitation Impregnation)

จากภาคผนวก ข จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 95.8187 %

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %MeOH selectivity มีค่า 4.4154 %

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; \%MeOH Yield} &= \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%MeOH \text{ selectivity}}{100} \\ &= \frac{95.81 \times 4.41}{100} \\ &= 4.23 \% \end{aligned}$$

Hour	%CO conversion	%MeOH selectivity	%MeOH Yield
1	95.81	2.65	2.54
2	64.87	12.82	8.31
3	45.39	0.56	0.25
4	36.32	0.39	0.14
5	36.22	4.41	1.59
6	22.32	0.96	0.21
		Average	1.51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไฮโดรคาร์บอน

$$\% \text{HC Yield} = \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{HC selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา

$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

□ คิดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ $T = 301.5 \text{ K}$ และ $P = 0.998 \text{ atm}$

จากภาคผนวก ข จะพบว่าค่า $\% \text{CO conversion}$ มีค่า 92.05%

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า $\% \text{HC selectivity}$ มีค่า 49.84%

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; } \% \text{HC Yield} &= \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{HC selectivity}}{100} \\ &= \frac{92.05 \times 49.84}{100} \\ &= 45.88 \% \end{aligned}$$

Hour	%CO conversion	%HC selectivity	%HC Yield
1	92.05	33.44	30.78
2	62.32	47.14	29.38
3	41.54	47.49	19.73
4	35.83	66.92	23.98
5	35.03	77.55	27.17
6	31.48	41.41	13.04
		Average	30.89

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃/ GO ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุม (Co-precipitation Impregnation)

จากภาคผนวก ข จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 95.8187 %

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %HC selectivity มีค่า 85.5474 %

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; \%HC Yield} &= \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%HC \text{ selectivity}}{100} \\ &= \frac{92.05 \times 85.54}{100} \\ &= 81.97 \% \end{aligned}$$

Hour	%CO conversion	%HC selectivity	%HC Yield
1	95.81	92.96	89.07
2	64.87	85.97	57.53
3	45.39	98.28	44.61
4	36.32	98.81	35.89
5	36.22	87.60	31.73
6	22.32	98.64	22.02
		Average	46.81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้