

การเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์โดยตรงเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่ง
ปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/modified-HZSM-5

DIRECT CONVERSION OF SYNGAS TO DIMETHYL ETHER
OVER CuO-ZnO-Al₂O₃/MODIFIED-HZSM-5 CATALYST



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ปีการศึกษา 2565
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DIRECT CONVERSION OF SYNGAS TO DIMETHYL ETHER
OVER CuO-ZnO-Al₂O₃/MODIFIED-HZSM-5 CATALYST





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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ยืมได้เห็นว่าเอกสารฉบับนี้มีความสำคัญ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเอกสารฉบับนี้เพื่อใช้ในการอื่นใดของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ACADEMIC YEAR 2022

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์โดยตรงเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /modified-HZSM-5 Direct Conversion of syngas to Dimethyl ether over CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /modified-HZSM-5 catalyst	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวชนนิกานต์เกตุแก้ว	รหัสนักศึกษา 62050271
	นางสาวนภสร ปรศุพัฒนา	รหัสนักศึกษา 62050294
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2565	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ. ดร.มนตรี ทองคำ	

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2565

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร. ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
รศ.ดร. มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์โดยตรงเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /modified-HZSM-5	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวชนิกานต์เกตแก้ว	รหัสนักศึกษา 62050271
	นางสาวนภสร ปรศุพัฒนา	รหัสนักศึกษา 62050294
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2565	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ. ดร.มนตรี ทองคำ	

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 ที่ถูกดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 10, 20 และ 30 %w/v เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยใช้อัตราส่วน CuO : ZnO : Al₂O₃ เท่ากับ 6 : 3 : 1 วิธีการชุบแบบเปียก (Wet-impregnation) และวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) สภาพที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ สารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์ (H₂ : CO) ในอัตราส่วน 1 : 1 โดยโมล ความดัน 4 MPa อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว Brunauer-Emmett-Teller surface area (BET) เทคนิควิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค Scanning Electron Microscope (SEM) และการตรวจสอบธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) เทคนิควิเคราะห์ลักษณะความเป็นผลึกและอัสัณฐาน X-ray Diffraction (XRD) เทคนิควิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับแอมโมเนีย Ammonia Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Gas Chromatography (GC) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดเนื่องจากขนาดผลึกเล็กที่สุดเท่ากับ 27.90 นาโนเมตร ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ 33.80% และ 24.67% ตามลำดับ การโหลดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตมีส่วนช่วยในการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเมทานอลได้ดี จึงได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำสำคัญ : การตกตะกอนร่วม การจุ่มชุบแบบเปียก แก๊สสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์ โพแทสเซียม
เปอร์แมงกาเนต ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Direct Conversion of syngas to Dimethyl ether over CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /modified-HZSM-5 catalyst		
Students	Miss Chonnikan Miss Napasorn	Ketkaew Porasupattana	62050271 62050294
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2022		
Advisor	Associate Professor Montree Thongkam		

Abstract

This special project aims to study the synthesis of Dimethyl ether from synthesis gas over a catalyst CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 modified with different amount of Potassium permanganate (KMnO₄) at 10, 20 and 30 w/v by Wet-impregnation, to compare the catalytic efficiency. The CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst were prepared by Co-precipitation with molar ratio of 6 : 3 : 1 and Physical mixing method. The reaction for the synthesis of DME by using synthesis gas (H₂ : CO) at substrate with molar ratio of 1 : 1, pressure 4 MPa and the reaction temperature at 250 °C for 4 hours. The catalyst was characterized the surface area by Brunauer-Emmet-Teller surface area (BET) technique. Scanning Electron Microscope (SEM) was used to analyze the morphology of the catalyst and verify elemental composition with Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). X-ray Diffraction (XRD) was used to analyze the crystalline and amorphous characteristics. The acidity of acid catalyst determined by Ammonia Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) and the obtained product was analyzed by using the Gas Chromatography (GC) technique. The results were found that CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 is the most effective catalytic reaction with the smallest crystal size is 27.90 nm, the conversion of carbon monoxide and the selectivity of dimethyl ether are 33.80% and 24.67% respectively. Modification of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เมื่อผู้ยืมได้เห็นว่าเอกสารฉบับนี้มีความสำคัญ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Potassium permanganate contributed to crystal dispersion and reduced crystal size of CuO result in increased dimethyl ether selectivity.

Keywords : Co-precipitation, Wet-impregnation, Synthesis gas, Dimethyl ether, Potassium permanganate, HZSM-5



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องมาจากความอนุเคราะห์และความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณ และได้รับความร่วมมือจากทุกท่าน ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือในการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดการทำโครงการพิเศษนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ กรรมการสอบโครงการพิเศษ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่สละเวลามาเป็นกรรมการในการสอบโครงการพิเศษครั้งนี้ อีกทั้งให้คำแนะนำ และตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษเล่มนี้ออกมาสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน และศูนย์เครื่องมือคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ศูนย์เครื่องมือวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่คอยสนับสนุนตลอดมา รวมถึงเพื่อน ๆ พี่ ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดการทำโครงการพิเศษฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ชนิกานต์ เกตุแก้ว
นภสร ปรศุพัฒนา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินงาน.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether).....	4
2.1.1 กระบวนการผลิต แห่่งผลิต.....	5
2.1.2 การประยุกต์ใช้งานไดเมทิลอีเทอร์.....	8
2.1.3 ข้อดีของไดเมทิลอีเทอร์.....	9
2.1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	9
2.1.5 การเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์.....	11
2.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	11
2.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors).....	11
2.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด (Fluidized bed reactor).....	12
2.2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบแบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	13
2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.3.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation).....	16
2.3.2 วิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation).....	16
2.3.3 วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation).....	16
2.3.4 วิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing).....	16
2.3.5 วิธีการทำให้เป็นเจล (Sol-gel).....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Syngas)	17
2.4.1 กระบวนการแก๊สฟิเคชัน (Gasification process).....	17
2.4.2 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming processes)	17
2.5 คอปเปอร์ไนเตรต	18
2.5.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของคอปเปอร์ไนเตรต (II)	18
2.5.2 ความเป็นอันตรายเฉพาะที่เกิดจากสารหรือสารผสม	18
2.6 ซิงค์ไนเตรต	19
2.6.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของซิงค์ไนเตรต.....	19
2.6.2 ความเป็นอันตรายเฉพาะที่เกิดจากสารหรือสารผสม	19
2.7 อะลูมิเนียมไนเตรต	20
2.7.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของอะลูมิเนียมไนเตรต	20
2.7.2 ความเป็นอันตรายเฉพาะที่เกิดจากสารหรือสารผสม	20
2.8 คอปเปอร์ออกไซด์.....	21
2.8.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์	21
2.9 ซิงค์ออกไซด์.....	22
2.9.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของซิงค์ออกไซด์	22
2.10 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	23
2.10.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของอะลูมิเนียมออกไซด์	23
2.11 โพลีเอทิลีนเพอร์เมอกรานต์	24
2.12 ควอตซ์/ทรายแก้ว.....	25
2.13 ซีโอไลต์.....	26
2.13.1 ความเป็นมา	26
2.13.2 องค์ประกอบ โครงสร้าง	26
2.13.3 คุณสมบัติของซีโอไลต์.....	28
2.13.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์.....	28
2.13.5 ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5.....	29
2.14 เทคนิคสำหรับการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	29
2.14.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)	29
2.14.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microspoe, SEM).....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.14.3 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC).....	31
2.14.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและคายซับ ของแก๊สไนโตรเจนด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	32
2.14.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH ₃ -TPD).....	35
2.15 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	36
2.15.1 Effect of Sn additive on the CuZnAl-HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas.....	36
2.15.2 Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to- DME reaction.....	37
2.15.3 Mechanism and catalytic performance for direct dimethyl ether synthesis By CO ₂ hydrogenation over CuZnZr/ferrierite hybrid catalyst.....	37
2.15.4 Direct syngas to DME as a clean fuel : The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /HZSM-5 nano catalyst.....	38
2.15.5 Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperature.....	38
2.15.6 Study of the interaction between component in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas to DME reaction	39
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	40
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	40
3.2 สารเคมีและแก๊ส.....	40
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	41
3.4 วิธีการทดลอง.....	41
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (CZA) ด้วยวิธีการตก ตะกอนร่วม.....	41
3.4.2 การเตรียม HZSM-5.....	42
3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 10%, 20% และ 30% โดยมวลต่อปริมาตรบนตัวรองรับซีโอไลต์ HZSM-5.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปดลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มาไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/KMnO ₄ -HZSM-5 อัตราส่วน 2 : 1 โดย น้ำหนัก.....	43
3.4.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	43
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	45
3.5.1 การวิเคราะห์แยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม.....	45
3.5.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว.....	46
3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค	46
3.5.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน	46
3.5.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	46
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	47
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ	47
4.1.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett (BET)	47
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	48
4.1.3 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคเชิงพลังงาน (EDS).....	49
4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ (XRD).....	50
4.1.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH ₃ -TPD).....	53
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	55
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	60
5.1 สรุปผลการวิจัย	60
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	61
เอกสารอ้างอิง	62
ภาคผนวก.....	67
ภาคผนวก ก.....	68
ภาคผนวก ข.....	72
ภาคผนวก ค.....	79
ภาคผนวก ง	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ.....	5
2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	15
2.3 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน.....	28
4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA).....	47
4.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา	50
4.3 ตารางแสดงขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5, CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5 และ CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5 โดยใช้สมการของ Scherrer (Scherr's equation).....	53
4.4 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคการคายซับของแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD).....	54
4.5 ตารางแสดงค่าเฉลี่ยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ค่าเฉลี่ยร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิด (%Selectivity) เป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME), ไฮโดรคาร์บอน (MeOHและHCs), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂) และค่าเฉลี่ยร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield).....	59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างไดเมทิลอีเทอร์.....	4
2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis).....	6
2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	6
2.4 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม	7
2.5 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis).....	7
2.6 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง	8
2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย	12
2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด	12
2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบทริกเกิลเบด.....	13
2.10 เครื่องปฏิกรณ์แบบทริกเกิลเบดเคาเตอร์เคอเรนท์	14
2.11 เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคบัปเบิลเบด.....	14
2.12 คอปเปอร์ไนเตรต.....	18
2.13 ซิงค์ไนเตรต.....	19
2.14 อะลูมิเนียมไนเตรต	20
2.15 ผงคอปเปอร์ออกไซด์	21
2.16 ผงซิงค์ออกไซด์	22
2.17 ผงอะลูมิเนียมออกไซด์	23
2.18 โพลีเอทิลีนเพอร์แมนังกานेट	24
2.19 ควอตซ์ หรือทรายแก้ว.....	25
2.20 โครงสร้างทรงเหลี่ยมสีหน้าของซิลิกอนและอะลูมิเนียม	27
2.21 โครงสร้างปฐุมภูมิของซีโอไลต์.....	27
2.22 โครงสร้างของ (a) Clinoptilolite (b) Chabazite (c) Mordenite.....	28
2.23 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5	29
2.24 เครื่อง X-ray Diffractometer	30
2.25 เครื่อง Scanning Electron Microscope, SEM.....	31
2.26 หลักการและองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	31
2.27 ลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับรูปแบบพื้นฐาน	32
2.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์	34
2.29 เครื่องมือวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	35
2.30 เครื่องวิเคราะห์โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย.....	36
3.1 การตั้งอุปกรณ์ในการตกตะกอนร่วม	42
3.2 วิธีการจุ่มชุบแบบเปียก	43
3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดตั้ง (Fixed-bed-reactor).....	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำเพื่อประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	45
4.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5	48
4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10% KMnO ₄ -HZSM-5	48
4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20% KMnO ₄ -HZSM-5	49
4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30% KMnO ₄ -HZSM-5	49
4.5 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง CZA/HZSM-5 เทียบกับกราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารมาตรฐาน	51
4.6 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5 , CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5 และ CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5 เทียบกับกราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารมาตรฐาน	51
4.7 การคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยากรดเอชซีเอ็ม ไฟว์ (HZSM-5)	54
4.8 กราฟแสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5, CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5 และ CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5.....	55
4.9 กราฟแสดงร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5, CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5 และ CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5.....	56
4.10 กราฟแสดงร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%Hydrocarbon Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5, CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5 และ CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5.....	57
4.11 กราฟแสดงร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5, CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5 และ CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
C	คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper (II) Oxide)
Z	ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide)
A	อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide)
KMnO ₄	โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต
HZSM-5	ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์
CZA/HZSM-5	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์
CZA/10%KMnO ₄ - HZSM-5	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปลงด้วย 10% ของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต(KMnO ₄)บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์
CZA/20%KMnO ₄ - HZSM-5	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปลงด้วย 20% ของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต(KMnO ₄)บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์
CZA/30%KMnO ₄ - HZSM-5	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปลงด้วย 30% ของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต(KMnO ₄)บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีปัญหาการขาดแคลนพลังงานจากธรรมชาติที่เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากพลังงานจากธรรมชาตินั้นมีอยู่อย่างจำกัด และกำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้ ซึ่งพลังงานเป็นปัจจัยพื้นฐานสำคัญที่ครอบคลุมวิถีของคนในทุก ๆ ด้าน แต่จำนวนประชากรโลกเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ และการเติบโตทางเศรษฐกิจ ส่งผลให้การใช้พลังงานมากขึ้นเช่นเดียวกัน ดังนั้นควรจัดหาพลังงานให้เพียงพอต่อความต้องการของประชากรโลก โดยต้องคำนึงถึงความปลอดภัยและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้พลังงานนั้นด้วย

พลังงานสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ พลังงานสิ้นเปลือง ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ได้แก่ ถ่านหิน หินน้ำมัน ทรายน้ำมัน น้ำมันดิบ น้ำมัน เชื้อเพลิงและก๊าซธรรมชาติ ส่วนพลังงานหมุนเวียน หรือพลังงานทดแทน เป็นพลังงานที่ใช้แล้วไม่หมดไป ได้แก่ พลังงานชีวมวล เป็นพลังงานที่ได้จากพืชหรือสัตว์ เช่น ไม้ ฟืน แกลบ กากอ้อย รวมทั้งก๊าซชีวภาพที่เกิดจากการหมักขยะหรือสิ่งปฏิกูล พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม และพลังงานความร้อนใต้พิภพ ซึ่งเป็นพลังงานที่สามารถแก้ไขปัญหาด้านการขาดแคลนพลังงาน ช่วยลดปัญหาทางมลพิษ และสิ่งแวดล้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ [1]

พลังงานทดแทนที่สามารถเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงได้ คือ พลังงานชีวมวล ซึ่งเป็นการนำชีวมวลที่เป็นสารอินทรีย์จากพืชและสัตว์ต่าง ๆ เช่น พืชผลทางการเกษตร (Agricultural crops) เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (Agricultural residues) ไม้ และเศษไม้ (wood and wood residues) เป็นต้น นำทรัพยากรเหล่านี้มาแปรรูปให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง ผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch synthesis) ซึ่งเป็นกระบวนการความร้อนทางเคมีเพื่อได้เป็นแก๊สสังเคราะห์ (Syn gas) ที่ประกอบด้วย ไฮโดรเจน (H_2) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นสารตัวกลางนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีต่างๆต่อไป [2]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether, DME) มีสูตรโมเลกุลคือ CH_3OCH_3 เป็นเชื้อเพลิงประเภทก๊าซที่สามารถผลิตได้จาก สารชีวมวล (Biomass) ถ่านหิน (Coal) และก๊าซธรรมชาติ (Natural gas) มีคุณสมบัติคือไม่มีสี ไม่มีกลิ่นที่ฉุนหึ่ง และมีความดันบรรยากาศ เป็นสารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) สามารถลุกติดไฟได้ ปรากฏจากควันดำ และจัดว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่ง DME มีสมบัติ และลักษณะทั่วไปคล้ายกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas : LPG) ซึ่งจัดเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่นิยมใช้กันเป็นอย่างมาก เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตสามารถหาได้ภายในประเทศ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตไม่สูงมากนัก และยังเป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ที่สะอาดช่วยลดมลพิษที่ปล่อยสู่บรรยากาศได้ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรม ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคครัวเรือน และเป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่งอีกด้วย

ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี ได้แก่ การสังเคราะห์ทางตรง (Direct synthesis) และการสังเคราะห์ทางอ้อม (Indirect synthesis) โดยผ่านกระบวนการขจัดน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารผลงานวิจัยที่สนับสนุนงานเพื่อศึกษาเท่านั้น เมื่ออยู่แต่ขึ้นมาเบ้เซประเชอนด้านค่า ไม่ว่ากรณใดๆ พงสน์ ยกทงห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งทมิกรนำไปใช้

ออกจากโมเลกุลของเมทานอล ซึ่งมีต้นทุนการผลิตที่สูงกว่าและใช้เวลาในการผลิตนานกว่าแบบทางตรง [3]

โครงการพิเศษนี้มุ่งศึกษาวิธีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ฟังก์ชัน (Bi-functional catalyst) ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ นำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง (Solid acid catalyst) คือ ซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของกราดน้ำออกจากโมเลกุลของเมทานอล (Methanol dehydration) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตโดยวิธีการจุ่มชุบเปียก (Wet-impregnation) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่เหมาะสม

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)
- 2) เพื่อศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในทางเคมี และทางกายภาพที่นำมาดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน
- 3) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA)
 - อัตราส่วนของ CuO : ZnO : Al₂O₃ คือ 6 : 3 : 1 โดยโมล ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) สภาวะการตกตะกอนที่ต้องควบคุม คือ อุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดเบส (pH) เท่ากับ 7
- 2) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/KMnO₄-HZSM-5
 - ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตบนตัวรองรับซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ไหลลงบนโลหะออกไซด์ (CZA) คือ 10% w/v, 20% w/v, 30% w/v โดยวิธีจุ่มชุบแบบเปียก (Wet-impregnation)
 - อัตราส่วนของ CZA/KMnO₄-HZSM-5 คือ 2 : 1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ
- 3) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้
 - ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)
 - ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
 - ตรวจสอบพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer Emmett-Teller, BET)

เอกสารนี้เป็นเอกสารตรวจสอบความแรงของกรดด้วยเครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD) ครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)
 - รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊ส 5% H₂ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 - อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ 250 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
 - อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ (H₂ : CO) คือ 1 : 1
 - อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ (W/F) คือ 10.20 g.h.mol⁻¹
 - อัตราการไหลคือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที

1.4 วิธีการดำเนินงาน

- 1) ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และศึกษาวิธีการทดลองเพื่อใช้ในการวางแผนการทดลอง
- 2) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) การจุ่มชุบแบบเปียก (Wet-Impregnation) ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) และการผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) ด้วยซีโอไลต์ชนิด HZSM-5
- 3) ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยการตรวจสอบพิกซ์เอกซ์เรย์
- 4) ศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำตัวเร่งไปสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ภายใต้สภาวะที่ทำให้ปฏิกิริยา
- 5) วิเคราะห์ข้อมูลผลการทดลอง
- 6) สรุปและอภิปรายผลการทดลอง
- 7) เขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถศึกษาผลลัพธ์ได้ว่าปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์อย่างไร
- 2) ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีที่สุด
- 3) สามารถเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น ๆ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาต่อไป
- 4) มีทักษะความรู้ความเข้าใจในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อนำไปต่อยอดในการใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น เชื้อเพลิง สารเคมี เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

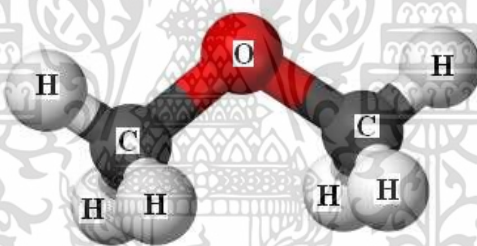
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการเกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ โพลแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และซีโอไลต์ HZSM-5 รวมไปถึงวิธีการพิสูจน์เอกลักษณ์ วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) [3-5]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether : DME) หรือดีเอ็มอี มีสูตรโมเลกุล คือ C_2H_6O และสูตรโครงสร้าง คือ CH_3-O-CH_3 ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด สามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่อถูกอัด ภายใต้ความดันสูง ไม่มีสีและกลิ่น เป็นสารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile organic compound) แต่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ปรารถจากควันท่ำ จัดว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างไดเมทิลอีเทอร์ [4]

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานทางเลือกหรือเชื้อเพลิงสังเคราะห์ ที่นิยมใช้ในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ยั่งยืน ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อน และการเกิดแก๊สเรือนกระจก ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติ และลักษณะทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas, LPG) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงสามารถใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ในบางกรณี นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทดแทนแก๊สหุงต้มในครัวเรือน หรือเป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์แทนการใช้น้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากค่าซีเทน (Cetane number) มีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [3]

Properties	DME	Propane	Butane	Methanol	Diesel
Chemical formula	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₁₀ -C ₂₀
Molecular weight (g/mol)	46.07	44.10	58.12	32.04	-
Specific gravity (vs air, 20 °C)	1.59	1.52	2.01	-	-
Liquid density (g/cm ³)	0.67	0.49	0.58	0.79	0.84
Boiling point (K)	247.9	231	272	337.6	180-370
Cetane number	55-60	5	-	5	40-55
Flash point (K)	231.89	169	213	284	366
Calorific value (kJ/kg)	28,869	46,442.4	45,740	20,083.2	41,840
Heat of vaporization (kJ/kg)	467	426	385	1,097	-
Vapor pressure (atm)	6.1	9.3	2.1	-	-
Auto ignition temperature (K)	623	723	678	743	-
Explosion limit (%)	3.4-1.7	2.1-9.4	1.9-8.5	5.5-3.6	0.6-6.5

2.1.1 กระบวนการผลิต และแหล่งผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [4-8]

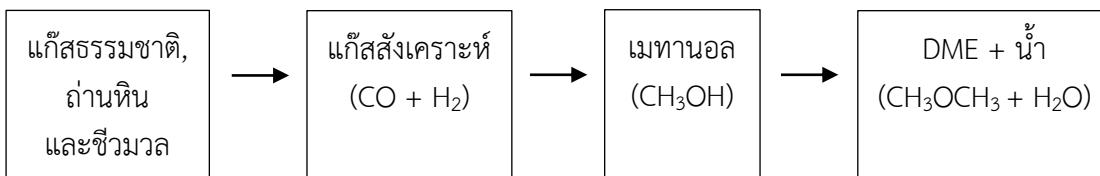
2.1.1.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1. กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME synthesis)

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) ของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) [5]

ไดเมทิลอีเทอร์ผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ 2 ขั้นตอน โดยเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol synthesis หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลเป็น DME โดยกระบวนการ Methanol dehydration ในอีกเครื่องปฏิกรณ์หนึ่ง ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชัน แสดงดังสมการ 2.1, 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ โดยมีกระบวนการสังเคราะห์แสดงดังรูป 2.3

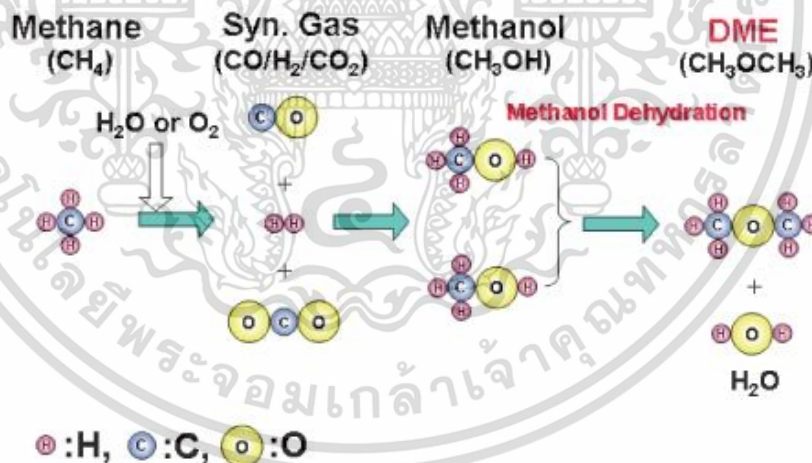
Methanol synthesis reaction



Methanol dehydration reaction

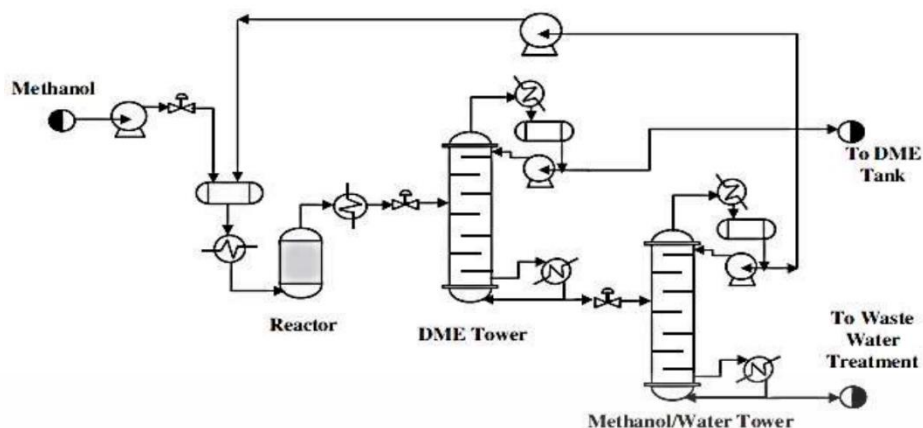


Reverse-water-gas-shift reaction



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม [6]

2. กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถทำปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง โดยจะทำการปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลภายในขั้นตอนเดียว



รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) [5]

นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1 : 1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาจะเป็นดังสมการ 2.4

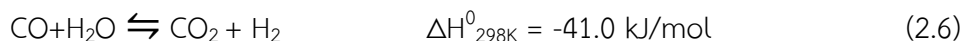


ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1 : 2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาจะเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.5

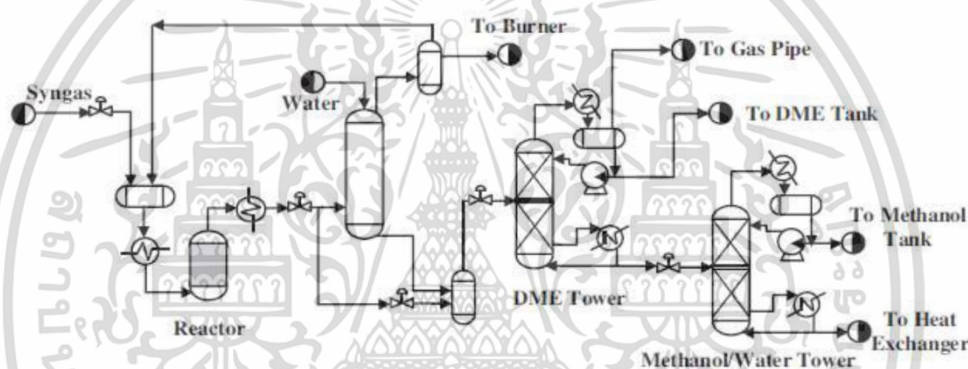


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์อาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง นั่นคือปฏิกิริยาอวเตอร์แก๊สชิฟ (Water gas shift) แสดงดังสมการ (2.6) ซึ่งคาร์บอนมอนอกไซด์จากแก๊สสังเคราะห์ทำปฏิกิริยากับน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาจัดน้ำออกจากโมเลกุลเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน



กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการแก๊สชิฟเคชั่นของถ่านหิน ชีวมวล หรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไปทำการรีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย โดยมีกระบวนการสังเคราะห์ดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง [6]

2.1.1.2 แหล่งผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [5]

ในปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้ผลิตไดเมทิลอีเทอร์รายใหญ่ ได้แก่ จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล นอกจากนี้อีกหลายประเทศก็กำลังอยู่ระหว่างการสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ อาทิ อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดีย และอิหร่าน

2.1.2 การประยุกต์ใช้งานไดเมทิลอีเทอร์ [5]

การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether, DME) เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.1.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน

ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า ดีเอ็มอีมีคุณสมบัติทางเคมี และฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซ LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับก๊าซ LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่สามารถใช้ได้ โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บเอกสารนี้รักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำดีเอ็มอีมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้ดังนี้

1. เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำดีเอ็มอีมาผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีสูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไป อยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
2. เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซ LPG ผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของดีเอ็มอี คือ ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่ดีเอ็มอีมีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมดีเอ็มอีในอัตราส่วนที่สูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้
3. เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ อีซูซุ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และวอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.1.3 ข้อดีของไดเมทิลอีเทอร์ [4]

ข้อดีของการใช้ DME แทนน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ CI ประกอบไปด้วยการลดลงของไฮโดรคาร์บอน (HC) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในไอเสีย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของ DME มีออกซิเจน (O₂) เป็นองค์ประกอบอยู่ระหว่างคาร์บอน ทำให้คาร์บอนจึงไม่ยึดจับกันโดยตรง ดังนั้น การเผาไหม้ของ DME จะไม่เกิดเขม่า (Soot) หรือฝุ่นละออง (Particulate matters หรือ PM) นอกจากนี้ DME ไม่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงไม่ก่อให้เกิด SO_x และไม่มีควันดำ (Black smoke) จากการทดสอบกระบวนการเผาไหม้ของ DME พบว่ามีอุณหภูมิต่ำกว่ากระบวนการเผาไหม้ของดีเซล จึงทำให้ NO_x ลดลงต่ำกว่าการใช้น้ำมันดีเซล นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ DME กับเครื่องยนต์ CI ชนิดฉีดเชื้อเพลิงโดยตรงจะให้เสียงที่เกิดจากการทำงานที่เงียบกว่าการใช้ Conventional diesel

2.1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [6]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Solid-acid ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (Syngas to DME) คือ Bifunctional catalyst ประกอบด้วย โลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (Solid-acid catalyst) สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์

Bifunctional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้การใช้ Bifunctional catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 เคลวิน และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ได้แก่ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ Cr₂O₃ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยากรด ได้แก่ γ -Al₂O₃, Alumina-silica, TiO₂-ZrO₂, Clay, Ion-exchange resin, Boehmite (AlO(OH)) และซีโอไลต์ต่าง ๆ เช่น HZSM-5, HY, Mordenite, SAPO, MCM, Ferrierite, Chabazite และ H-beta

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ดังนี้

1. โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้น และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ถือเป็นตัวสำคัญในการเกิดการเร่งของปฏิกิริยา ซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะตัวนั้นๆ หากโลหะว่องไวมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับ และเกิดปฏิกิริยาได้มาก โดยโลหะว่องไวที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu)

2. ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะว่องไวที่บนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากจะทำให้โลหะว่องไวมีโอกาสในการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลมีอยู่หลายชนิด เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂), ซิลิกาออกไซด์ (SiO₂), แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) เป็นต้น

3. ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่จะช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น มีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) ซึ่งช่วยให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอป้องกันไม่ให้โลหะว่องไวเกิดการเกาะรวมตัวกัน, โครเมียม (Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น water gas shift, WGS) และยังช่วยให้คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เกิดการรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) และแมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

2.1.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้น ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (Acidity) ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (Dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำ เมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงจะเร่งให้ได้ เมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อนกรดปานกลาง หรือกรดที่แรงก็อาจทำให้เกิด Coke ได้เช่นเดียวกัน ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง อาจเป็นกรดชนิด บรอนสเตด (Bronsted acid) หรือลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base แกรมมา-อะลูมินา (γ -Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงมีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยา และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง นอกจากนี้ γ -Al₂O₃ มีความว่องไว แต่สามารถดูดซับน้ำได้ดี เป็นสารที่ชอบน้ำ

(Hydrophilic) ด้วยเหตุนี้เอง เมื่อมีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว เนื่องจาก $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ไม่เหมาะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งมีน้ำเกิดขึ้นประมาณ 20-30%

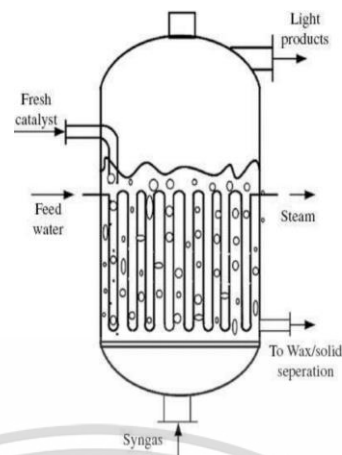
2.1.5 การเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์ [4]

ในกระบวนการเผาไหม้ออกซิเจนในอากาศจะเป็นตัวทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิง ส่วนประกอบอื่นๆ ในอากาศ เช่น อาร์กอน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจน จะไม่เข้าร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ดังนั้น เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณปฏิกิริยาการเผาไหม้ของ DME กับอากาศ จึงจะนิยามไนโตรเจนบรรยากาศ (Atmospheric nitrogen) หรือไนโตรเจนที่ปรากฏ (Apparent nitrogen) ขึ้น ซึ่งจะประกอบด้วย ไนโตรเจน และก๊าซอื่น ๆ ในอากาศที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยาเผาไหม้ ดังนั้นในการคำนวณจะพบว่าในปริมาณอากาศประกอบด้วยก๊าซ 2 ส่วนคือ ส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยาคือ ออกซิเจน และส่วนที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยาคือ ไนโตรเจนบรรยากาศ โดยอัตราส่วนของก๊าซชนิดต่างๆ ที่ผสมในอากาศแห้งได้ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าของดีเซล (มีค่าประมาณ 0.0690-0.0697) และแก๊สโซลีน (มีค่าประมาณ 0.0685) จะเห็นได้ว่าต้องใช้ส่วนผสมมากกว่าสำหรับการผสมที่ส่วนผสมพอดี (Stoichiometric mixture) หรือกล่าวอีกทางหนึ่งได้ว่า ในปริมาณเชื้อเพลิงเดียวกัน DME สามารถเผาไหม้ได้ดีในที่ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่า นี่เป็นเหตุผลแรกที่สนับสนุนว่าทำไม DME จึงเป็นเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับค่าส่วนผสมที่จะทำให้ DME ติดไฟได้อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.0555 (ส่วนผสมบาง) ไปจนถึง 0.294 (ส่วนผสมหนา) จากการศึกษาต่อไป พบว่านอกจากจะสามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์ โดยให้ค่าปริมาณเขม่าคาร์บอนและคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำมากแล้ว การปล่อยมลพิษอื่นๆ ก็น้อยตามไปด้วย เช่น การปล่อยก๊าซกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) อยู่ในปริมาณที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ดีเซล เนื่องจากอุณหภูมิสุดท้ายของการเผาไหม้มีค่าต่ำกว่า และเนื่องจาก DME ไม่มีการเจือปนของธาตุกำมะถัน (Sulfur) ด้วยสาเหตุดังกล่าว จึงไม่มีก๊าซกลุ่มซัลเฟอร์ออกไซด์ถูกปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการเผาไหม้ ก๊าซมลพิษที่กล่าวถึงทั้งสองกลุ่มนี้เป็นก๊าซที่เมื่อรวมตัวกับไอน้ำในอากาศแล้วจะได้เป็นไอกรด ซึ่งเป็นต้นเหตุของการเกิดฝนกรดได้ หรือไอของก๊าซมลพิษทั้งสองกลุ่มนี้จะมีผลโดยตรงต่อเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต โดยเฉพาะเนื้อเยื่ออ่อนบริเวณโพรงจมูก และดวงตา การลดปริมาณก๊าซทั้งสองจึงเป็นเรื่องที่มีความสำคัญมาก ดังนั้น เชื้อเพลิง DME จึงเป็นตัวเลือกที่ดีตัวหนึ่ง เมื่อพิจารณาถึงประเด็นของการเกิดมลภาวะ และความเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต

2.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [10]

2.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors)

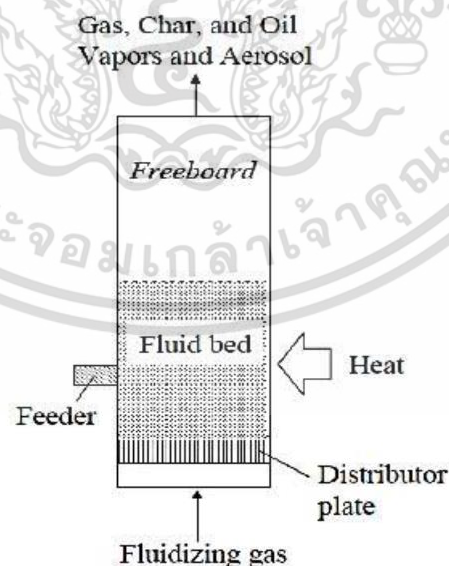
เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors) ใน Three-phase slurry reactors แก๊สสังเคราะห์จะแตกตัวเป็นฟองในตัวทำละลายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการลงทุนต่ำ และมีการถ่ายโอนความร้อนดี การสังเคราะห์สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมากในหนึ่งขั้นตอน สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ถูกการถ่ายโอนจากฟองแก๊สไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลว และไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟส และการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตาม ที่การควบคุมอุณหภูมิของ Slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เนื่องจากตัวทำละลายมีความจุความร้อนมาก แสดงในรูปที่ 2.7 แปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย [10]

2.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชน์เบด (Fluidized bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้น วัสดุจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายในถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องโดยเริ่มต้นป้อนวัสดุเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุเข้าสู่ถังก็จะถูกแก๊สตัวพาทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุแตกตัวหมดก็ทำการป้อนวัสดุเข้าไปใหม่ จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องแต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ แสดงในรูปที่ 2.8



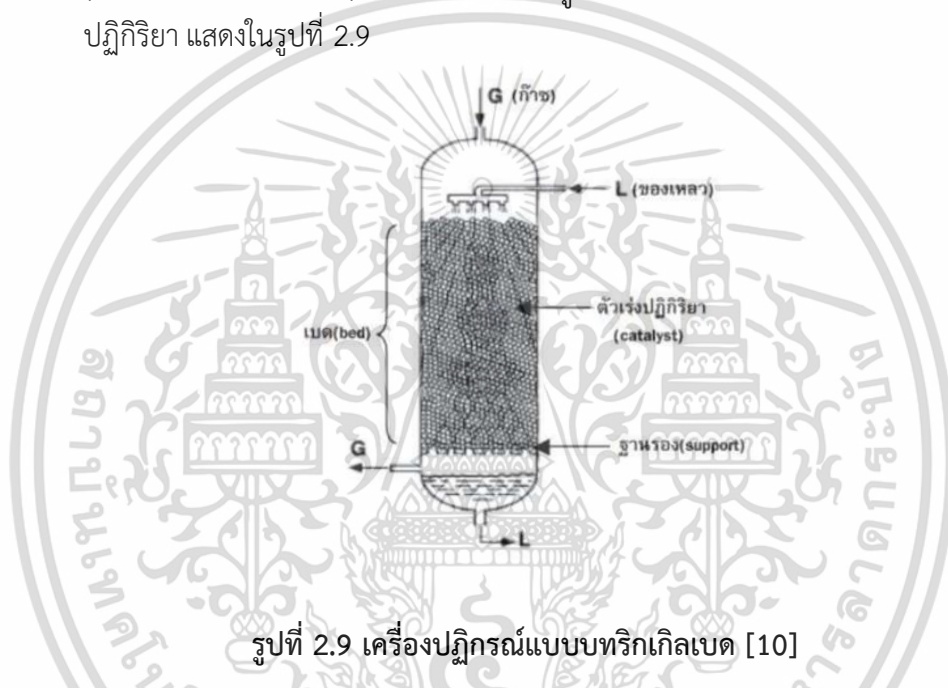
รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชน์เบด [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ประเภทนี้บางครั้งเรียกว่า เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคเบต (Packed bed reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นของแข็งบรรจุอยู่กับที่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาวางอยู่บนฐานรอง (Support) ซึ่งขึ้นความสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์นี้เรียกว่า เบต (Bed) โดยทั่วไปสารตั้งต้นถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ในรูปของก๊าซ และของเหลว เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ใช้กันมากในอุตสาหกรรมเคมีปิโตรเลียม และปิโตรเคมี สามารถแบ่งย่อยออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะการไหลของก๊าซ และของเหลว คือ

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบทริกเกิลเบต (Trickle-bed reactor) ภายในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ก๊าซ และของเหลวจะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ และเคลื่อนที่ลงไปด้วยกันทั้งคู่ (Cocurrent downflow) โดยของเหลวจะถูกพ่นเป็นละอองกระจายให้สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 2.9

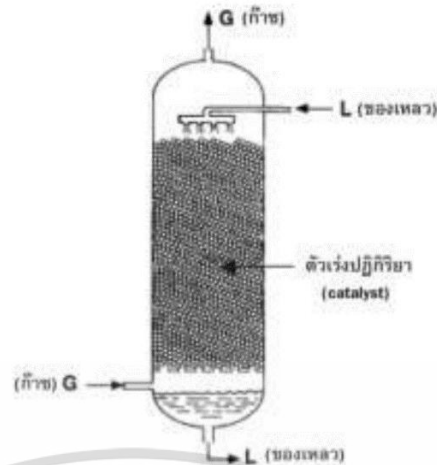


รูปที่ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบทริกเกิลเบต [10]

การทำให้ของเหลวกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอครอบคลุมพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาตลอดความสูงของเบตเป็นสิ่งสำคัญ เพราะถ้าเราควบคุมกระบวนการณ์ได้ไม่ดีพอ ของเหลวที่ไหลลงตามเบตจะรวมตัวกัน และไม่ไหลผ่านบางบริเวณของเบต ซึ่งอาจทำให้บริเวณนั้นมีอุณหภูมิสูงกว่าบริเวณอื่น เรียกบริเวณดังกล่าวนี้ว่า จุดร้อน (Hot spot) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ได้มีการใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกา สำหรับป้อนสารไฮโดรคาร์บอนในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมมากกว่า 20 ล้านบาร์เรลต่อวัน และยังใช้ในอุตสาหกรรมการบำบัดน้ำเสียอีกด้วย

2. เครื่องปฏิกรณ์แบบทริกเกิลเบตเคาเตอร์เคอเรนท (Trickle-bed countercurrent reactor) ภายในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ ของเหลวจะไหลลงในขณะที่ก๊าซจะเคลื่อนที่ขึ้นสวนทางกัน(counter current) ซึ่งเป็นไปตามธรรมชาติของก๊าซ และของเหลว โดยก๊าซจะลอยตัวขึ้นส่วนของเหลวไหลลงตามแรงโน้มถ่วงของโลก แสดงในรูปที่ 2.10

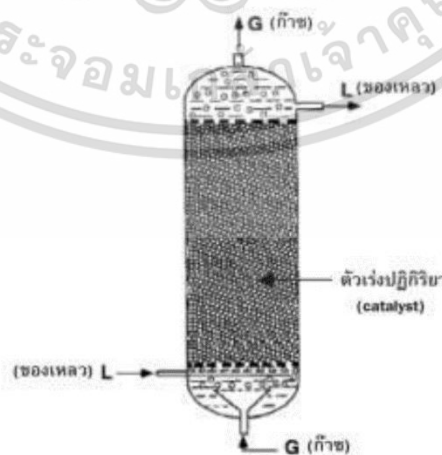
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 เครื่องปฏิกรณ์แบบทริคเกิลเบดเคาเตอร์เคอเรนท์ [10]

การดำเนินการในลักษณะเช่นนี้ ช่วยให้ประหยัดพลังงานที่ใช้ในการลำเลียงก๊าซ และของเหลว การสัมผัสระหว่างก๊าซ และของเหลว เกิดขึ้นได้ดีกว่าระบบที่ก๊าซ และของเหลวเคลื่อนที่ไปด้วยกันทั้งคู่ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้สามารถนำไปใช้ในการกำจัดก๊าซพิษในอากาศได้ดี โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซพิษกับของเหลว ทำให้ได้อากาศที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีความเข้มข้นของก๊าซพิษน้อยมากๆ

3. เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคซ์เบิลเบด (Packed bubble-bed reactor) ภายในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ ก๊าซ และของเหลวเคลื่อนที่ขึ้นไปด้วยกัน (Cocurrent upflow) แสดงในรูปที่ 2.9 โดยอัตราการไหลของก๊าซมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับของเหลว ทำให้ก๊าซเคลื่อนที่ขึ้นในรูปของฟองก๊าซกระจายตัวอยู่ในของเหลว ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ คือ พื้นผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมผัสกับของเหลว การถ่ายเทความร้อนเกิดขึ้นดีกว่าแบบทริคเกิลเบด และสามารถป้องกันการเกิดจุดร้อนได้แต่มีข้อเสียคือค่าใช้จ่ายด้านพลังงานของปั๊มมีค่าสูงเนื่องจากเกิดความดันลด (Pressure drop) ภายในตัวเครื่องปฏิกรณ์สูง แสดงในรูปที่ 2.11



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 รูปที่ 2.11 เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคซ์เบิลเบด [10]
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [6]

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์	ลักษณะเฉพาะ/การใช้	ประโยชน์ต่อโรงงาน DME	ข้อควรระวัง
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้งานง่าย และราคาถูก - เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในเฟสของแก๊ส - เหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่มีความร้อนต่ำ - มีการเปลี่ยนแปลงที่สูงโดยลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ 		<ul style="list-style-type: none"> - มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ - มีการหมุนเวียนแก๊สสังเคราะห์สูง - การลงทุนสูง - มีความดันตกคร่อม (Pressure drop) ที่สูง
เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในเฟสของแก๊ส 	<ul style="list-style-type: none"> - จัดการกับการถ่ายเทความร้อนได้ดี - ควบคุมอุณหภูมิได้ดีกว่า 	<ul style="list-style-type: none"> - อุปกรณ์ที่ใช้มีความซับซ้อนกว่า - ทำให้การสูญเสียอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา
เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบต (Fluidized-bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในเฟสของแก๊ส 	<ul style="list-style-type: none"> - มีความต้านทานการถ่ายโอนมวลระหว่างแก๊ส-ของแข็งต่ำ - สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดี - การเปลี่ยนแปลงสูงและไม่จำเป็นต้องมีระบบหมุนเวียน - ใช้ระดับความดันในการดำเนินการปานกลาง 	<ul style="list-style-type: none"> - มีการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับผนังของเครื่องปฏิกรณ์ - มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [11-14]

2.3.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมาก ทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์ หรือสารละลายเกลือโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ (Precipitator) ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิ และค่า pH ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรต อะซีเตต ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยม เช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นต้น

2.3.2 วิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation)

วิธีนี้จะเป็นการเตรียมสารละลายผสมโลหะไนเตรต เช่น คอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต อะลูมิเนียมไนเตรต และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (สารละลายเบส) จะถูกหยดลงพร้อมกันลงในบีกเกอร์ที่บรรจุผงแกมมา-อะลูมินา และน้ำปราศจากไอออน (DI water) ในช่วงอุณหภูมิ และค่า pH ที่เหมาะสม

2.3.3 วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อน แล้วนำโลหะว่องไวมาเติมลงไป โดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ชุ่ม ซึ่งตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี ได้แก่

2.3.3.1 การเคลือบฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation method)

วิธีนี้ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย ดังนั้น ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะมีค่าเท่ากับปริมาณเกลือโลหะที่อยู่ในสารละลายเริ่มต้นของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.3.2 การเคลือบฝังตัวชนิดแห้ง (Dry impregnation method)

วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมเริ่มต้น โดยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวบนตัวรองรับ โดยหยดสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรือน้อยกว่าเล็กน้อย

2.3.4 วิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพถือเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมี หรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ ในการสังเคราะห์เดเมทิลเอเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมกันทางกายภาพ (Physical mixing) จะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) หรือการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.5 วิธีการทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก เพราะจะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์ หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอน กับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม แต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสม ที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อทำให้สารละลายตกตะกอน แล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Syngas) [15]

เป็นแก๊สเชื้อเพลิงผสมที่มีองค์ประกอบหลัก คือ ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ มีความสามารถในการเผาไหม้ที่ดี สามารถนำมาใช้ผลิตปิโตรเลียมสังเคราะห์ เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง และตัวหล่อลื่นสำหรับผลิตแก๊สโซลีน แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากกระบวนการทางความร้อนเคมี (Thermochemical processes) เป็นการแปรรูปชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยใช้ความร้อนจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นต้น

2.4.1 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification processes) [16]

เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปพลังงานจากชีวมวลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊ส โดยให้ความร้อนผ่านตัวกลางของกระบวนการ เช่น อากาศ ออกซิเจนหรือน้ำ ซึ่งกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจะมีความแตกต่างจากกระบวนการเผาไหม้ (Combustion) เนื่องจากการเผาไหม้เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ในหนึ่งกระบวนการ แต่สำหรับกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีภายในของคาร์บอนในชีวมวลไปเป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ (Combustible gas) โดยอาศัยปฏิกิริยา 2 กระบวนการ โดยก๊าซที่ผลิตได้จะมีคุณภาพที่ดีกว่า และง่ายต่อการใช้งานกว่าชีวมวล เช่น สามารถใช้เดินเครื่องยนต์แก๊ส (Gas engine) และกังหันแก๊ส (Gas turbine) หรือใช้เพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลวต่อไป (Liquid fuels) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปทางด้านเคมีความร้อน (Thermo chemical conversion process) โดยอาศัยอากาศ ออกซิเจน หรือน้ำที่มีอุณหภูมิสูงกว่า

2.4.2 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming processes) [15]

เป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงที่อยู่ในสถานะของเหลว หรือแก๊สสังเคราะห์ โดยมีคาร์บอนไดออกไซด์ หรือน้ำร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งในกระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถแบ่งออกได้หลายกระบวนการ ขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการสำคัญที่เห็นอยู่เป็นหลัก คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน (Hydrogen) สูงแต่เสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทางการค้า โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำ (Steam) เข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจน (Hydrogen) จะถูกดึงออกจากไอน้ำ (H_2O) สารไฮโดรคาร์บอน (HC) ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำ และคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 คอปเปอร์ไนเตรต [17]



รูปที่ 2.12 คอปเปอร์ไนเตรต [17]

คอปเปอร์ไนเตรต (II) หรือ cupric nitrate ซึ่งสูตรทางเคมีคือ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ เป็นเกลืออนินทรีย์ที่มีสีฟ้าอมเขียว ถูกสังเคราะห์ในระดับอุตสาหกรรมจากการสลายตัวของแร่ทองแดงรวมถึงแร่ธาตุ Gerhardite และ Rouaite เมื่อทองแดงสัมผัสกับสารละลายเข้มข้นของกรดไนตริก (HNO_3) จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ในปฏิกิริยานี้ทองแดงจะถูกออกซิไดซ์ และไนโตรเจนจะลดลงตามสมการที่ 3.5



2.5.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของคอปเปอร์ไนเตรต (II) [18]

สูตรทางเคมี	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
มวลโมเลกุล	241.60 g/mol
ลักษณะ	ของแข็งสีฟ้า
ความหนาแน่น	2.05 g/cm^3 ที่ $20 \text{ }^\circ\text{C}$
จุดหลอมเหลว	ประมาณ $114 \text{ }^\circ\text{C}$

2.5.2 ความเป็นอันตรายเฉพาะที่เกิดจากสารหรือสารผสม

- ปลดปล่อยออกซิเจนทำให้ไฟลุกลาม
- เปลวไฟในบริเวณใกล้เคียงอาจทำให้เกิดไอรระเหยที่เป็นอันตราย
- ไฟอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยของแก๊สไนตรัส และไนโตรเจนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

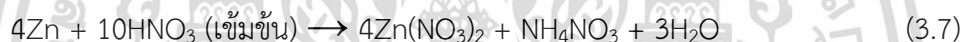
2.6 ซิงค์ไนเตรต [19]



รูปที่ 2.13 ซิงค์ไนเตรต [20]

สังกะสีไนเตรตเป็นสารเคมีอนินทรีย์มีสูตรทางเคมีคือ $Zn(NO_3)_2$ เกลือผลึกสีขาวที่มีความเหลวสูง และมักพบในรูป Hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ละลายได้ทั้งในน้ำ และแอลกอฮอล์

ซิงค์ไนเตรตเตรียมโดยการละลายสังกะสีในกรดไนตริก ปฏิกริยานี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น โดยปฏิกริยาในกรดเข้มข้นจะเกิดการสร้างแอมโมเนียมไนเตรต ดังสมการที่ 3.6 และ 3.7



2.6.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของซิงค์ไนเตรต [21]

สูตรทางเคมี	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
มวลโมเลกุล	297.48 g/mol
ลักษณะ	ของแข็งสีขาวนวล
จุดหลอมเหลว	45 °C
ความหนาแน่น	2.07 g/cm ³

2.6.2 ความเป็นอันตรายเฉพาะที่เกิดจากสารหรือสารผสม

- ปลดปล่อยออกซิเจนทำให้ไฟลุกลาม
- เปลวไฟในบริเวณใกล้เคียงอาจทำให้เกิดไอรระเหยที่เป็นอันตราย
- ไฟอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยของไนโตรเจนออกไซด์ และแก๊สไนตรัส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 อะลูมิเนียมไนเตรต [22,24]



รูปที่ 2.14 อะลูมิเนียมไนเตรต [22]

อะลูมิเนียมไนเตรตเป็นสารเคมีอนินทรีย์มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นเกลือสีขาวของอะลูมิเนียม และกรดไนตริก โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของผลึกอะลูมิเนียมไนเตรตโนนาไฮเดรต ละลายได้ในน้ำ หรือเอทานอล และละลายได้ในอะซิโตนเล็กน้อย

2.7.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของอะลูมิเนียมไนเตรต [23]

สูตรทางเคมี	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
มวลโมเลกุล	375.14 g/mol
ลักษณะ	ของแข็งไม่มีสี
จุดหลอมเหลว	73 °C
ความหนาแน่น	1.72 g/cm ³

2.7.2 ความเป็นอันตรายเฉพาะที่เกิดจากสารหรือสารผสม

- ไฟอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยของแก๊สไนตริก และไนโตรเจนออกไซด์
- เปลวไฟในบริเวณใกล้เคียงอาจทำให้เกิดไอรระเหยที่เป็นอันตราย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 คอปเปอร์ออกไซด์ [25]



รูปที่ 2.15 ผงคอปเปอร์ออกไซด์ [26]

คอปเปอร์ออกไซด์ หรือเรียกอีกอย่างว่า Cupric oxide มีสูตรโครงสร้างคือ CuO เป็นสารประกอบ อนินทรีย์ที่เป็นของแข็งสีดำ โครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก (monoclinic) ดังแสดงในรูปที่ 2.15

ขั้นตอนการผลิตเกิดจากการให้ความร้อนกับแร่ทองแดงในอากาศที่อุณหภูมิประมาณ 300-800 °C ดังสมการที่ 3.8



2.8.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์

สูตรทางเคมี	CuO
มวลโมเลกุล	79.545 g/mol
ลักษณะ	ของแข็งสีดำถึงน้ำตาล
ความหนาแน่น	6.315 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	1,326 °C
จุดเดือด	2,000 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.9 ซิงค์ออกไซด์ [27,28]



รูปที่ 2.16 ผงซิงค์ออกไซด์ [29]

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO) เป็นธาตุธรรมชาติจากสินแร่ สมิทโซไนต์ (Smithsonite) มีลักษณะเป็นผงอนุภาคละเอียดสีขาวที่ไม่ละลายในน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.16 เป็นสารที่ใช้อย่างแพร่หลาย (Anti-Bacteria) ไม่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย ใช้เป็นสารเติมแต่งในวัสดุ และผลิตภัณฑ์หลายชนิด รวมทั้งเครื่องสำอางค์ ผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร ยาง พลาสติก เซรามิก แก้ว ซีเมนต์ และน้ำมันหล่อลื่น

2.9.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของซิงค์ออกไซด์

สูตรเคมี	ZnO
มวลโมเลกุล	81.406 g/mol
ลักษณะ	ของแข็งสีขาว
จุดหลอมเหลว	1,974 °C
จุดเดือด	1,974 °C
ความหนาแน่น	5.606 g/cm ³

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 อะลูมิเนียมออกไซด์ [30]



รูปที่ 2.17 ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ [30]

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบหลักของแร่บอกไซต์ (bauxite) หรือแร่อะลูมิเนียม ในอุตสาหกรรมบอกไซต์ถูกทำให้บริสุทธิ์เป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยกระบวนการไบเออร์ (Bayer process) และเปลี่ยนเป็นโลหะอะลูมิเนียมโดยกระบวนการฮอลล์-ฮีรูลต์ (Hall-Heroult process) อีกทั้งอะลูมิเนียมยังสามารถทนความร้อน และการกัดกร่อนจากสารเคมีชนิดต่างๆ ได้ดีอย่างยิ่ง อะลูมิเนียมในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุที่พบในรูปของ corundum (Al_2O_3), diaspore ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และ bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

2.10.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของอะลูมิเนียมออกไซด์

สูตรทางเคมี	Al_2O_3
มวลโมเลกุล	101.960 g/mol
ลักษณะ	ของแข็งสีขาว
ความหนาแน่น	3.987 g/cm^3
จุดหลอมเหลว	$2,072 \text{ }^\circ\text{C}$
จุดเดือด	$2,977 \text{ }^\circ\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.11 โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต [31]



รูปที่ 2.18 โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต [31]

โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate, KMnO_4) เป็นสารประกอบอัลคาไลน ละลายน้ำได้ดีแตกตัวเป็นโพแทสเซียมไอออน (K^+) และเปอร์แมงกาเนตไอออน (MnO_4^-) ตัวหลังนี้เป็น Oxidizing agent อย่างแรง ง่าย ๆ คือ เป็นตัวกัด หรือตัวย่อยสลายสารอื่น ๆ โดยเฉพาะสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำเมื่อย่อยสลาย หรือออกซิไดซ์สารอื่นแล้วจะได้แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2)

มีลักษณะเป็นเกล็ดหรือผลึกสีม่วงเข้ม สามารถละลายน้ำได้ดี มีฤทธิ์เป็นด่างอ่อน ๆ และมีคุณสมบัติเป็นสารออกซิเดชันอย่างแรง ประโยชน์ของต่างทับทิมในครัวเรือนในฐานะยาฆ่าเชื้อโรคนิยมนำมาล้าง และแช่ผัก ผลไม้ เนื้อสัตว์ประเภทต่าง ๆ ซึ่งไม่เพียงแต่ฆ่าเชื้อโรคเท่านั้น แต่ยังสามารถล้างสารเคมีตกค้างในผัก และผลไม้ด้วย นอกจากนี้ยังนิยมนำมาใช้ฆ่าเชื้อโรคในตู้ปลาเพื่อกำจัดเชื้อรา และแบคทีเรีย

มีการนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นสารฟอกขาวเส้นใยสิ่งทอ ใช้ย้อมสีไม้ และผ้า ต่างทับทิมสามารถใช้แก้ปัญหาในเบื้องต้นได้ในหลายกรณี มีปรสิตร และแบคทีเรียหลายกลุ่มหลายตัวที่อยู่ในขอบเขตการทำลายของต่างทับทิมหลายชื่อคุ้น ๆ กันอยู่ เช่น Saprolegnia, Costia, Chilodinella, Ich, Fluke ทั้งที่ เหงือก และตัว, Columnaris, กลุ่ม Aeromonas และ Pseudomonas รวมถึงเชื้อรา และไวรัสต่าง ๆ

ความเป็นอันตรายของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต หากกระเด็นเข้าตาอาจจะทำให้ตาบอดได้ หากการใช้ในปริมาณมากเกินไปก็จะทำให้เกิดอันตรายได้ จึงต้องใช้ในความเข้มข้นอย่างเหมาะสม และใช้อย่างระมัดระวัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.12 ควอตซ์/ทรายแก้ว [32,33]



รูปที่ 2.19 ควอตซ์ หรือทรายแก้ว [34]

ควอตซ์ หรือทรายแก้ว (Quartz sand) เป็นแร่ชนิดหนึ่งที่มีองค์ประกอบเป็นซิลิกอน และออกซิเจนมีสูตรเคมี คือ SiO_2 เป็นแร่ที่พบมากที่สุดถึงร้อยละ 12 ของเปลือกโลก พบได้ทั้งในหินอัคนี หินตะกอน และหินแปร โดยทั่วไปแร่ควอตซ์มักอยู่ร่วมกับเฟลด์สปาร์ และมัสโคไวท์ เกิดในรูปแบบสายแร่ อาจพบแร่ควอตซ์อยู่ตามโค้งในของแม่น้ำ และฝั่งทะเลในรูปของทราย แร่ควอตซ์มีคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์ที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย โดยควอตซ์มีรูปผลึกเป็นแบบ Hexagonal ซึ่งมักจะเกิดเป็นลักษณะแท่งยาวทั้งหัว และปลายแหลม มีเนื้อผลึกเป็นแบบผลึกสมานแน่น ความวาวคล้ายแก้ว เนื้อแร่ควอตซ์มีลักษณะโปร่งใสถึงโปร่งแสง มีความถ่วงจำเพาะ 2.6-2.7 โดยมีความแข็งอยู่ที่ 7 ตามสเกลความแข็งของโมส์ (Mohs scales) ในประเทศไทยรู้จัก และเรียกแร่ควอตซ์ในชื่อ แร่เขี้ยวหนุมาน และมีการนำมาใช้ประโยชน์ ได้แก่

- ตัวผลึกควอตซ์ที่มีลักษณะโปร่งใสต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการทำเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ เช่น เลนส์ ปริซึม เครื่องมือในกล้องจุลทรรศน์ เป็นต้น
- การที่หินควอตซ์มีคุณสมบัติความเที่ยงตรงของนาฬิกาได้ จึงมีการคิดค้นทำนาฬิกาที่เราเรียกกันว่า นาฬิกาควอตซ์
- หินควอตซ์ไซต์ และหินทรายถูกใช้เป็นหินก่อสร้าง ทำคอนกรีต ทำอิฐปูทางเท้า และอิฐอีกด้วย
- วัสดุที่ใช้ทำกระเบื้องปูพื้น ธรณีประตู หน้าต่าง พื้นผิวเคาท์เตอร์ห้องครัว และหินปูโต๊ะ ในปัจจุบันยังนิยมใช้หินควอตซ์เป็นส่วนประกอบ โดยใช้หินควอตซ์ที่เป็นหินสังเคราะห์ใหม่ที่นำมาจากผลึกควอตซ์ตามธรรมชาติผสมกับเรซินธรรมชาติ และแร่ธาตุอื่น ๆ นำมาผ่านกรรมวิธีทางเคมีออกมาเป็นแผ่น มีความแข็งแรง ไม่เสื่อมสภาพง่าย ทนต่อรอยขีดข่วน และแรงกระแทกได้ดี
- อุตสาหกรรมทำแก้ว ทำกระดาดทราย มีการใช้หินควอตซ์ในกระบวนการผลิตเช่นกัน
- หินควอตซ์ที่ละเอียดเป็นผงจะถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการทำเครื่องเคลือบที่เรียกว่า พอร์ซเลน (Porcelain)
- มีการเติมหินควอตซ์ลงในผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า วัสดุฟิลเลอร์ (Wood Filler) เพื่อใช้ในการอุดซ่อมแซมเนื้อไม้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.13 ซีโอไลต์ [35, 36]

2.13.1 ความเป็นมา

เมื่อ 250 ปีที่ผ่านมาได้มีการค้นพบ ซีโอไลต์ (Zeolite) ในรูปแร่ธรรมชาติโดยผู้เชี่ยวชาญด้านแร่ชาวสวีเดน ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่า ไฮเดรตอะลูมิเนียมซิลิเกต (Hydrated Aluminosilicates) ซีโอไลต์ มาจากภาษากรีก “ซีโอ (Zeo)” แปลว่า “เดือด” และ “ลิธอส (Lithos)” แปลว่า “หิน” เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมา

Zeolite คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (Crystalline Aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วย อะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิกอน หรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่มุม ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้น และเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุน และช่องว่าง หรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติมีขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร) นอกจากซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาอยู่อย่างหลวม ๆ และยังมีโมเลกุลของน้ำ เป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถดื่มให้เดือดระเหยออกไปได้ นอกจากจะพบซีโอไลต์ในรูปของโครงผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกตแล้ว ยังพบได้ในรูปอื่น ๆ เช่น โครงสร้างอะลูมิเนียมฟอสเฟต (Aluminophosphates) หรือเมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates) เป็นต้น ซึ่งซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันตามลักษณะทางโครงสร้าง ส่งผลให้ซีโอไลต์ได้รับความสนใจ และนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในปัจจุบัน

อย่างไรก็ตามการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในรูปแบบต่าง ๆ จำเป็นจะต้องพิจารณาขนาดผลึกของซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับกระบวนการนั้น ๆ เช่น ซีโอไลต์ที่มีขนาดผลึกประมาณ 1 ไมโครเมตร จะเหมาะสมในกระบวนการดูดซับ และการเร่งปฏิกิริยาขนาด 3-4 ไมโครเมตร เหมาะสมกับกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน และเป็นสารซักล้าง นอกจากขนาดผลึกที่เหมาะสมแล้ว องค์ประกอบทางเคมี และความเป็นขั้วของซีโอไลต์ยังเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อความเหมาะสมในการนำซีโอไลต์มาประยุกต์ในกระบวนการต่าง ๆ ดังนั้นซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จึงมีความสำคัญต่อการนำมาประยุกต์ได้หลากหลายกว่าซีโอไลต์จากธรรมชาติ เนื่องจากเราสามารถควบคุมคุณสมบัติที่จำเป็นของซีโอไลต์ดังกล่าวได้จากการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิความดัน หรืออัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม เป็นต้น

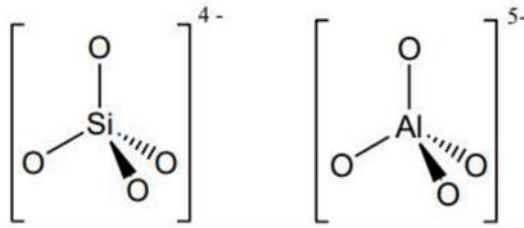
2.13.2 องค์ประกอบ โครงสร้าง [36-38]

2.13.2.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์ (Zeolite compositions)

โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์จะเป็นผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่อยู่ในเทอมของโลหะอัลคาไลน์ (Alkali Metal) และอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline Earth Metal) ซีโอไลต์มีโครงสร้างขนาดใหญ่สูตรโครงสร้างของซีโอไลต์คือ $M_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ เมื่อ M คือ โลหะที่เข้ามาทำให้โครงสร้างเป็นกลาง ส่วน n คือ ไอออนบวกของโลหะ M และ z คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำ

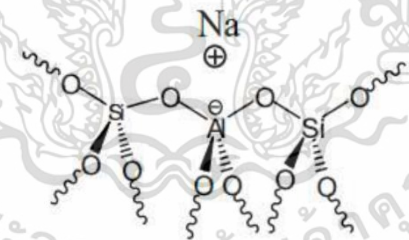
เอกสารนี้เป็นเอกสารร่างของงานวิจัยที่ยังไม่ผ่านการตีพิมพ์และยังไม่ผ่านการตรวจสอบโดยผู้เกี่ยวข้องของเอกสารนี้
 เอกสารนี้เป็นเอกสารร่างของงานวิจัยที่ยังไม่ผ่านการตีพิมพ์และยังไม่ผ่านการตรวจสอบโดยผู้เกี่ยวข้องของเอกสารนี้
 เอกสารนี้เป็นเอกสารร่างของงานวิจัยที่ยังไม่ผ่านการตีพิมพ์และยังไม่ผ่านการตรวจสอบโดยผู้เกี่ยวข้องของเอกสารนี้

(Tetrahedral) ซึ่งรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้านี้จะมาต่อกันเป็นโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์ (Primary Units) ที่จะไปเชื่อมต่อเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนต่อไป



รูปที่ 2.20 โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกอน และอะลูมิเนียม [36]

เมื่อโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกอน หรืออะลูมิเนียมมาเชื่อมต่อกันที่มุม โดยใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกัน จะได้เป็นโครงสร้างที่เป็นสายโซ่ยาว และจากโครงสร้างปฐมภูมินี้จะทำให้ซีโอไลต์มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยจะมีการเชื่อมต่อได้หลายรูปแบบ เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Units) ที่แตกต่างกัน เมื่อนำโครงสร้างทุติยภูมิมารวมกันจะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่เรียกว่า โครงสร้างรูปทรงหลายหน้า หรือโครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary Units) ซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันไปทำให้คุณสมบัติของซีโอไลต์นั้น ๆ มีคุณสมบัติแตกต่างกันไปด้วย องค์ประกอบอีกส่วนหนึ่งของซีโอไลต์ คือ ไอออนบวก ซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุลบที่เกิดจากอะลูมิเนียมในรูปทรงหลายหน้า เมื่ออะลูมิเนียมที่มีประจุบวกสามเข้ามาแทนที่ซิลิกอนที่มีประจุบวกในทรงสี่หน้า จึงจำเป็นต้องมีประจุบวกจากภายนอกเข้ามาดุลให้มีประจุเป็นกลาง



รูปที่ 2.21 โครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์ [36]

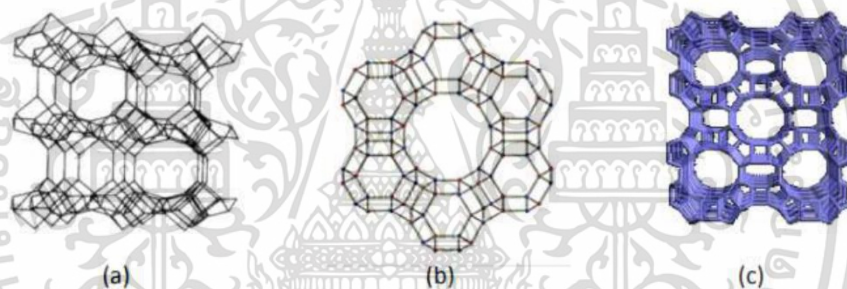
2.13.2.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (Pore Structure)

การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับหรือการเร่งปฏิกิริยา ต้องอาศัยหลักการแพร่ของโมเลกุลสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ ซึ่งขนาดรูพรุนของซีโอไลต์จะหาได้จากการพิจารณาโพรงเปิด (aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้างเตตระฮีดรอล TO_4 โดยขนาดโพรงเปิดที่เล็กที่สุดที่สารสามารถแพร่ผ่านได้ ต้องประกอบด้วย T 8 หน่วย (8T) หรือเรียกว่า 8-membered ring (8MR) โดยโครงสร้างซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุน ได้เป็น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน [36]

Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของ (a) Clinoptiolite (b) Chabazite และ (c) Mordenite [37]

2.13.3 คุณสมบัติของซีโอไลต์

1. มีโครงสร้างผลึก และสามารถกำหนดขนาดผลึกได้
2. สามารถกำหนดขนาดของรูพรุน และรูปร่างทางเรขาคณิตได้
3. มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (shape selectivity)
4. มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
5. มีสมบัติความเป็นกรดที่แรง และสามารถปรับค่าความแรงของกรดได้

2.13.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์ [35, 14]

การใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์จะถูกกำหนดด้วยสมบัติพื้นฐานในระดับโมเลกุลของสาร ซึ่งมีอยู่สามด้านหลัก ๆ ด้วยกัน ได้แก่ เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) เป็นตัวดูดซับ (adsorption) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

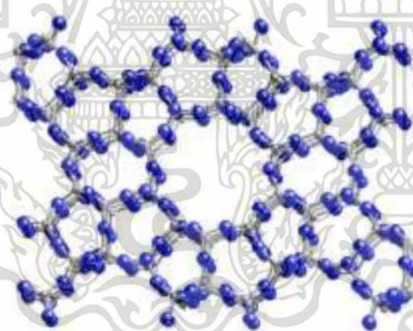
1. สามารถใช้ซีโอไลต์ในการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียมกับโลหะไอออนที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์
- ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สามารถใช้ในการลดความกระด้างของน้ำได้โดยโลหะอัลคาไลน์ เช่น โซเดียม หรือ โพแทสเซียมที่เกาะกับซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียม และแมกนีเซียม ซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง
3. ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับ ใช้ได้ทั้งในกระบวนการทำให้แห้ง (Dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) และการแยกสาร (Separation) เช่น การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากแก๊สธรรมชาติ รวมทั้งการแยกแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งอาจก่อให้เกิดมลพิษออกจากอากาศ เนื่องจากซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูงมาก จึงสามารถดูดซับโมเลกุลอื่น ๆ ได้ดี โดยอาศัยความแตกต่างของขนาด และรูปร่างของโมเลกุล (Shape selectivity)
4. ใช้เป็น Sorption agent ได้ เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้สามารถดูดซับสารต่าง ๆ ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด

2.13.5 ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 [39]

กลุ่ม Pentasil โครงสร้างประกอบด้วยโซ่วงแหวนที่มี O_2 5 อะตอม ต่อกันจำนวน 10 วง จะเกิดช่องขนาดใหญ่ที่ลักษณะคล้ายแผ่นบาง ๆ และก่อตัวเป็นชั้นที่ใหญ่จนเกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้สารโมเลกุลขนาดใหญ่ผ่านไปได้ โครงสร้างของโพรงเป็น 2 มิติ 2 แบบ

- Straight channel ลักษณะเป็นแถวตรงลักษณะของรูเปิดเป็นวงรีเล็กน้อย
- Sinusoidal channel มีโพรงหรือช่องว่างเป็นแถวสลับกัน และมีรูเปิดเป็นรูปวงกลมขนาดโพรงที่เกิดขึ้นจะมีขนาดปานกลาง



รูปที่ 2.23 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 [39]

2.14 เทคนิคสำหรับการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.14.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) [40]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลาย ในการวิเคราะห์วัสดุต่าง ๆ ซึ่งจะไม่ทำให้สารตัวอย่างเกิดความเสียหาย นำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุ โดยอาศัยหลักการทำงาน คือ หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านชั้นต่าง ๆ ของอะตอมหรือโมเลกุลภายในวัสดุ หรือสารตัวอย่างนั้น แล้วทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่าง ๆ ข้อมูลที่ตรวจวัดได้เมื่อผ่านการแปรผลแล้ว ทำให้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ (Identification) โครงสร้างผลึกของวัสดุหรือสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ เบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน

ของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal structure) อย่างคร่าว ๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture analysis) ได้อีกด้วย

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสสาร จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืนการกระเจิงแสง หรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ และมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่าง ๆ ด้วยมุมที่เหมาะสม ทำให้เกิดพฤติกรรม การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 2.24 เครื่อง X-ray Diffractometer [40]

2.14.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [41]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM ใช้ศึกษาสัณฐาน และรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการตรวจวัด ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ซึ่งจะอาศัยหลักการทำงาน คือ ส่องกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่างด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่ถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) เมื่ออิเล็กตรอนดังกล่าวกระทบกับผิวชิ้นงานที่ประกอบไปด้วยอะตอมต่าง ๆ จะปล่อยสัญญาณที่สามารถนำไปประมวลผล และให้ข้อมูลเป็นภาพพื้นผิวของวัตถุ องค์ประกอบของพื้นผิว และคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น คุณสมบัติการนำไฟฟ้า เป็นต้น

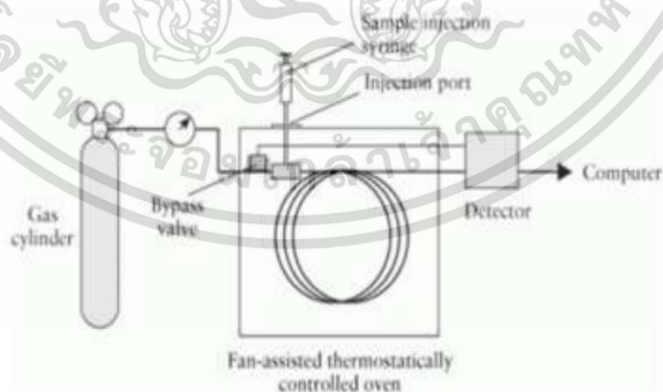
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 เครื่อง Scanning Electron Microscope, SEM [41]

2.14.3 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC) [42]

แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับแยกสารตัวอย่างที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ๆ และเป็นสารผสมที่ระเหยได้ โดยเปลี่ยนสารผสมให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง ไอที่เกิดขึ้นจะถูกนำเข้าสู่คอลัมน์ โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ carrier gas ตาม flow rate ที่ต้องการ นิยมใช้เป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือฮีเลียม ภายในคอลัมน์บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่ในการแยก เรียกว่า เฟสคงที่ (stationary phase) สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วน ๆ ที่คอลัมน์ด้วยความแตกต่างของสมบัติทางเคมี โครงสร้าง น้ำหนักโมเลกุล จุดเดือดสารที่แยกได้จะผ่านออกไปสู่ส่วนตรวจวัด (detector) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตรวจวัดสารเชิงเดี่ยวที่ถูกแยกออกมาจากคอลัมน์แล้วส่งสัญญาณไฟฟ้าส่งไปยังระบบประมวลผล (Data system) ซึ่งสามารถคำนวณ และรายงานผลออกมาเป็นโครมาโทแกรมที่สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อระบุว่าเป็นสารชนิดใดเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน นอกจากนี้ลักษณะ และขนาดของพีคที่ได้จากโครมาโทแกรมใช้เป็นข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณได้

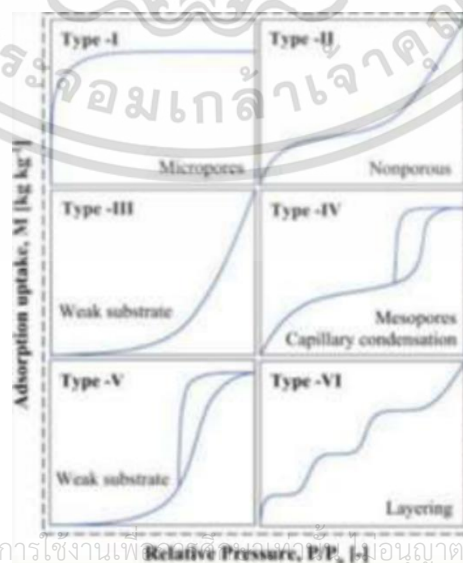


รูปที่ 2.26 หลักการ และองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี [43]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.14.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับ และคายซับของแก๊ส ไนโตรเจนด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) [44]

ชุดวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวเป็นเครื่องมือศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวอย่าง เพื่อวิเคราะห์หาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (Pore size diameter) พื้นที่ผิวของผิวดูดซับ (Surface area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) ในแบบต่าง ๆ (Micropore, mesopore และ macropore) ค่าการดูดซับ หรือคายก๊าซ (Adsorption/Desorption isotherm) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยใช้หลักการ Vacuum Volumetric Technique เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว และขนาดรูพรุน มีหลักการทำงานโดยการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (Dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatics force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน ส่งผลให้เกิดการคายความร้อนค่อนข้างต่ำ ทำให้เกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย นั่นหมายถึง การฟื้นฟูสภาพของสารดูดซับก็ทำได้ง่ายเช่นกัน สารที่ถูกดูดซับนั้นสามารถดูดซับเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ได้โดยในชั้นแรกนั้นสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับบนพื้นผิว และชั้นที่สองจะถูกดูดซับบนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในชั้นแรก และมีแรงอ่อน ๆ จากพื้นผิวตามระยะที่ห่างจากพื้นผิว โดยจำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อสารถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยากัน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวดูดซับ ซึ่งเป็นการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวดูดซับ พันธะเคมีเป็นพันธะที่แข็งแรงจึงทำให้มีความร้อนของการดูดซับสูง ทำให้การกำจัดสารถูกดูดซับออกจากพื้นผิวทำได้ยาก และการดูดซับประเภทนี้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) เป็นความสัมพันธ์ในสภาวะสมดุลระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ อุณหภูมิคงที่ เมื่อนำความสัมพันธ์นี้มาเขียนเป็นกราฟ จะได้เส้นแนวโน้มที่เรียกว่าไอโซเทอมการดูดซับ โดยรูปแบบของไอโซเทอมการดูดซับ สามารถอธิบายลักษณะของกระบวนการดูดซับ ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 5 รูปแบบพื้นฐาน ดังรูปที่ 2.27



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น รูปที่ 2.27 ลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับรูปแบบพื้นฐาน [44] ที่มีการนำไปใช้

ปริมาณตัวถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ และ C คือความเข้มข้นที่เหลือของตัวละลายในสารละลาย ซึ่งจากไอโซเทอมรูปแบบที่ 1 เป็นระบบที่การดูดซับเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว และเกิดขึ้นบนตัวดูดซับที่พื้นผิว micropore ไอโซเทอมรูปแบบที่ 2 และ 3 เป็นการดูดซับของโมเลกุลหลายชั้น โดยเกิดขึ้นบนตัวดูดซับที่พื้นผิว mesopore และ macropore ส่วนไอโซเทอมที่ 4 และ 5 จะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวในขณะที่เริ่มการดูดซับ และกลายเป็นการดูดซับแบบหลายชั้นต่อไป

2.14.4.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น [45]

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้า และภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้น จะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เรียกว่าสมการของ BET ดังแสดงในสมการ 2.7

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.7)$$

โดย	W	คือ	ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพันธ์ P/P_0
	W_m	คือ	ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
	P	คือ	ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง หน่วยเป็น มิลลิเมตรปรอท
	P_0	คือ	ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจนหน่วยเป็น มิลลิเมตรปรอท
	C	คือ	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

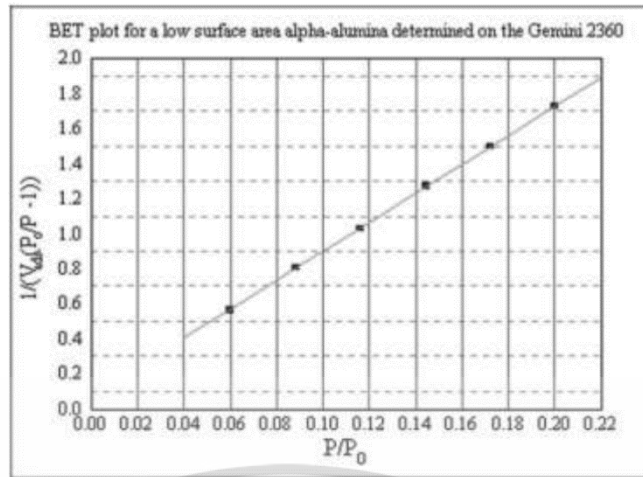
จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.27 มีความชัน (slope, s) ดังสมการที่ 2.8

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.8)$$

และจุดตัดแกน y (y -intercept, i) ดังสมการที่ 2.9

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [45]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าใน สมการ

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (3.0)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M} \quad (3.1)$$

โดย	S_t	คือ	พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)
	N	คือ	เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)
	M	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)
	A_{cs}	คือ	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็น ตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (3.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุ คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (3.3)$$

$$V_p = \frac{W_s}{p} \quad (3.4)$$

โดย W_s คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ≈ 1
 r คือ ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ≈ 1
 S_t คือ พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้



รูปที่ 2.29 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน [45]

2.14.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH_3 Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD) [46]

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊ส และตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรด สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10% ในแก๊สฮีเลียม) พื้นที่ใต้กราฟที่แสดงการคายซับจะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการทดลอง เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตามไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น) อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องการ) เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว ในขั้นตอนนี้อาจใช้แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศหรือออกซิเจน หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตร ต่อ นาที) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) จากนั้นจะผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวถูกดูดซับไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ปกติทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อกำจัดตัวถูกดูดซับในส่วนที่มากเกินไป ให้คงเหลือเฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 องศาเซลเซียสต่อ นาที) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน หรือตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวถูกดูดซับ



รูปที่ 2.30 เครื่องวิเคราะห์โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย [47]

2.15 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.15.1 Effect of Sn additive on the CuZnAl-HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas. [48]

M.Cai และคณะ (2015) ได้ทำการศึกษาผลจากการเติม Sn บนตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริด CuZnAl-HZSM-5 สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง โดยทำการทดลองจากการเตรียมตัวเร่งโลหะออกไซด์ (CZA) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่มีอัตราส่วนของ CZA เท่ากับ 60 : 30 : 10 โดยโมล ใช้ pH ในการตกตะกอนเท่ากับ 7 อุณหภูมิเท่ากับ 70 °C และเผาที่อุณหภูมิ 350 °C โหลด Sn ด้วยวิธี Incipient wetness impregnation และปริมาณ Sn ที่เหมาะสมในการโหลดคือ 0.5 wt% เนื่องจากผลที่ได้ พบว่ามี %selectivity สูงสุด และโหลด Sn เพื่อยับยั้ง WGSR จะพบว่า CO₂ ค่อย ๆ ลดลงเมื่อ %Sn เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.15.2 Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction [49]

GAO Wengui, WANG Hua และคณะ (2013) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ hydrogenation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Bifunctional catalyst คือ La-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลลัพธ์ของปริมาณแลนทานัม (La) ที่โหลดลงบน CuO-ZnO-Al₂O₃, เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา La-CZA ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยปริมาณแลนทานัมที่ใช้ คือ 1 wt%-10 wt% เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol synthesis) และผสมกับซีโอไลต์ HZSM-5 เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาการคายน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ใช้อัตราส่วนเท่ากับ 2 : 1 โดยน้ำหนัก และนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าการเพิ่ม La เข้าไปจะยับยั้งการเติบโตของผลึก CuO ซึ่งเห็นได้จากขนาดอนุภาคที่เล็กลง และมีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น, การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET) พบว่าการโหลด La ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จะไม่ช่วยทำให้การกระจายตัวของ Cu บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น, เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (NH₃-TPD) พบว่า La เป็นตัวเพิ่มความเป็นกรดแก่ของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อโหลดมากเกินไปจะเกิดตำแหน่งที่เป็นเบสขึ้นใหม่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก La₂O₃ มีความเป็นเบสเล็กน้อยปริมาณ La ที่โหลดแล้ว ส่งผลต่อความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดแก่ คือ 2 wt% ซึ่งได้ Selectivity DME สูงที่สุด, เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดิวซ์ (H₂-TPR) พบว่า La ยับยั้งการรีดิวซ์ของ CuO ในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการมี Interaction ที่รุนแรงระหว่าง ZnO และ CuO หรือ La₂O₃ และ CuO จากผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า La มี 2 หน้าที่ในกระบวนการรีดิวซ์ของ CuO คือ ส่งเสริมการกระจายตัวของ CuO ส่งผลต่อการรีดิวซ์ และเป็นตัวช่วยเพิ่ม Interaction

2.15.3 Mechanism and catalytic performance for direct dimethyl ether synthesis by CO₂ hydrogenation over CuZnZr/ferrierite hybrid catalyst [50]

Qingtao Sheng และคณะ (2020) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnZr/ferrierite ด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ Co-precipitation, Sol-Gel และ Grinding สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จาก ไดแก่วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เนื่องจากส่งผลต่อขนาดผลึกของ CuO ให้มีขนาดเล็กลง และการกระจายตัวของ Cu ดีขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำกว่าอีกสองวิธี และยังทำให้การส่งผ่านเมทานอลไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด หรือซีโอไลต์ดีอีกด้วย เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด คือ 250 °C พบว่า การเตรียมตัวเร่งด้วยการตกตะกอนร่วมได้ 6% selectivity ของ DME สูงสุด จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่า %selectivity ของ DME ลดลง [47] ปฏิกิริยา CO₂ hydrogenation จากผลการทดลองพบว่าวิธีที่ดีที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.15.4 Direct syngas to DME as a clean fuel : The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 nano catalyst [51]

Reza Khoshbin และ Mohammad Haghghi (2013) ศึกษาการสังเคราะห์ Dimethyl ether (DME) แบบทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-AlO₃ ในอัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมลบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในอัตราส่วน 2 : 1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งต่าง ๆ พบว่า การตกตะกอนร่วม และผสมทางกายภาพให้พื้นที่ผิวสูงสุด (BET) 171.2 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กที่สุดเท่ากับ 10.7 นาโนเมตร และผลจาก XRD และ FTIR แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของ HZSM-5 ไม่ได้รับความเสียหายหลังจากการไหลด้วย CZA และมีการเชื่อมระหว่าง CuO และ ZnO กับ HZSM-5 ซึ่งความเป็นผลึกมีผลอย่างมีนัยสำคัญ การวิเคราะห์ด้วย SEM แสดงให้เห็นถึงพลังงานอัลตราซาวด์ซึ่งช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ CZA บน HZSM-5 เพื่อให้พื้นผิวของ HZSM-5 ถูกเคลือบอย่างสม่ำเสมอ การใช้พลังงานอัลตราซาวด์มีผลอย่างมากต่อการกระจายตัวของตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา CO hydrogenation และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ส่งผลให้การผสมวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และวิธีอัลตราซาวด์ (Ultrasound method) แสดงให้เห็นถึง activity ที่สูงสุด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีความสามารถในการรีดิวซ์สูง แสดงให้เห็นว่า เกิดการรีดักชันได้ง่าย และมี activity สูง ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

2.15.5 Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperature [52]

J.-L. Li and T. Inui (1995) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่ pH และอุณหภูมิต่างๆ กัน จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, IR, BET, TPO และนำมาทำปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ โดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมของ Cu : Zn : Al เป็น 6 : 3 : 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ใช้สารละลายที่ทำหน้าที่ตกตะกอน คือ Na₂CO₃ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ตอน ตอนที่ 1 ทำการทดลองหา pH ที่เหมาะสม ใช้อุณหภูมิในการตกตะกอนร่วม และอุณหภูมิที่ทิ้งไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส โดย pH ที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมคือ 5, 6, 7 และ 8 จากผลการทดลอง พบว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่ pH ≤ 6 เกิดการก่อตัวของ Copper hydroxy nitrate ส่วนตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่ pH = 7 เกิดการก่อตัวของ malachite ซึ่งเมื่อนำมาทำปฏิกิริยา พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก pH = 7 ว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก pH ≤ 6 และ ตอนที่ 2 ทำการทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสม ใช้ pH = 7 โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนร่วม และอุณหภูมิที่ทิ้งไว้ คือ 30, 50, 70 และ 90 องศาเซลเซียส จากผลการทดลอง พบว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่สุด สรุป เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ความว่องไวสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลควรทำที่ pH = 7.0, T = 70°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.15.6 Study of the interaction between component in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas to DME reaction [53]

A. Garcia-Trenco และคณะ (2011) ศึกษา Interaction ระหว่างองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl/HZSM-5 ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งที่แตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ Grinding, Slurry, Physical mixture เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET พบว่า พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งที่เตรียมด้วยวิธี Grinding, Slurry ต่ำกว่าวิธี Physical mixture ซึ่งอาจจะเกิดจากอนุภาคของ CZA ปิดกั้นรูพรุนของซีโอไลต์ สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZ สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง ได้รับผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญ โดยใช้วิธีการเฉพาะสำหรับการเตรียมส่วนผสมเชิงกล ดังนั้น CZA/HZ ที่เตรียมโดยวิธีการบด และวิธีการแบบสารละลายขององค์ประกอบ นำไปสู่การลดลงของปฏิกิริยาระหว่างองค์ประกอบอย่างมีนัยสำคัญ ส่งผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เมื่อเทียบกับตัวเร่งที่เตรียมจากวิธีการผสมทางกายภาพเป็นเม็ด จึงไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยา ในกรณีของตัวเร่งที่เตรียมด้วยวิธีสารละลาย การเชื่อมกันของสารตั้งต้น CZA กับน้ำกระตุ้นให้โครงสร้างเปลี่ยนไป และการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึก CuO ทำให้ความว่องไวลดลง สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญทางเคมีฟิสิกส์ และสมบัติขององค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา CZA เกิดขึ้นสำหรับการเตรียมด้วยวิธีการบด การสัมผัสของซีโอไลต์กับ CZA ระหว่างการบด และการเตรียมสารละลายก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างมีนัยสำคัญ ในคุณสมบัติทางเนื้อสัมผัส และความเป็นกรดของซีโอไลต์ ซึ่งส่งผลเสียต่อความว่องไวในการคายน้ำของเมทานอล และส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่ง CZA/HZ ที่สอดคล้องกันสำหรับปฏิกิริยา syngas-to-DME มีสองแง่ในแง่หนึ่ง การอุดตันบางส่วนของไมโครพอร์ซีโอไลต์โดยอนุภาค CZA และในทางกลับกันการแลกเปลี่ยนโปรตอนซีโอไลต์บางส่วน โดย Cu^{2+} ปัจจัยทั้งสองทำให้ปริมาณของตำแหน่งกรด Bronsted ลดลงอย่างมีนัยสำคัญสำหรับการคายน้ำเมทานอลไปเป็น DME การปรากฏตัวของ Cu^{2+} ที่แยกได้ ซึ่งครอบครองตำแหน่งการแลกเปลี่ยนในซีโอไลต์ HZSM-5 อันเป็นผลมาจากการสัมผัสทางกายภาพระหว่างส่วนประกอบ CZA และซีโอไลต์ เป็นหลักฐานที่ชัดเจนตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริดที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดนั้นเตรียมโดยการผสมอย่างง่ายของส่วนประกอบก่อนอัดเม็ด ซึ่งคุณสมบัติของฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะยังคงอยู่ ด้วยวิธีนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีการใช้งานมาก จะสร้างผลผลิต DME ได้ 58% ใน CZA/HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนโดยมวลสูงถึง 9 : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ทางตรง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ที่มีความเข้มข้นของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ที่ไหลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันบนตัวรองรับ HZSM-5 โดยตัวโลหะว่องไว และตัวรองรับจะผสมกันด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical mixing) ซึ่งจะทำให้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และการวิธีจุ่มชุบแบบเปียก (Wet-Impregnation) แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้ การวิเคราะห์แยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (GC), การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว (BET), การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค (SEM) และการวิเคราะห์ลักษณะผลึก และออสตรูชัน (XRD) โดยมีอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

3.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว (Pyrex)
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (METTLER TOLEDO Toledo รุ่น Me-204)
3. เครื่องปั่นกวน (Stirrer, NITRA รุ่น EURO-STD 01.439439)
4. เครื่องวัด pH (DENVER INSTRUMENT รุ่น UB-10 UltraBasic)
5. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration, MILLIPORE รุ่น WP6122050)
6. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath, MEMERT รุ่น WNB 14)
7. ชุดอุปกรณ์การกรองแบบลดความดัน
8. กระดาษกรองเบอร์ 4 (Whatman)
9. เตาอบ (Oven, MEMERT รุ่น UNB 300)
10. เตาเผา (Furnace, ซวโซติ รุ่น L9/12P)
11. โถดูดความชื้น (Desiccator)
12. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
13. ตะแกรงร่อนขนาดมาตรฐาน (Sieve, MISUMI VONA รุ่น 5-3294-33)
14. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

3.2 สารเคมี และแก๊ส

1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์บริษัท Carlo Erba Reagent S.A.S ประเทศฝรั่งเศส
2. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chemie PVT, Ltd. ประเทศอินเดีย
3. อะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chemie PVT, Ltd. ประเทศอินเดีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่แจ้งให้ทราบถึงสิทธิในการใช้งานเอกสารฉบับนี้ มิใช่ให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดห้องปฏิบัติการบริษัท Fisher scientific. ประเทศอังกฤษ
5. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ความบริสุทธิ์ 99.0 เปอร์เซ็นต์ เกรด ห้องปฏิบัติการ บริษัท Thermo Fisher Scientific ประเทศออสเตรเลีย
6. ซีโอไลต์ HZSM-5 (Zeolite HZSM-5)
7. ททรายแก้ว (Quartz sand) เกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Wako Pure Chemical Industries, Ltd. ประเทศญี่ปุ่น
8. น้ำปราศจากไอออน (Deionization water)
9. ฉนวนใยแก้ว (Glass wool) เกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Chem-Supply Pty, Ltd ประเทศออสเตรเลีย
10. แก๊สไนโตรเจน (N_2) ความบริสุทธิ์ 99.999% บริษัท Praxair (Thailand), Ltd. ประเทศไทย
11. แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์ 5.00 เปอร์เซ็นต์ ในแก๊สไนโตรเจน (N_2) บริษัท Praxair (Thailand), Ltd. ประเทศไทย
12. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) อัตราส่วน $\text{H}_2 : \text{CO}$ เท่ากับ 1:1 โดยโมล บริษัท Thai-Japan Gas Co., Ltd. ประเทศไทย

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องวิเคราะห์เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) Varian รุ่น CP-3800
2. เครื่องวิเคราะห์โครงผลึก และอสัณฐาน (X-ray Diffractometer, XRD) Shimadzu รุ่น XRD-6100
3. เครื่องวิเคราะห์สัณฐานวิทยาระดับจุลภาค (Scanning Electron Microscope, SEM) ZEISS รุ่น EVO MA 10
4. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูน่าว เอ็มเมท เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller, BET)
5. เครื่องตรวจสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD)

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (CZA) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท โดยชั่ง 5.5085 กรัม ละลายในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต โดยชั่ง 3.3913 กรัม ละลายในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน
3. เตรียมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต โดยชั่ง 2.8510 กรัม ละลายในบีกเกอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารขนาด 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออนนั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. นำสารละลายอะลูมิเนียมทั้งหมดที่เตรียมได้มาผสมกันในขวดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 500 มิลลิลิตร
5. จากนั้นเทสารละลายโลหะลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร
6. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต โดยชั่ง 4.4303 กรัม ละลายในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 500 มิลลิลิตร
7. จากนั้นเทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร
8. ตั้งอุปกรณ์ดัง รูปที่ 3.1 นำบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตร ใส่น้ำปราศจากไอออนแล้วต้มในอ่างควบคุมอุณหภูมิ
9. ทำการตกตะกอนร่วมโดยหยดสารละลายโลหะ และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใน กรวยแยกลงในบีกเกอร์พร้อมกันแบบหยดต่อหยด (Drop by drop) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ขณะที่ใบพัดปั่นกวนด้วยความเร็ว 600 รอบต่อนาที และค่า pH ประมาณ 7
10. เมื่อหยดสารละลายโลหะจนหมด ให้หยุดหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และทำการปั่นกวนต่อ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที
11. จากนั้นนำบีกเกอร์มาปิดด้วยฟอยล์อะลูมิเนียม เจาะรูเล็กน้อย ตั้งสารทิ้งไว้ให้ตกตะกอนสมบูรณ์ เป็นเวลา 1 คืน
12. นำตะกอนมากรองด้วยชุดเครื่องกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 3-4 ครั้ง
13. นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
14. หลังจากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที



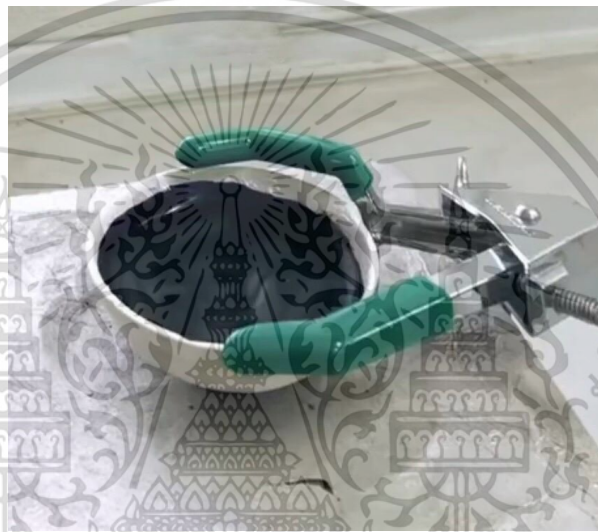
รูปที่ 3.1 การตั้งอุปกรณ์ในขั้นตอนการตกตะกอนร่วม

3.4.2 การเตรียม HZSM-5

นำ HZSM-5 เผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อ
 ไม่ว่านาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 10%, 20% และ 30% โดยมวลต่อปริมาตรบนตัวรองรับซีโอไลต์ HZSM-5

เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 10%, 20% และ 30% โดยชั่ง 3.5, 7 และ 10.5 กรัมตามลำดับ และละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 35 มิลลิลิตร นำซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เผาแล้ว ชั่งน้ำหนักมา 10 กรัม ใส่ลงในชามระเหย จุ่มชุบสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่มีความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวลต่อปริมาตร ลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ HZSM-5 โดยค่อยๆหยดสารละลายลงไปจนหมด หลังจากนั้นไปปั่นกวน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ที่ความเข้มข้นร้อยละ 20 และ 30 โดยมวลต่อปริมาตรก็ทำเช่นเดียวกัน)



รูปที่ 3.2 วิธีการจุ่มชุบแบบเปียก

3.4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/KMnO₄-HZSM-5 อัตราส่วน 2 : 1 โดยน้ำหนัก

1. นำโลหะออกไซด์ CuO-ZnO-Al₂O₃, อัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด โดยใช้ความดัน 250 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่ไว้เป็นเวลาประมาณ 1 นาที
2. นำ KMnO₄-HZSM-5 ที่ผ่านการเผาแล้วอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด โดยใช้ความดัน 250 กิโลกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร ที่ไว้เป็นเวลาประมาณ 1 นาที
3. เมื่อสารทั้ง 2 ถูกอัดเม็ดแล้วให้นำมาบดด้วยโกร่งบดสาร
4. นำสารทั้ง 2 มาร่อนผ่านตะแกรงมาตรฐานที่มีขนาด 500 ไมโครเมตร จากนั้นนำสารทั้ง 2 มาชั่งให้ได้อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

3.4.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

3.4.5.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/ KMnO₄-HZSM-5 ลงใน Reactor จากปฏิกิริยา $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$



1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก CZA ประมาณ 0.3300 กรัม, KMnO_4 -HZSM-5 ประมาณ 0.1700 กรัม และ Quartz Sand ประมาณ 0.5000 กรัม ผสมกัน
2. นำแท่งเหล็กสั้นใส่ลงในรีแอกเตอร์ นำที่คืบหนีบนวนโยแก้ว ขนาดพอประมาณใส่ลงในแอกเตอร์
3. จากนั้นนำแท่งเหล็กสั้นใส่ลงในแอกเตอร์ เพื่อดันฉนวนโยแก้วลงไปจนติดแท่งเหล็กสั้น
4. ทำการหาความสูง และตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำสัญลักษณ์ที่แท่งเหล็กยาวแล้ว นำออกมาขนานข้าง แล้วทำสัญลักษณ์ที่รีแอกเตอร์อีกครั้ง
5. จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพ็คลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
6. ทำซ้ำข้อ 4 อีกครั้ง เพื่อทำการวัดหาความสูง และตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. นำที่คืบหนีบนวนโยแก้วพอประมาณใส่ลงในรีแอกเตอร์อีกครั้ง แต่ไม่ต้องทำการดันฉนวนโยแก้วจนสุด
8. วางประเก็นบนบ่าวาล์ว
9. ประกอบรีแอกเตอร์ พร้อมขันน็อตให้แน่นด้วยประแจ เบอร์ 24 และ 27
10. นำรีแอกเตอร์ประกอบเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ดังรูปที่ 3.3



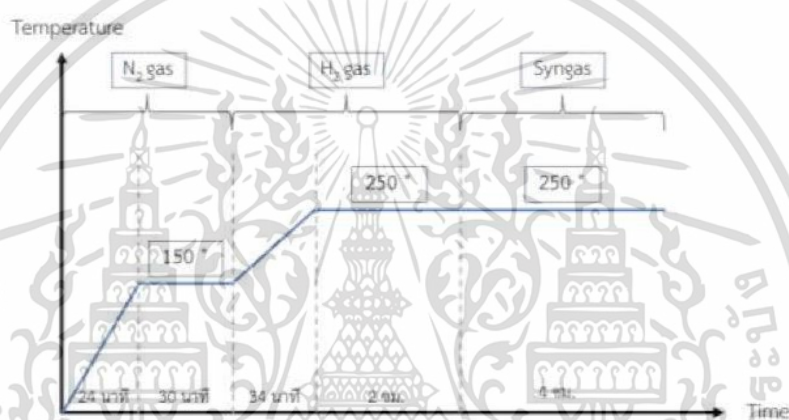
รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

3.4.5.2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สสังเคราะห์ ทำปฏิกิริยาผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/KMnO_4 -HZSM-5 ดังรูป 3.3

1. ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา ต้องเก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์
2. เปิดแก๊สไนโตรเจน (N_2) เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อไล่ความชื้นออกจากปฏิกิริยา
3. เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลาทั้งหมด 24 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิ ถึง 150 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิให้คงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. เมื่อใกล้ครบกำหนดเวลา ให้เปลี่ยนแก๊สที่ป้อนจากแก๊สไนโตรเจน (N_2) ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ (5% H_2) เพื่อเข้าสู่ขั้นตอนของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของ Cu จาก CuO เป็น Cu

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ลดอัตราการให้ความร้อนลงเหลือ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 34 นาที จนกระทั่ง อุณหภูมิถึง 250 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิให้คงที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ตัวเร่ง ปฏิกริยาพร้อมใช้งาน
6. เริ่มทำปฏิกริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) โดยเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ (5% H₂) เป็นแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วน H₂ : CO เป็น 1 : 1 โดยโมล ที่มี อัตรา การไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเริ่มทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ประมาณ 4 ชั่วโมง และควบคุมความดันด้วย Back pressure valve ที่มีความดัน 4 MPa อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
7. จากนั้นเก็บตัวอย่างแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ทุก ๆ 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกริยา

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกริยา

3.5.1 การวิเคราะห์แยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม

Gas Chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับแยกตัวอย่างที่เป็นสารผสมที่ระเหยได้ โดยเปลี่ยนสารผสมให้ปั่นไอที่อุณหภูมิ หนึ่ง ไอที่เกิดขึ้นจะถูกนำเข้าสู่คอลัมน์โดยอาศัยการพาไปของเฟส เคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ carrier gas ตาม flow rate ที่ ต้องการ โดยวิเคราะห์แก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สอาร์กอน ซึ่งตรวจวัดโดย TCD (Thermal Conductivity Detector) ในขณะที่แก๊สไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon gas), แก๊สเมทานอล (Methanol, CH₃OH) และไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether, DME) จะถูกตรวจวัดโดย FID (Flame Ionization Detector) ภายในคอลัมน์บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่ในการแยก เรียกว่า เฟสคงที่ (stationary phase) สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วนๆที่คอลัมน์นี้ ด้วยความแตกต่างของสมบัติทาง เคมี โครงสร้าง น้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด สารที่แยกได้ผ่านออกไปสู่ส่วนตรวจวัด (detector) ทำให้ เกิด สัญญาณไฟฟ้าส่งไปยังระบบประมวลผล (Data system) ซึ่งสามารถคำนวณและรายงานผล ออกมาเป็นโครมาโทแกรม ให้ทราบถึงองค์ประกอบหรือเทียบปริมาณของสารตัวอย่างได้ กล่าวคือ สามารถวิเคราะห์ที่ได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว

Brunauer- Emmett-Teller (BET) ชุดวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวเป็นเครื่องมือศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวอย่าง เพื่อวิเคราะห์หาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (Pore size diameter) พื้นที่ผิวของผงตัวอย่าง (Surface area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) ในแบบต่าง ๆ (Micropore, mesopore and macropore) ค่าการดูดซับหรือคายก๊าซ (Adsorption/Desorption isotherm) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 -Adsorption) เป็นการทำการดูดซับ และการคายซับของไนโตรเจน

3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning Electron Microscope, SEM) ใช้ศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่าง โดยลำอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนผิวของวัตถุ ภาพที่ได้จาก กล้อง SEM เป็นภาพเสมือน 3 มิติที่มีระยะชัดลึกสูง กำลังขยาย 20-800,000 เท่า ทำให้สามารถระบุลักษณะของ พื้นผิวของชิ้นงานได้อย่างชัดเจน มีเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectrometer : EDS) สามารถศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุหรือสารมลทินบนพื้นผิวของวัสดุที่นำมาศึกษาได้ เครื่องนี้สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ Boron (B) ถึง Uranium (U) โดยการวิเคราะห์สามารถ แสดงผลเป็นชนิดและปริมาณของธาตุ รวมถึงสามารถทำ map และ line scan (เฉพาะที่ติดตั้งกับ SEM เท่านั้น) ได้อีกด้วย ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ในการปรับปรุง และพัฒนางานวิจัย งานในกระบวนการผลิต งานวิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุ งานแก้ไขปัญหาอุตสาหกรรม และงานควบคุมคุณภาพของวัสดุได้เป็นอย่างดี

3.5.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐาน

X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่าง ๆ กัน เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ

3.5.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อาศัยเทคนิคการดูดซับ และการคายซับของแก๊สแอมโมเนีย เพื่อเปรียบเทียบความเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบการสังเคราะห์ ไตเมทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA) ที่นำมาดัดแปลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล ในการเตรียมตัวเร่งโลหะออกไซด์ และนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด ที่ดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์โดยการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ด้วยเทคนิคการจุ่มซุบเปียก (Wet-impregnation) แล้วนำไปผสมทางกายภาพ (Physical mixture) ที่ตัวแปรต่างกัน 4 แบบ คือ CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เมื่อนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ดังนี้ การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett (BET) การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัสฐานโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (NH₃-TPD) และทดสอบผลจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถวิเคราะห์ผลดังนี้

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

4.1.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett (BET)

การทดสอบคุณลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเป็นดัง ตารางที่ 4.1 จากการทดลองงานวิจัยของ ลักษิกา กองทอง และคณะ [54] รวมถึงผลการทดลองงานวิจัยของฉันทชัย ปิยะบัณฑิตกุล [55]

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA) [54, 55]

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)
CZA	174.45	0.58	128.10
HZSM-5	376.00	0.27	240.90

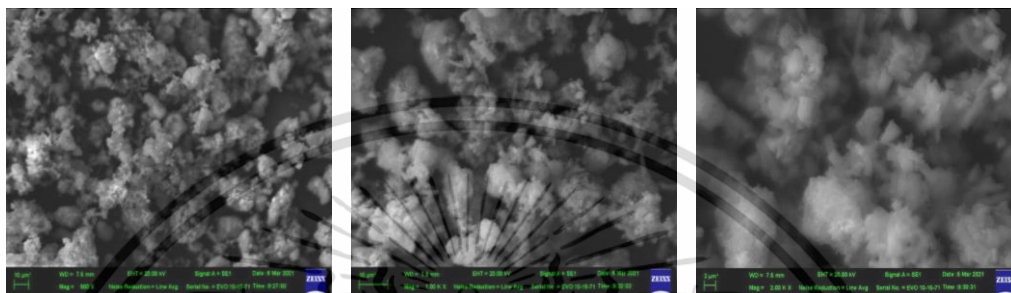
จากตารางที่ 4.1 ผลการทดลองงานวิจัย พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA) มีพื้นที่ผิวอยู่ที่ 174.45 m²/g ปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.58 cm³/g ขนาดรูพรุนอยู่ที่ 128.10 Å และ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (HZSM-5) มีพื้นที่ผิวอยู่ที่ 376.00 m²/g ปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.27 cm³/g ขนาดรูพรุนอยู่ที่ 240.90 Å แสดงให้เห็นว่ารูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA) มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยากรดเอชซี

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ทำให้สามารถเข้าไปกระจายตัวภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยากรด ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

สามารถอธิบายลักษณะพื้นผิว ขนาด และการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้ พบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบโลหะ และลักษณะแตกต่างกันดังนี้



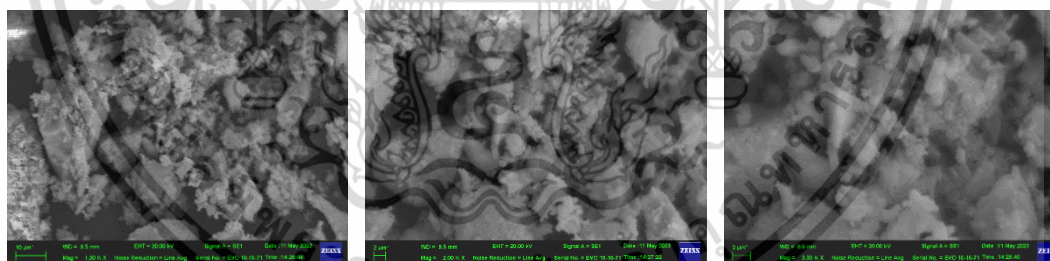
(ก)

(ข)

(ค)

รูปที่ 4.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 (ก) กำลังขยาย 500 เท่า (ข) กำลังขยาย 1000 เท่า (ค) กำลังขยาย 2000 เท่า [54]

จากรูปที่ 4.1 พบว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 มีลักษณะของผลึกที่รวมตัวกันเป็นก้อนผสมอยู่กับ HZSM-5 รูปร่างมีลักษณะเป็นทรงกลม คือ CZA และมีลักษณะเหลี่ยม คือ HZSM-5



(ก)

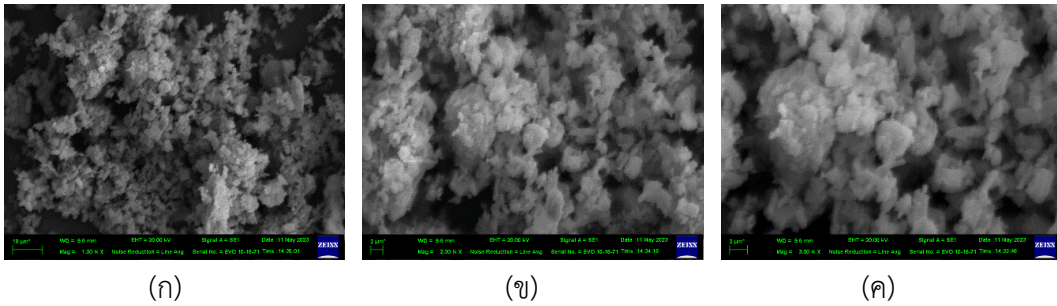
(ข)

(ค)

รูปที่ 4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10% KMnO_4 -HZSM-5 (ก) กำลังขยาย 1000 เท่า (ข) กำลังขยาย 2000 เท่า (ค) กำลังขยาย 3000 เท่า

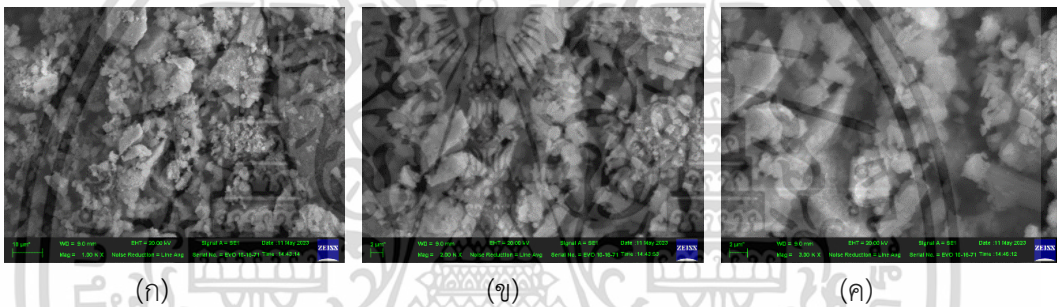
จากรูปที่ 4.2 พบว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10% KMnO_4 -HZSM-5 มีลักษณะของผลึกมีรูปร่างไม่แน่นอน มีหลายขนาด จัดเรียงตัวกันไม่เป็นระเบียบ และรวมตัวกันเป็นก้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20% KMnO_4 -HZSM-5 (ก) กำลังขยาย 1000 เท่า (ข) กำลังขยาย 2000 เท่า (ค) กำลังขยาย 3000 เท่า

จากรูปที่ 4.3 พบว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20% KMnO_4 -HZSM-5 มีลักษณะของผลึกรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน รูปร่างมีลักษณะเป็นทรงกลม คือ CZA และมีลักษณะเหลี่ยม คือ HZSM-5 มีการกระจายตัว และขนาดที่เล็กกว่าเมื่อเทียบกับรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30% KMnO_4 -HZSM-5 (ก) กำลังขยาย 1000 เท่า (ข) กำลังขยาย 2000 เท่า (ค) กำลังขยาย 3000 เท่า

จากรูปที่ 4.4 พบว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10% KMnO_4 -HZSM-5 มีลักษณะของผลึกมีรูปร่างไม่แน่นอน มีหลายขนาด จัดเรียงตัวกันไม่เป็นระเบียบ และเกาะกลุ่มกันหนาแน่น

4.1.3 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคเชิงพลังงาน (EDS)

การตรวจสอบธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการยืนยันอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ พบว่า ในตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนธาตุองค์ประกอบ แสดงดังตารางที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา

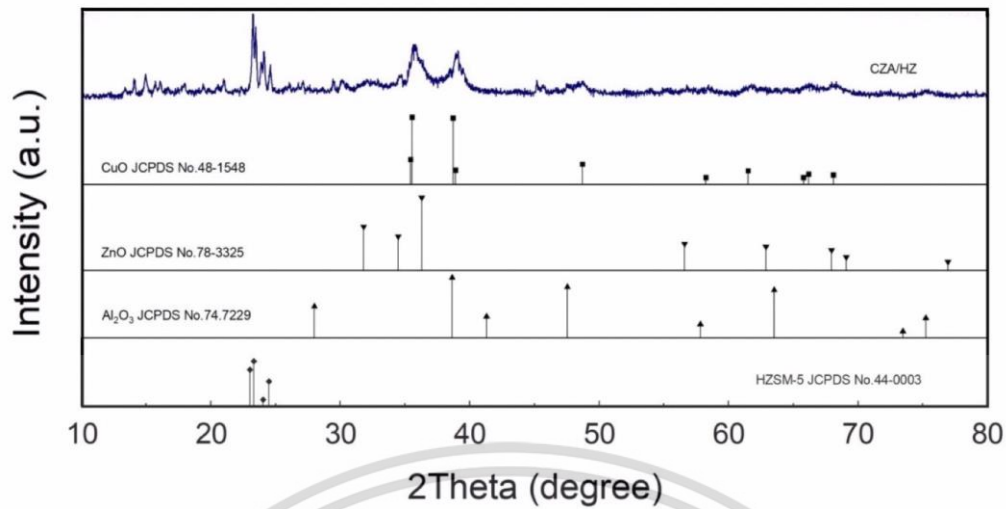
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ธาตุ	น้ำหนักจากการ ทดลอง (wt%)	น้ำหนักทางทฤษฎี (wt%)	
CZA/HZSM-5	Cu	58.23	Cu	47.93
	Zn	28.26		
	Al	1.84		
CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5	Cu	38.68	Zn	24.10
	Zn	18.55		
	Al	1.32		
	K	31.85		
	Mn	0.72		
	O	1.07		
CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5	Cu	37.34	Al	2.65
	Zn	18.52		
	Al	1.08		
	K	35.03		
	Mn	1.40		
	O	1.07		

จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA) มาเปรียบเทียบกับค่าคำนวณอัตราส่วนทางทฤษฎี พบว่า มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีอัตราส่วนใกล้เคียงกับทฤษฎี

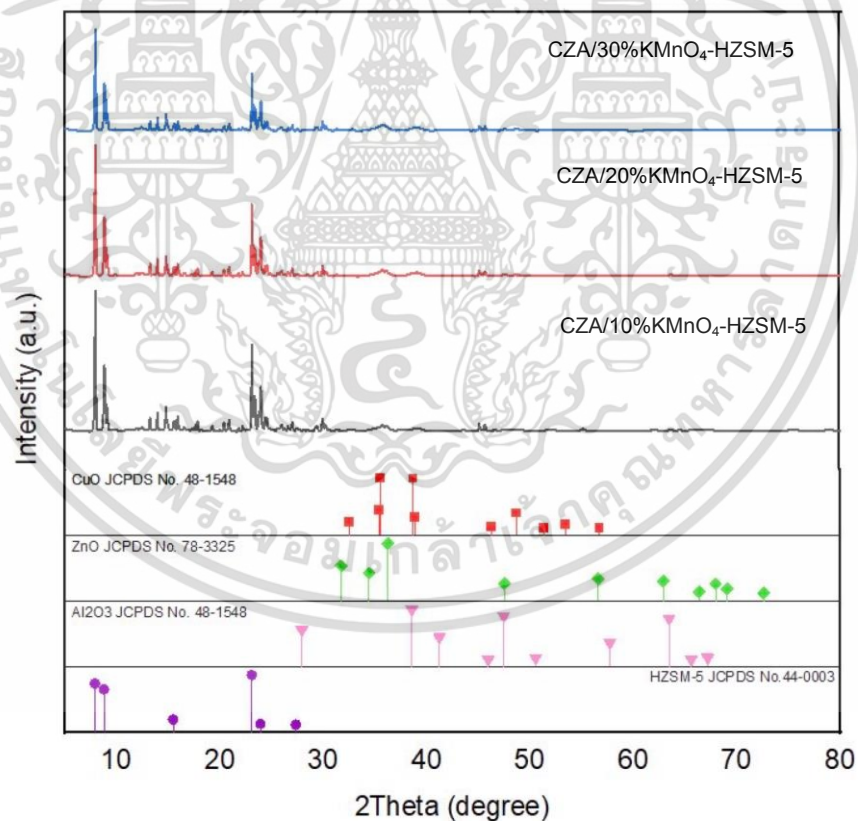
4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสตรูมโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

การตรวจวิเคราะห์รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างข้อมูลที่ได้รับ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ทั้งยังสามารถใช้ในการหาขนาดและความเป็นผลึกจากสมการ Scherr's ได้เช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง CZA/HZSM-5 เทียบกับกราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารมาตรฐาน จากผลการทดลองงานวิจัยของ ลักชิกา กองทอง และคณะ [54]



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 , CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 เทียบกับกราฟแสดงโครงสร้างผลึกของสารมาตรฐาน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 และ 4.6 เมื่อนำตั้งเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ ไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 พบพีคของ CuO ที่มุม 2θ เท่ากับ 32.52° และ 38.90° ในระนาบ (11-1) และ (200) ตามลำดับ พบพีค ZnO ที่มุม 2θ เท่ากับ 30.18° 32.14° และ 35.82° ในระนาบ (100) (200) และ (20-2) ตามลำดับ พบพีค Al_2O_3 ที่มุม 2θ เท่ากับ 39.00° 45.18° และ 61.68° ในระนาบ (104) (006) และ (116) ตามลำดับ และพบพีค HZSM-5 ที่มุม 2θ เท่ากับ 15.37° 23.08° และ 24.05° ในระนาบ (-311) (051) และ (520) ตามลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 พบพีคของ CuO ที่มุม 2θ เท่ากับ 35.60° และ 38.95° ในระนาบ (11-1) และ (200) ตามลำดับ พบพีค ZnO ที่มุม 2θ เท่ากับ 30.17° 36.10° และ 45.59° ในระนาบ (100) (101) และ (102) ตามลำดับ พบพีค Al_2O_3 ที่มุม 2θ เท่ากับ 26.98° 39.08° และ 45.57° ในระนาบ (012) (104) และ (006) ตามลำดับ และพบพีค HZSM-5 ที่มุม 2θ เท่ากับ 7.93° 14.76° และ 23.04° ในระนาบ (-101) (031) และ (051) ตามลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 พบพีคของ CuO ที่มุม 2θ เท่ากับ 35.84° และ 38.91° ในระนาบ (11-1) และ (200) ตามลำดับ พบพีค ZnO ที่มุม 2θ เท่ากับ 30.31° 36.03° และ 45.57° ในระนาบ (100) (101) และ (102) ตามลำดับ พบพีค Al_2O_3 ที่มุม 2θ เท่ากับ 26.95° 39.04° และ 45.59° ในระนาบ (012) (104) และ (006) ตามลำดับ และพบพีค HZSM-5 ที่มุม 2θ เท่ากับ 7.90° 14.73° และ 23.04° ในระนาบ (-101) (031) และ (051) ตามลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 พบพีคของ CuO ที่มุม 2θ เท่ากับ 35.72° และ 39.02° ในระนาบ (11-1) และ (200) ตามลำดับ พบพีค ZnO ที่มุม 2θ เท่ากับ 30.18° 35.86° และ 45.56° ในระนาบ (100) (101) และ (102) ตามลำดับ พบพีค Al_2O_3 ที่มุม 2θ เท่ากับ 26.97° 39.06° และ 45.52° ในระนาบ (012) (104) และ (006) ตามลำดับ และพบพีค HZSM-5 ที่มุม 2θ เท่ากับ 7.91° 14.79° และ 23.07° ในระนาบ (-101) (031) และ (051) ตามลำดับ

เมื่อนำกราฟของสารตัวอย่างมาเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน CuO (JCPDS no. 00-048-1548), ZnO (JCPDS no. 01-078-3325), Al_2O_3 (JCPDS no. 01-074-7229) และ HZSM-5 (JCPDS no. 44-0003) พบว่าพีคของสารตัวอย่าง และสารมาตรฐานส่วนใหญ่มีความใกล้เคียงกัน ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างมีสารข้างต้นเป็นองค์ประกอบจริง และสามารถหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) คอปเปอร์ (Cu⁰) และค่าการกระจายตัว ตามสมการของ Scherrer (Scherr's equation) โดยคำนวณองศาเลี้ยวเบน (2Theta) ของคอปเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 โดยใช้สมการของ Scherrer (Scherr's equation) [56,57]

Catalyst	Particle diameter (nm.)		Dispersion (%)	References
	d (CuO)	d (Cu ⁰)		
CZA/HZSM-5	10.90	8.18	11.74	[54]
CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5	45.60	34.20	2.81	This study
CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5	37.20	27.90	3.44	
CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5	42.00	31.50	3.05	

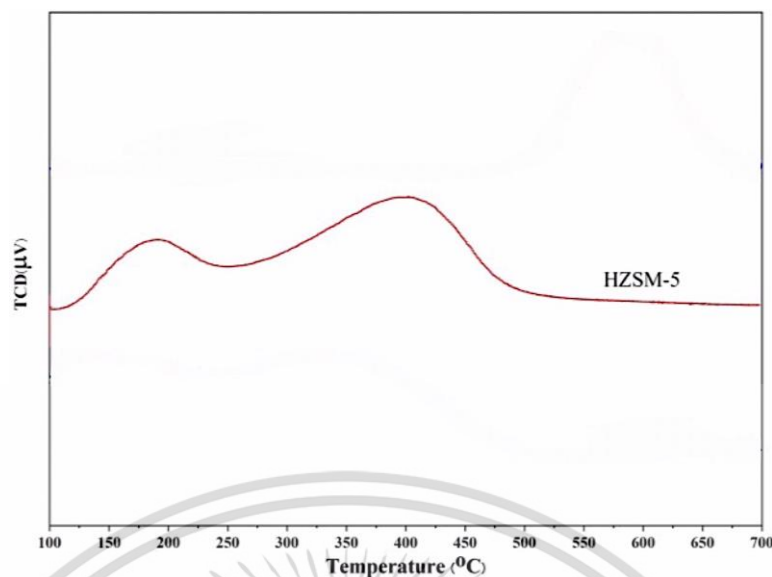
จากตารางที่ 4.3 พบว่า ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวมีขนาดต่างกันต่างกัน เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้โหลดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการโหลดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ขนาดผลึกของคอปเปอร์ใหญ่ขึ้น โดยที่ CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 มีขนาดผลึกเท่ากับ 34.20 นาโนเมตร CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีขนาดผลึก เท่ากับ 27.90 นาโนเมตร และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 มีขนาดผลึก เท่ากับ 31.50 นาโนเมตร เนื่องจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตไปปกคลุมพื้นผิวของคอปเปอร์ ทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น และการกระจายตัวลดลง จากผลของ %CO Conversion จะเห็นได้ว่า CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าสูงสุด สอดคล้องกับขนาดผลึกที่เล็กที่สุด และการกระจายตัวมากที่สุด

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่ยังไม่ได้โหลดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) มีขนาดผลึกเท่ากับ 8.18 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งทั้ง 3 ตัวเร่ง ดังข้างต้น จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 มีขนาดเล็กที่สุด แต่เนื่องจากข้อมูลนี้เป็นข้อมูลของงานวิจัยที่นำมาอ้างอิงเพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาแนวโน้มของขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ และการกระจายตัว เป็นผลทำให้ค่าที่ได้จากการทดลองไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัว ดังข้างต้นได้

4.1.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD)

การตรวจวิเคราะห์ในการวัดปริมาณและความแรงของตำแหน่งเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งส่งผลต่อการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดทำหน้าที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเมทานอล นั่นคือซีไอไลต์ชนิด HZSM-5 แสดงดังรูป 4.7 เป็นผลการทดลองงานวิจัยของ ฉันทชัย ปิยะบัณฑิตกุล [55]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 การคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยากรดเอซซีเอ็ม ไฟว์ (HZSM-5) จากผลการทดลองงานวิจัยของ ฉันทชัย ปิยะบัณฑิตกุล [55]

ตารางที่ 4.4 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคการคายซับของแอมโมเนีย (NH₃-TPD) [55]

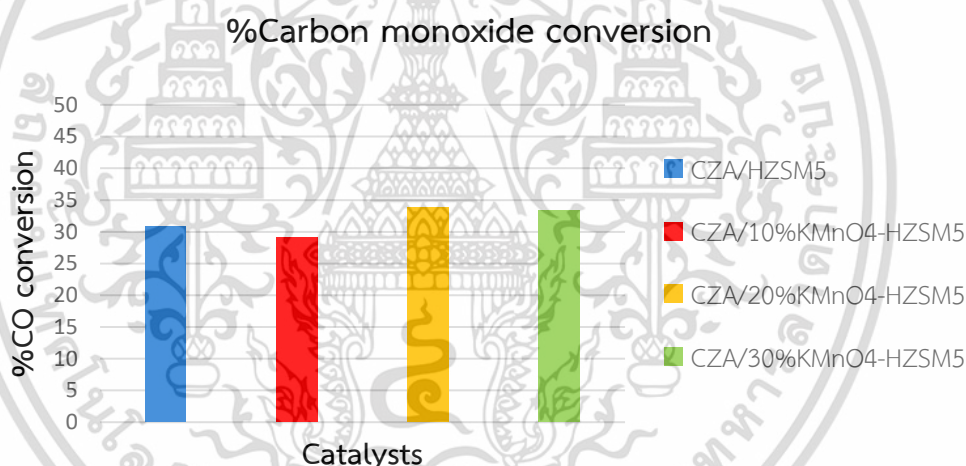
Catalysts	Acidity (mmol NH ₃ /g cat.)			Total
	Weak to moderate	Strong	Weak/Strong	
HZSM-5	0.264	0.831	0.318	1.095

จากรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอ็ม ไฟว์ (HZSM-5) ในการปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเมทานอล (Methanol Dehydration) จากการคายซับของแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิ 100-700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 มีค่าความแรงของกรดต่ำถึงกลางอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 100-450 องศาเซลเซียส มีค่าความเป็นกรดรวม 1.095 mmol NH₃/g cat. มีค่าความแรงกรดต่ำถึงกลาง เท่ากับ 0.264 mmol NH₃/g cat. และค่าความแรงกรดสูง เท่ากับ 0.831 mmol NH₃/g cat. ซึ่งบ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 มีค่าความแรงของกรดบนพื้นที่ผิวสูง ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำและจะเกิดผลิตภัณฑ์รองหรือจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ง่าย ได้แก่ C₁, C₂, C₃, n-C₄, i-C₄, n-C₅ และ i-C₅

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

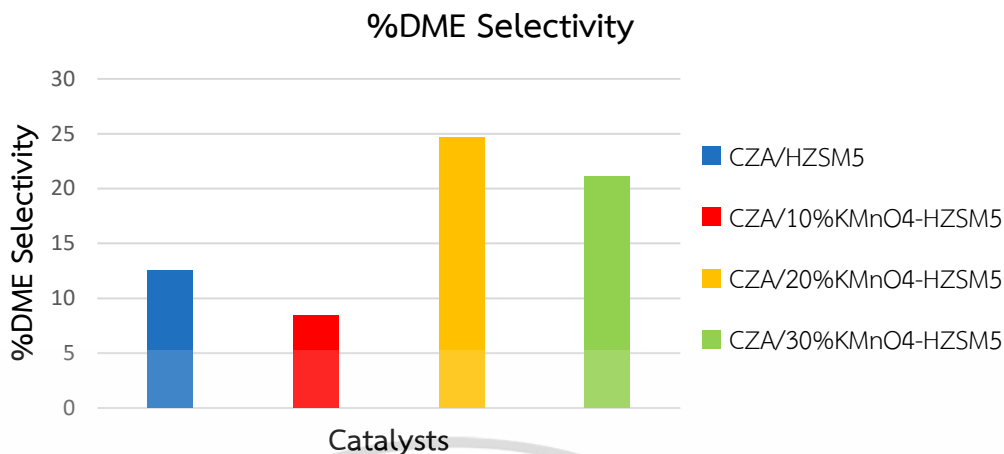
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดอัตราส่วน 2 : 1 โดยน้ำหนัก 0.5 กรัม และ Quartz Sand 0.5 กรัม โดยทำการไล่ความชื้น และแก๊สที่ไม่จำเป็นออกด้วยไนโตรเจน (N₂) อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้อยู่ในสภาพพร้อมใช้งานด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H₂) อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยา คือ แก๊สสังเคราะห์ (Syn gas) อัตราส่วน H₂ : CO เป็น 1 : 1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเก็บแก๊สที่ได้ทุก ๆ 1 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ผลที่ได้จากการศึกษา ได้แก่ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%Hydrocarbon Selectivity) และร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield) โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลที่แตกต่างกันออกไป ดังแสดงในรูปที่ 4.7-4.10



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

จากรูปที่ 4.8 พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าสูงสุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กที่สุด มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา มาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้มากที่สุด และได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ โดยมีค่าเท่ากับ 33.80% รองลงมาเป็น CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 33.70% CZA/HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 30.80% และ CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 29.14% ค่าที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยในการทำปฏิกิริยารวม 4 ชั่วโมง

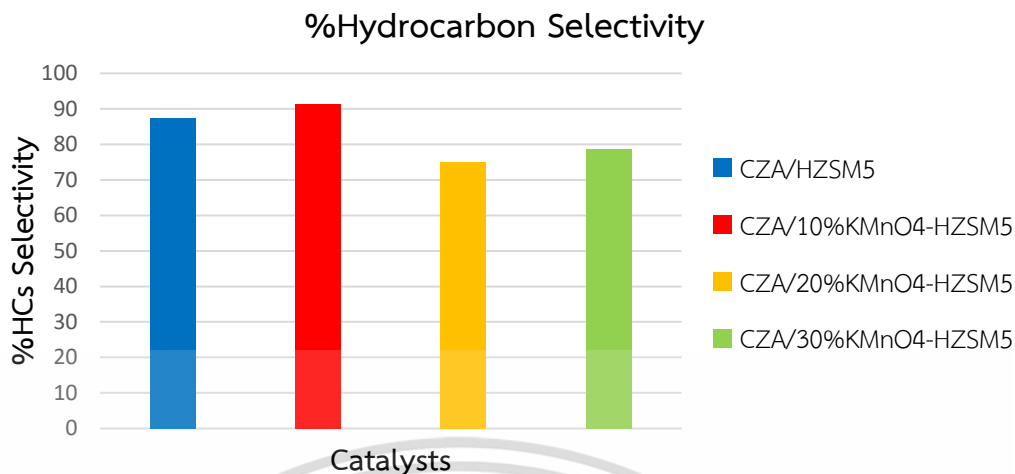


รูปที่ 4.9 กราฟแสดงร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

จากรูปที่ 4.9 พบว่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าสูงสุด เท่ากับ 24.67% รองลงมา เป็น CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 21.08% จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาได้ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน เนื่องจาก HZSM-5 มีพื้นที่ผิว มีความเป็นรูพรุนในการดูดซับเมทานอล และมีการโหลดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ลงไป ช่วยลดความเป็นกรดของ HZSM-5 ทำให้ขจัดน้ำออกจากเมทานอลได้ดีขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรด สามารถเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของ ตัวเร่งปฏิกิริยากรดบางส่วน ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี

นอกจากนี้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 และ CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเท่ากับ 12.58% และ 8.42% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 สาเหตุเกิดจาก HZSM-5 มีความเป็นกรดที่สูงจะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไฮโดรคาร์บอน อาจทำให้เกิด coke ไปปกคลุมพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออุดตันบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ที่โหลดลงไปทำหน้าที่ลดความเป็นกรดของ HZSM-5 ซึ่งมีปริมาณน้อย และยังไม่เพียงพอ ทำให้ความจำเพาะในการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์จึงลดลง ค่าที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยในการทำปฏิกิริยารวม 4 ชั่วโมง

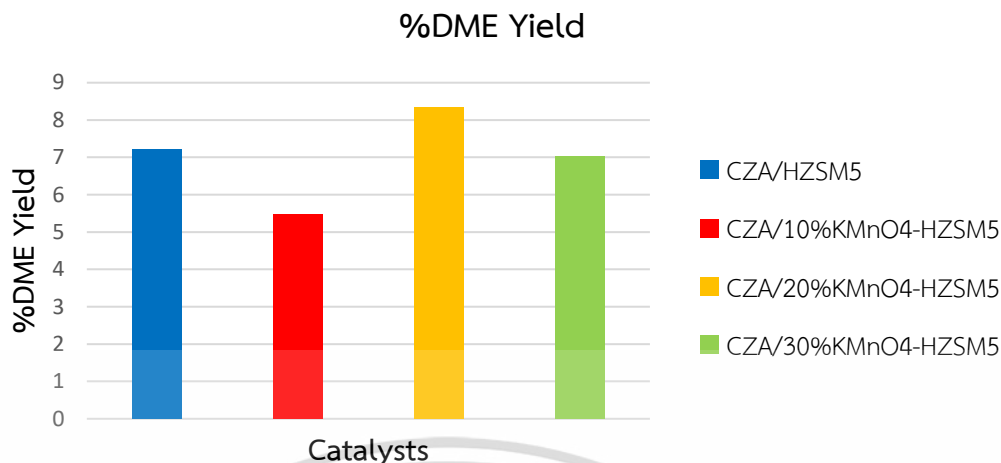
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%Hydrocarbon Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 , CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

จากรูปที่ 4.10 พบว่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%Hydrocarbon Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 และ CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าสูง คือ 87.4% และ 91.42% ตามลำดับ สาเหตุอาจเกิดจาก ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูง ทำให้เกิดกระบวนการแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) เมื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ จะสามารถแตกตัวต่อได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนลดลง เช่น C₁ และ C₂ หรือเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รองที่เราไม่ต้องการมากขึ้น และจากการใช้ความเข้มข้นของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ที่ไหลลดลงไปในปริมาณสูง ๆ ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำออกจากเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ดี ส่งผลให้เลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่ามากขึ้น จึงเป็นผลให้การเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนมีค่าลดลง หรือผลิตภัณฑ์รองน้อยลง นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 75.11% และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 78.77% ค่าที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยในการทำปฏิกิริยารวม 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

จากรูปที่ 4.11 พบว่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 สูงสุดมีค่าเท่ากับ 8.34% เป็นตัวที่ให้ผลดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ รองลงมาเป็น CZA/HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 7.21% และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 7.04% และ CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 2.63% ค่าที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยในการทำปฏิกิริยารวม 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงค่าเฉลี่ยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ค่าเฉลี่ยร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield) และค่าเฉลี่ยร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิด (%Selectivity) เป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME), ไฮโดรคาร์บอน (MeOH และ HCs), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)

Catalysts	%CO Conversion	%DME Yield	%Selectivity			
			DME	MeOH	HCs	CO ₂
CZA/HZSM-5	30.80	7.21	12.58	0	87.41	0.06
CZA/10%KMnO ₄ -HZSM-5	29.14	2.63	7.07	0	92.69	0.25
CZA/20%KMnO ₄ -HZSM-5	33.80	8.34	24.67	0.14	75.11	0.08
CZA/30%KMnO ₄ -HZSM-5	33.37	7.04	21.08	0.08	78.77	0.08

Reaction condition : Temperature = 250 °C, P = 40 bars, H₂ : CO = 1 : 1, W/F = 10.20 g.h.mol⁻¹ and reaction time = 4 Hrs.

จากการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (CZA) ที่ถูกดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีคอปเปอร์ (Cu) เป็นโลหะว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active metal site) ทำหน้าที่ดูดซับสารตั้งต้น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นตัวรองรับ (Supporter) ทำหน้าที่ช่วยในการกระจายตัวของโลหะว่องไว อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) เป็นตัวส่งเสริม (Promoter) ทำหน้าที่เพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยากรด (HZSM-5) ทำหน้าที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเมทานอล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ผสมกันด้วยวิธีการผสมทางกายภาพในอัตราส่วน CZA : HZSM-5 เป็น 2 : 1 โดยน้ำหนัก จากตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีความเหมาะสมต่อการนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดีที่สุด เมื่อโหลดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ความเข้มข้น 20% ที่ช่วยในลดความเป็นกรดของ HZSM-5 ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำออกเมทานอลได้ดี (Methanol dehydration) ซึ่งเห็นได้จากขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่เล็ก กระจายตัวได้ดี มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก ทั้งนี้ยังมีค่าร้อยละความจำเพาะเจาะจงต่อการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ ไฮโดรคาร์บอน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และค่าเฉลี่ยร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ดีที่สุด จึงเกิดผลิตภัณฑ์ได้มากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) ที่ถูกดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ลงไปในปริมาณที่แตกต่างกัน คือ 10%, 20% และ 30% w/v KMnO₄ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเมทานอล โดยการผสมทางกายภาพในอัตราส่วน CZA : HZSM-5 เป็น 2 : 1 โดยน้ำหนัก และใช้สารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์ (H₂ : CO) อัตราส่วน 1 : 1 โดยโมล สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ ได้แก่ CZA/HZSM-5, CZA/10%KMnO₄-HZSM-5, CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีจุ่มชุบแบบเปียก (Wet-impregnation) และวิธีการผสมแบบกายภาพ (Physical mixing) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ ไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller surface area (BET) เพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ CZA มีพื้นที่ผิวอยู่ที่ 174.45 m²/g ปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.58 cm³/g ขนาดรูพรุนอยู่ที่ 128.10 Å และตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 มีพื้นที่ผิวอยู่ที่ 376.00 m²/g ปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.27 cm³/g ขนาดรูพรุนอยู่ที่ 240.90 Å เมื่อวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และตรวจสอบธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) พบว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด และที่ดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต มีลักษณะผลึกที่แตกต่างกันหลายขนาด มีขนาดเล็กบางส่วน มีการรวมตัวกันเป็นก้อนบางส่วน รูปร่างไม่แน่นอน มีความกระจัดกระจาย และอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบที่ค่อนข้างใกล้เคียงกับน้ำหนักทางทฤษฎี เมื่อวิเคราะห์ลักษณะความเป็นผลึกและอัสัณฐานด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) พบว่า พีค CuO, ZnO และ Al₂O₃ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ ปรากฏที่มุม 2θ ใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน สามารถยืนยันได้ว่า สารตัวอย่างมีสารข้างต้นเป็นองค์ประกอบจริง และจากการคำนวณหาขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ โดยใช้สมการของ Scherrer's พบว่า ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 10.90 nm CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 34.20 nm CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 27.90 nm และ CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 มีค่าเท่ากับ 31.50 nm และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) โดยผลที่ได้จากการศึกษา ได้แก่ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%Hydrocarbon Selectivity) ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้ในการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Carbon dioxide Selectivity) และร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield)

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดในแง่ของขนาดผลึกเล็กที่สุด ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด 33.40% และ 8.34% ตามลำดับ ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เหมาะสมที่สุดในการดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยากรดเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ คือ 20% w/v ช่วยในการขจัดน้ำออกจากเมทานอลได้ดี จึงได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

5.2 ข้อเสนอแนะ

โครงการพิเศษการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์โดยตรงเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ถูกดัดแปลงด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) ในปริมาณที่แตกต่างกัน มีข้อเสนอแนะในงานวิจัยดังนี้

1. ศึกษาผลของอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ (H₂ : CO) ที่แตกต่างกันที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
2. ศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังผสมทางกายภาพ ทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH₃-TPD) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-TPD)
3. ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 โดยเปลี่ยนเบสในการไหลจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) เป็นเบสตัวอื่น เช่น CaO, MgO เป็นต้น เพื่อดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยา และเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
4. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่น เช่น วิธีการแบบเอ็บซุ่มแบบพอดี้ (Incipient wetness impregnation) แทนการเตรียมด้วยวิธีจุ่มซุบแบบเปียก เพื่อให้ได้องค์ประกอบของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น
5. ศึกษาหาชนิดและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวิเคราะห์ X-ray Fluorescence (XRF) เนื่องจากมีความน่าเชื่อถือกว่า SEM-EDS ที่บอกได้แค่ลักษณะทางกายภาพ ไม่สามารถบอกปริมาณของธาตุองค์ประกอบได้แม่นยำ
6. ศึกษาหาขนาดพื้นที่ผิวปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งก่อนและหลังผสมทางกายภาพ โดยการวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BET)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] สมาคมพัฒนาคุณภาพสิ่งแวดล้อม. 2559. **ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับพลังงาน**. [Online]. Available : <http://adeq.or.th/พลังงาน>.
- [2] Energy Vision. 2556. **พลังงานชีวมวล**. [Online]. Available : <http://www.energyvision.co.th/14424507/พลังงานชีวมวล>.
- [3] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. 2551. **เทคโนโลยี GTL เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาด (Gas-to-Liquid Technology)**. [Online]. Available : <https://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/p95-104.pdf>.
- [4] PowerplantkMUTNB. 2557. **Dimethyl ether (DME)**. [Online]. Available: <http://powerplantkmutnb.blogspot.com/2014/02/dimethyl-ether-dme.html>.
- [5] สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2560. **ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์(Dimethyl Ether)**. [Online]. Available : https://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf.
- [6] Z.Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour. 2014. “Dimethyl Ether : A review of technologies and production challenges”. *Chemicals Engineering and Processing*. (82) : 150-172.
- [7] เอกพงษ์ คงเจริญ. 2559. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ ซิงออกไซด์อะลูมิเนียมฟอสเฟต”. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน, ลาดกระบัง.
- [8] Toyo Engineering Corporation. 2015. **Dimethyl ether (DME)**. [Online]. Available: <https://www.toyo-eng.com/jp/en/solution/dme/>.
- [9] วิลาสินี วิสัยจร. 2559. “ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนเซอร์เนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน”. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- [10] ดร. กำชัย ปุยธิติกุล. 2005. **Multiphase Reactor Technology**. [Online]. Available : <https://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/P141-146.pdf>.
- [11] G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripour. 2007. “Effect of the Hybrid Catalyst Preparation Method upon Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas”. *Catalysis Communications*. (8) : 598-606.
- [12] เอกพงษ์ คงเจริญ. 2559. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ ซิงออกไซด์อะลูมิเนียมฟอสเฟต”. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน, ลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับครูผู้ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] โชติมา รัตนศักดิ์ปรากฏ. 2559. “การสังเคราะห์ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วมผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์”. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีอินทรีย์ , สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [14] จิตวัต ศิวาวัช. 2557. “ผลของปริมาณ อัตราส่วน และลำดับการจุ่มซัพของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะร่วม (ทองแดง สังกะสี และ อะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไทเทเนียมสำหรับการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์”. วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [15] สิริรัตน์ อยู่เวียงไชย. 2553. “ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ”. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [16] Thai-GreenEnergy. . 2008. **เทคโนโลยีระบบ Gasification**. [Online] Available : http://www.thaigreenenergy.com/index.php?option=com_content&view=article&id=33&Itemid=30&lang=th.
- [17] Thpanorama. (ม.ป.ป.). **คอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO₃)₂)**. [Online]. Available : <https://th.thpanorama.com/articles/qumica/nitrato-de-cobre-cuno3-estructura-propiedades-usos.html>.
- [18] Merckgroup.com. 2017. **เอกสารข้อมูลความปลอดภัย**. [Online]. Available : https://www.merckmillipore.com/de_DE/CHF.
- [19] Pubchem. 2005. **Zinc nitrate**. [Online]. Available : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24518>.
- [20] IndiaMART.com. 2020. **Zinc Nitrate**. [Online]. Available : <https://www.indiamart.com/proddetail/zinc-nitrate-22865062233.html>.
- [21] Merckgroup.com. 2017. **เอกสารข้อมูลความปลอดภัย**. [Online]. Available : https://www.merckmillipore.com/ko_KR/KRW.
- [22] Pubchem. 2005. **Aluminium nitrate**. [Online]. Available : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26053>.
- [23] IndiaMART.com. 2010. **Aluminium Nitrate**. [Online]. Available : <https://www.indiamart.com/proddetail/aluminium-nitrate-11894668512.html>
- [24] LOBA CHEMIE. 2016. **ALUMINIUM NITRATE (NONAHYDRATE)**. [Online]. Available : <https://www.lobachemie.com/lab-chemical-msds/MSDS-ALUMINIUM-NITRATE-NONAHYDRATE-CASNO-7784-27-00927-TH.aspx>.
- [25] Pubchem. 2005. **Cupric oxide**. [Online]. Available : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14829>.
- [26] บางกอกเคมีคอลซัพพลาย. 2012. **คอปเปอร์ออกไซด์**. [Online]. Available : <https://www.nagasupplier.com/bangkokchemicals/p-137319>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นองัดหนำไปเซประโยชนดานการคา
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุดแปลงเนื้อหาและตองอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [27] Vessel Chemical. (ม.ป.ป.). **ซิงค์ออกไซด์**. [Online]. Available : <http://vessel-chemical.com/ซิงค์ออกไซด์-อาร์เอ/>.
- [28] Alibaba.com. 1999. **สังกะสีออกไซด์**. [Online]. Available : <https://thai.alibaba.com/product-detail/zinc-oxide-99-min-zno-zinc-oxide-powder-60420191878.html>.
- [29] Pestell NUTRITION. (ม.ป.ป.). **Zinc Oxide**. [Online]. Available : <https://pestell.com/product/zinc-oxide-78-percent/>
- [30] Pubchem. 2006. **Aluminum oxide**. [Online]. Available : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9989226>.
- [31] ศูนย์บริการร่วม (Service Link). 2013. **ต่างทับทิม Potassium permanganate**. [Online]. Available : https://mcs.mhesi.go.th/eServiceslinks/index.php?option=com_content&view=article&id=139:potassium-permanganate&catid=30&Itemid=175.
- [32] Hersign marketing. (ม.ป.ป.). **ควอตซ์ (Quartz)**. [Online]. Available : [https://www.hersignmarketing-th.com/ควอตซ์_Und_\(Quartz\)/5fe8b1b7d34a7800128f09fa](https://www.hersignmarketing-th.com/ควอตซ์_Und_(Quartz)/5fe8b1b7d34a7800128f09fa).
- [33] Mitrearth. 2021. **ควอตซ์ หลาก สี**. [Online]. Available : <http://www.mitrearth.org/2-5-colorful-quartz/>.
- [34] MeeMARKET.com. (ม.ม.ป.). **ทรายแก้ว**. [Online]. Available : <http://www.meemarket.com/19371>.
- [35] จุฬารัตน์ อูบชาย และนาคยา วัฒนพจน์. (ม.ป.ป.). **การสังเคราะห์ซีโอไลต์**. [Online]. Available : <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-SYNTHESIS-ZEOLITE.pdf>.
- [36] ศิรินุช ลอยหา. 2556. “ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์.” วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 41(1) : 56-66.
- [37] วิริทธิ์ชัญ สือออก. (ม.ป.ป.). **ซีโอไลต์ แร่สารพัดประโยชน์**. [Online]. Available : <https://dspace.bru.ac.th/xmlui/bitstream/handle/123456789/5685/ซีโอไลต์%20%20แร่สารพัดประโยชน์.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [38] ภาวิณี ตาลเถื่อน. 2556. “การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนในก๊าซผสมสังเคราะห์ด้วยซีโอไลต์มาตรฐานชนิด 4A”. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [39] Cejka, Avelino Corma and Stacey Zones. 2011. “Zeolites and Catalysis”. Synthesis, Reactions and Applications. Angewandte Chemie International.
- [40] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน)กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (ม.ป.ป). **X-Ray Diffractometer (XRD)**. [Online] Available : <https://www.slri.or.th/bdd/th/22-บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์/71-x-ray-diffractometer-xrd.html>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [41] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน)กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (ม.ป.ป). **Scanning Electron Microscope (SEM)**. [Online] Available : <https://www.slri.or.th/bdd/th/22-บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์/73-scanning-electron-microscope-sem.html>.
- [42] นายต้นกล้า อินสว่างและคณะ. 2558. **เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี**. [Online]. Available : <https://mdresearch.kku.ac.th/files/news/filesnews/IEgrflgJ5tKqdsU.pdf>.
- [43] scilution. (ม.ป.ป). **เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Gas Chromatography**. [Online]. Available : <https://www.scilution.co.th/product/gas-chromatography/>.
- [44] Central Lab Science TU. 2558. **เครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer)**. [Online]. Available : <https://sites.google.com/site/csicscitu/instrument/kheruxngwikheraahkhunlaksnaphunthiphiwsurfaceareaanalyzer/adsorption-isotherm>.
- [45] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. 2555. “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ.” วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. 60(189) : 22-24.
- [46] อาทิตย์ อัสวสุชี. 2557. “การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ (Characterization of Catalyst by Temperature-Programmed Technique).” วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 42(1) : 38-52.
- [47] Dinesh Gautam. (n.d.). **Autochem Model 2920**. [Online]. Available : <https://www.indiamart.com/proddetail/autochem-model-2920-catalyst-characterization-automated-tpd-tp-r-tpo-analyzer-2328166530.html>.
- [48] M. Cai V. Subramanian V.V. Sushkevich V.V. Ordonsky A.Y. Khodakov. 2015. "Effect of Sn additive on the CuZnAl-HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas." *Applied Catalysis A: General*. 502(2015) : 370-379.
- [49] GAO Wengui, WANG Hua, WANG Yuhao, GUO Wei, JA Miaoyao. 2013. "Dimethylether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-AL₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts," *Journal of rare earths*. 31(5) : 470-476.
- [50] Qingtao Sheng, Run-Ping Ye, Weibo Gong, Xiufeng Shi, Bang Xu, Morris Argyle, Hertanto Adidharma, Maohong Fan. 2020. "Mechanism and catalytic performance for direct dimethyl ether synthesis by CO₂ hydrogenation over CuZnZr/ferrieritehybridcatalyst." *Journal of Environmental sciences*. 92 (2020) : 106-117.
- [51] Reza Khoshbin, Mohammad Haghighi. 2013. “Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO– Al₂O₃/HZSM-5 Nanocatalyst.” *Chemical Engineering Research and Design*. 91 : 1111-1122.

- [52] J.-L. Li, T.Inui. 1995. "Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper / zinc / aluminium oxides, precipitated at different pHs and temperatures." *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) : 105- 117.
- [53] A. Garcia-Trenco และคณะ. 2011. "Study of the interaction between component in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas to DME reaction." *Catalysis Today*. 179(1) : 43-51
- [54] ลักชิกา กองทอง และคณะ. 2563. "การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ถูกดัดแปลงด้วยแลนทานัม" วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม , สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [55] ณันชภัคย์ ปิยะบัณฑิตกุล. 2563. "ผลของอะลูมิเนียมที่มีต่อขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์" วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [56] S.L. Sun, N.Tsubaki and K. Fujimoto, *Apply catalysts. A* 202 (2000) 121.
- [57] Dongyan Xu, Wenzhao Li Hongmin Duan, Qingjie Ge, and Hengyong Xu, "Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalysts promoted with Pt Pd and Ru.", *Catalysis Letters* (2005), 3-1, 102.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

1. มวลโมเลกุลของสารต่าง ๆ

มวลโมเลกุลของ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	241.60	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	297.48	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	375.13	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ CuO	เท่ากับ	79.54	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ ZnO	เท่ากับ	81.39	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ Al_2O_3	เท่ากับ	101.96	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	เท่ากับ	262.89	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ Na_2CO_3	เท่ากับ	105.99	กรัมต่อโมล

2. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

2.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังนี้



2.2 ขั้นตอนการคำนวณมีดังนี้

2.2.1 ต้องการ CuO 6 กรัม

$$\begin{aligned} \text{mol CuO} &= \frac{\text{g CuO}}{\text{Mw CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3} \\ &= \frac{6 \text{ g}}{262.89 \text{ g/mol}} \\ \text{mol CuO} &= 0.0228 \text{ mol} \end{aligned}$$

คำนวณหามวลของ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้

$$\begin{aligned} \text{mol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \text{mol CuO} \\ \text{g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \text{mol CuO} \times \text{Mw Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.0228 \text{ mol} \times 241.60 \text{ g/mol} \\ \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= 5.5085 \text{ g} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 ต้องการ ZnO 3 กรัม

$$\begin{aligned} \text{mol ZnO} &= \frac{\text{g ZnO}}{\text{Mw CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3} \\ &= \frac{3 \text{ g}}{262.89 \text{ g/mol}} \\ \text{mol ZnO} &= 0.0114 \text{ mol} \end{aligned}$$

คำนวณหามวลของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้

$$\begin{aligned} \text{mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol CuO} \\ \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol CuO} \times \text{Mw Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.0114 \text{ mol} \times 297.48 \text{ g/mol} \\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 3.3913 \text{ g} \end{aligned}$$

2.2.3 ต้องการ Al_2O_3 1 กรัม

$$\begin{aligned} \text{mol Al}_2\text{O}_3 &= \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{Mw CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3} \\ &= \frac{1 \text{ g}}{262.89 \text{ g/mol}} \\ \text{mol Al}_2\text{O}_3 &= 0.0038 \text{ mol} \times 2 \\ &= 0.0076 \text{ mol} \end{aligned}$$

คำนวณหามวลของ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้

$$\begin{aligned} \text{mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= \text{mol Al}_2\text{O}_3 \\ \text{g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= \text{mol Al}_2\text{O}_3 \times \text{Mw Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.0076 \text{ mol} \times 375.13 \text{ g/mol} \\ \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 2.8510 \text{ g} \end{aligned}$$

2.2.4 คำนวณหามวลของ Na_2O_3 ที่ใช้

$$\begin{aligned} \text{mol Na}_2\text{O}_3 &= \text{mol CuO} + \text{mol ZnO} + \text{mol Al}_2\text{O}_3 \\ &= 0.0228 \text{ mol} + 0.0114 \text{ mol} + 0.0076 \text{ mol} \\ &= 0.0418 \text{ mol} \\ \text{g Na}_2\text{O}_3 &= \text{mol Na}_2\text{O}_3 \times \text{Mw Na}_2\text{O}_3 \\ &= 0.0418 \text{ mol} \times 105.98 \text{ g/mol} \\ &= 4.4297 \text{ g} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ บนตัวรองรับ HZSM-5

3.1 อัตราส่วนโดยมวลของ CuO-ZnO-Al₂O₃ : HZSM-5 เท่ากับ 2 : 1 โมล

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ ที่เตรียมได้มีมวลเท่ากับ 10 กรัม

3.3 ดังนั้นต้องชั่ง HZSM-5 มา $10 \times 0.5 = 5$ กรัม

4. การคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

การคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จากสมการของ Scherrer (Scherrer's equation) โดยใช้โปรแกรม X'pert HighScore Plus ได้ผลดังนี้

ตัวอย่าง การคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5

ตารางที่ ก.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของคอปเปอร์ออกไซด์

No.	2Thobs (°)	Sin2(Th)	d-spacing (Å)	FWHM (°2Th)
1	36.036	0.0957	2.4924	0.315
2	39.219	0.1126	2.2971	0.827
3	45.019	0.1466	2.0137	0.098

จากสมการ

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ (1.54 Å)
 θ คือ มุมการเลี้ยวเบน
 β คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของพีค (FWHM)

ตารางที่ ก.2 แสดงรูปแบบการคำนวณผ่านโปรแกรม X'pert HighScore Plus

No.	B. obs. [°2Th]	B. size [°2Th]	B. strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst. Size (Å)	Latt. Strain [%]
1	0.315	0.008	0.307	36.036	272	0.422
2	0.827	0.008	0.819	39.219	103	1.013
3	0.098	0.008	0.090	45.019	955	0.103

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าการใด ๆ ก็ตาม โดยที่ผู้เขียนหรือผู้จัดทำเอกสารฉบับนี้จะไม่รับผิดชอบต่อความเสียหายหรือการฟ้องร้องใดๆ ที่เกิดขึ้น

$$\text{ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค CuO (d)} = \frac{272+103+955}{3} = 443.33 \text{ \AA} = 44.33 \text{ nm}$$

5. การคำนวณหาขนาดผลึกและการกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu⁰)

ตัวอย่าง การคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ (Cu⁰) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5

จากสมการ

$$\begin{aligned} d(\text{Cu}^0) &= 0.75 \times d(\text{CuO}) \\ &= 0.75 \times 44.3 \\ &= 33.25 \text{ nm} \end{aligned}$$

จากสมการ

$$\begin{aligned} D &= \frac{96}{d} \\ \text{เมื่อ } D &= \%, d = \text{nm} \\ &= \frac{96}{33.25} \\ &= 2.89 \% \end{aligned}$$

ขนาดผลึกของคอปเปอร์ (Cu⁰) = 33.25 nm

ค่าการกระจายตัวของคอปเปอร์ (%Dispersion) = 2.89 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข
ผลการทดลองในการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวปริมาตรและขนาดรูพรุนด้วยวิธี BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA)

ตารางที่ ข.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

P/P_0	Volume (cm ³ /g) STP	$1/(W((P_0/P)^{-1}))$
0.054772	30.8070	1.505
0.081914	33.0052	2.163
0.10718	35.0731	2.739
0.13115	37.6987	3.204
0.15635	40.0661	3.701
0.18179	42.2213	4.211
0.20673	44.3299	4.704
0.23139	47.2134	5.102
0.25714	49.4496	5.601
0.28051	52.9642	5.890
0.30745	54.5252	6.514

Area = 174.5 m²/g

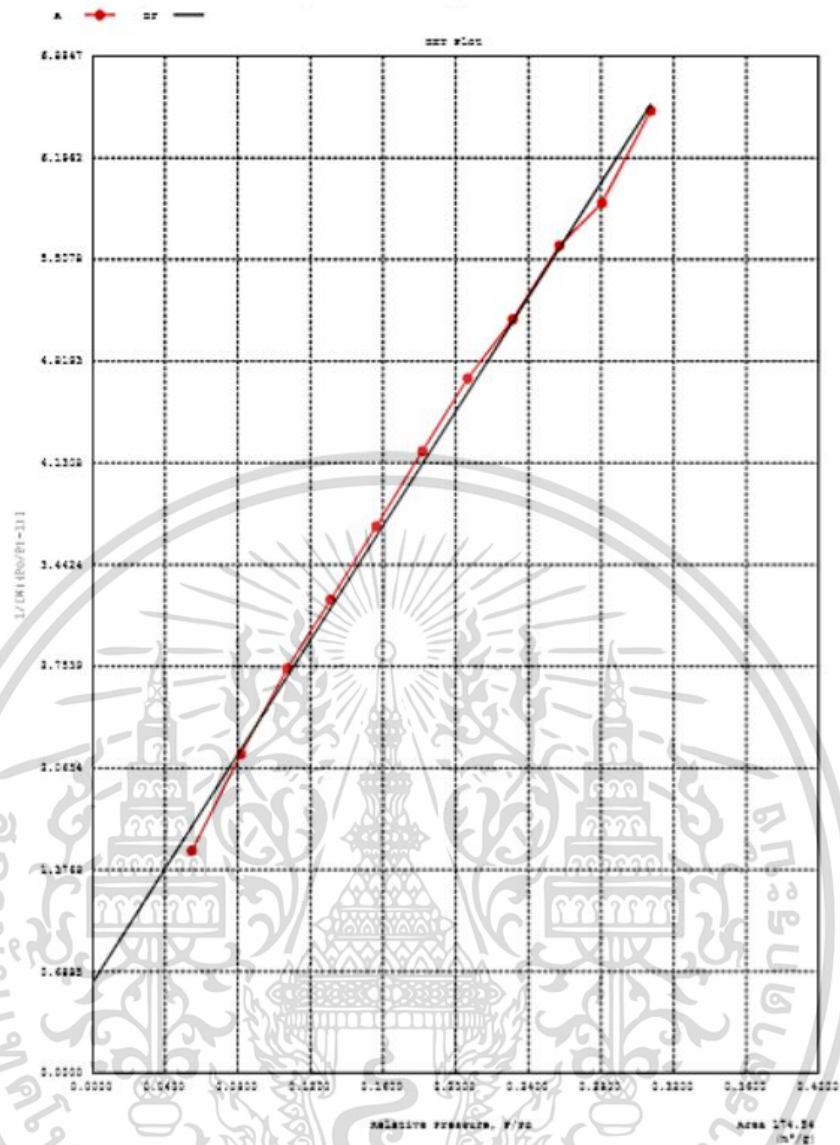
Slope = 19.34

Y-Intercept = 0.6106

Correlation Coefficient = 0.998484

C = 32.68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



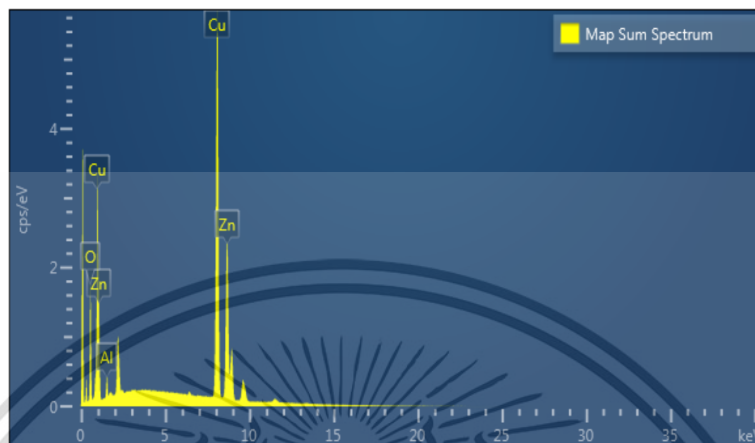
รูปที่ ข.1 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃

SURFACE AREA DATA Multipoint BET	174.5 m ² /g
SURFACE AREA DATA Adsorption Total Pore Volume for pores	0.5736 cc/g
SURFACE AREA DATA Desorption Total Pore Volume for pores	0.5811 cc/g
PORE SIZE DATA Average Pore Diameter	128.1 Å

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล



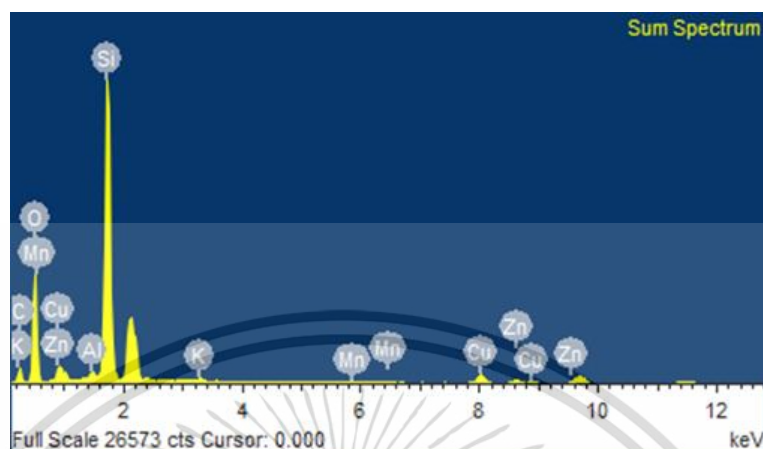
รูปที่ ข.2 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

ตารางที่ ข.2 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/HZSM-5 คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

Element	Line type	Wt %	Atomic %	Standard Label
O	K series	11.67	33.99	SiO ₂
Al	K series	1.84	3.18	Al ₂ O ₃
Cu	K series	58.23	42.70	Cu
Zn	K series	28.26	20.14	Zn
Total		100.00	100.00	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล



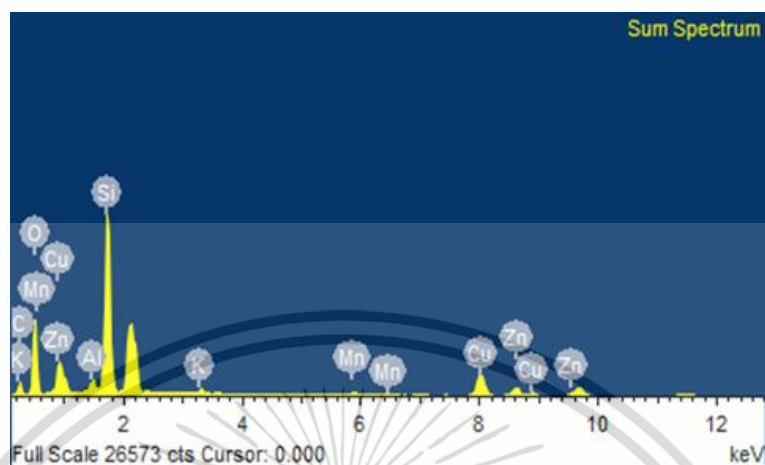
รูปที่ ข.3 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

ตารางที่ ข.3 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

Element	Line Type	Wt%	Atomic%
C	K Series	15.62	28.31
O	K Series	31.85	43.34
Al	K Series	1.32	1.07
Si	K Series	22.19	17.20
K	K Series	0.72	0.40
Mn	K Series	1.07	0.43
Cu	K Series	18.68	6.40
Zn	K Series	8.55	2.85
Totals		100.00	100.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล



รูปที่ ข.4 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

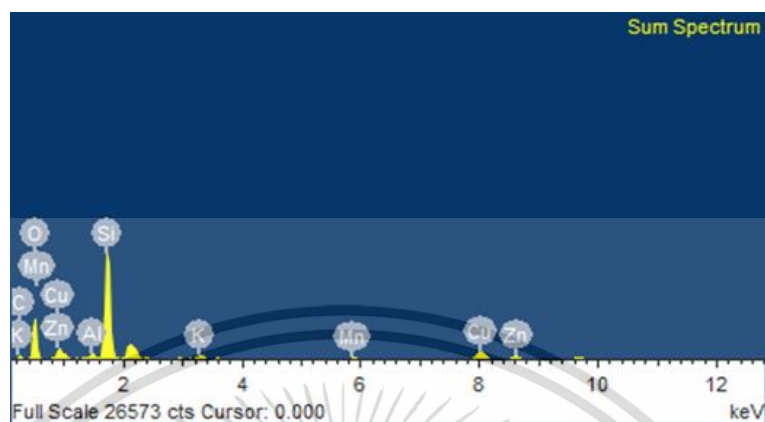
ตารางที่ ข.4 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

Element	Line Type	Wt%	Atomic%
C	K Series	17.13	26.89
O	K Series	42.27	49.81
Al	K Series	0.57	0.40
Si	K Series	29.17	19.58
K	K Series	0.54	0.26
Mn	K Series	0.56	0.19
Cu	K Series	7.08	2.10
Zn	K Series	2.68	0.77
Totals		100.00	100.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับเราใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล



รูปที่ ข.5 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

ตารางที่ ข.5 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5 ที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

Element	Line Type	Wt%	Atomic%
C	K Series	8.78	16.65
O	K Series	35.03	49.84
Al	K Series	1.08	0.91
Si	K Series	27.78	22.51
K	K Series	1.40	0.81
Mn	K Series	1.07	0.45
Cu	K Series	17.34	6.21
Zn	K Series	7.52	2.62
Totals		100.00	100.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การคำนวณองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ตามทฤษฎี

3.1 การคำนวณร้อยละองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยโมล

มีร้อยละของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 60% ซิงค์ออกไซด์ เท่ากับ 30% และ อะลูมิเนียมออกไซด์ เท่ากับ 10%

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบของคอปเปอร์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{63.55}{79.55} \times 60$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 47.93 \%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบของซิงค์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{65.38}{81.38} \times 30$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 24.10 \%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบของอะลูมิเนียม

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{26.98}{101.96} \times 10$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 2.65 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

ผลการทดลองในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion)

ตัวอย่าง การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ ค.1 พื้นที่ใต้กราฟของ CO และ Ar ที่เป็นสารตั้งต้นที่ได้จาก GC-TCD

No.	Reactant gas's area (inlet)		
	Ar	CO	(CO/Ar) _{in}
1	161830	1790804	11.0659581
2	157458	1762643	11.19436929
3	154612	1717477	11.10830337
	Average		11.12287692

ตารางที่ ค.2 พื้นที่ใต้กราฟของ CO และ Ar ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก GC-TCD

Time (hr.)	Reactant gas's area (inlet)		
	Ar	CO	(CO/Ar) _{out}
1	168393	1768007	10.49929035
2	640557	422650	0.659816379
3	183872	1754043	9.53947855
4	1728165	197437	8.752994626

$$\text{จากสมการ } \%CO \text{ Conversion} = \frac{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in,avg} - \left(\frac{CO}{Ar}\right)_{out}}{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in,avg}} \times 100$$

เมื่อ $\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in}$ คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{out}$ คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ CO ต่อ Ar ในผลิตภัณฑ์คิดต่อ 1

ชั่วโมง

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{11.12287692 - 0.659816379}{11.12287692} \times 100$$

$$= 94.0679 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.3 %CO Conversion ที่คำนวณได้จาก GC-TCD

No.	(CO/Ar) _{in}	(CO/Ar) _{out}	%CO Conversion
1	11.12287692	10.49929035	5.6063
2		0.659816379	94.0679
3		9.53947855	14.2355
4		8.752994626	21.3064
Average			33.8040

2. การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

ตัวอย่าง การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5 อัตราส่วน 6 : 3 : 1 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ ค.4 ข้อมูลของผลิตภัณฑ์ในชั่วโมงที่ 1 ที่ได้จาก GC-FID

Product	DME	MeOH	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂
Area	1626715	12432	3105999	1148307	31714	1054521	437157	4680
mol _c × n _c	0.006099928	2.3309E-05	0.005823507	0.004305973	0.000178384	0.00790858	0.004098177	8.77464E-06

2.1 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity)

$$\text{จากสมการ} \quad \%DME \text{ Selectivity} = \frac{2DME}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%DME \text{ Selectivity} = \frac{0.006099928}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%DME \text{ Selectivity} = 21.4434 \%$$

2.2 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอล (%MeOH Selectivity)

$$\text{จากสมการ} \quad \%MeOH \text{ Selectivity} = \frac{MeOH}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%MeOH \text{ Selectivity} = \frac{2.3309E-05}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%MeOH \text{ Selectivity} = 0.08194 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%HCs Selectivity)

$$\text{จากสมการ} \quad \%HCs \text{ Selectivity} = \frac{HCs}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%HCs \text{ Selectivity} = \frac{0.02231462}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%HCs \text{ Selectivity} = 75.1076 \%$$

2.4 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Selectivity)

$$\text{จากสมการ} \quad \%CO_2 \text{ Selectivity} = \frac{CO_2}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ Selectivity} = \frac{8.77464E-06}{MeOH+2DME+CO_2+HCs} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ Selectivity} = 0.0308 \%$$

3. การคำนวณหาค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ (%DME yield)

ตัวอย่าง การคำนวณ %DME Yield ในชั่วโมงที่ 1

จากภาคผนวก ตารางที่ ค.3 และข้อมูลจาก 2.1 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) จะได้ %CO Conversion = 5.6063 % และ %DME Selectivity = 21.4434 %

$$\text{จากสูตร} \quad \%DME \text{ Yield} = \frac{\%CO \text{ Conversion} \times \%DME \text{ Selecivity}}{100}$$

$$\%DME \text{ Yield} = \frac{5.6063 \times 21.4434}{100}$$

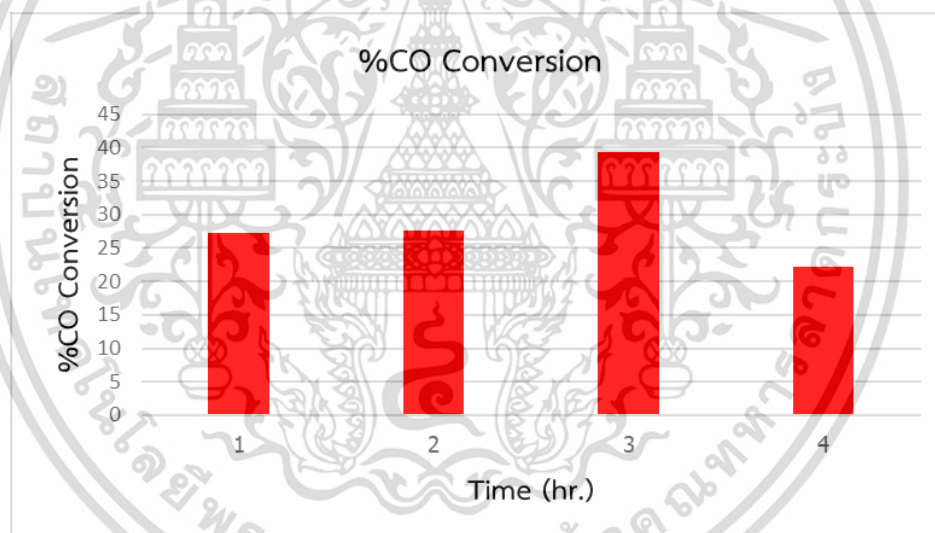
$$\%DME \text{ Yield} = 1.2022 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

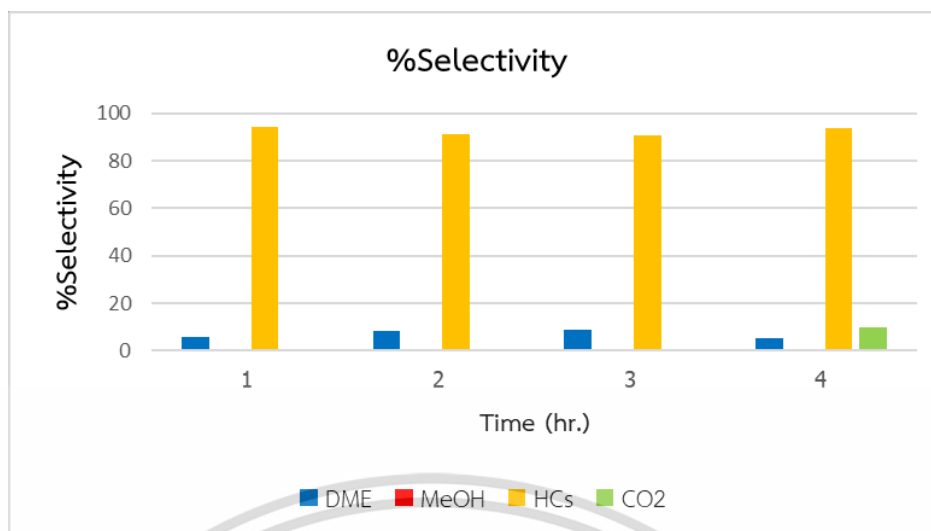
ตารางที่ ง.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5

Time (hr.)	%Conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	27.27429256	5.537	0	94.46300268	0
2	27.63091682	8.506	0	91.49404096	0
3	39.379714	8.9132	0	90.77520322	0.3116
4	22.26683337	5.308	0	94.00923679	0.6827



รูปที่ ง.1 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

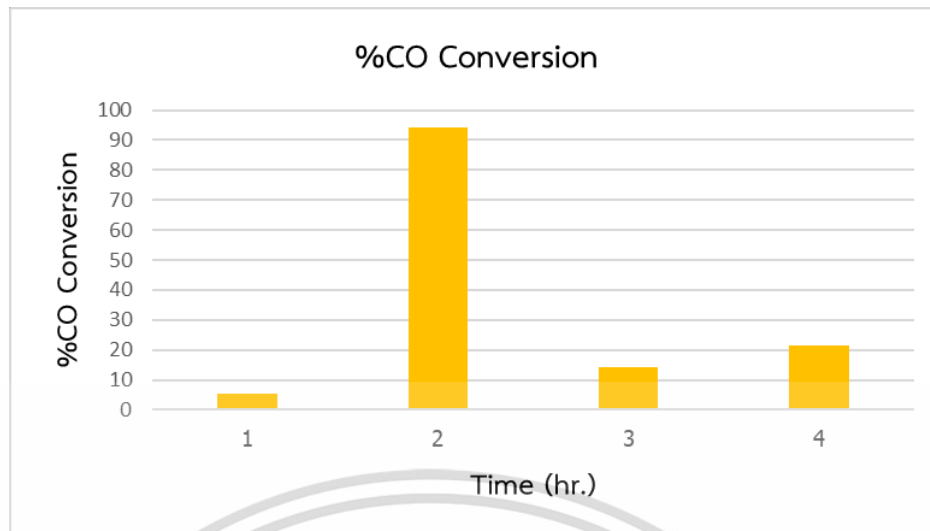


รูปที่ ง.2 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/10%KMnO₄-HZSM-5

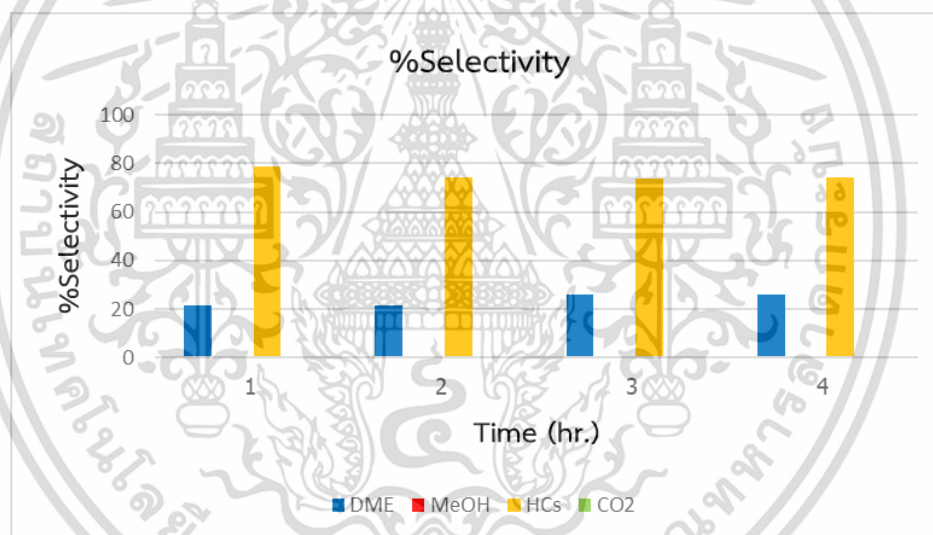
ตารางที่ ง.2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5

Time (hr.)	%Conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	5.606342447	21.44341157	0.08193952	78.44380295	0.030845958
2	94.06793419	25.45105006	0.096374992	74.24422379	0.208351157
3	14.23551103	25.87224054	0.353451579	73.74010409	0.03420379
4	21.30637884	25.91073171	0.047221131	74.00222283	0.039824337

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ง.3 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5

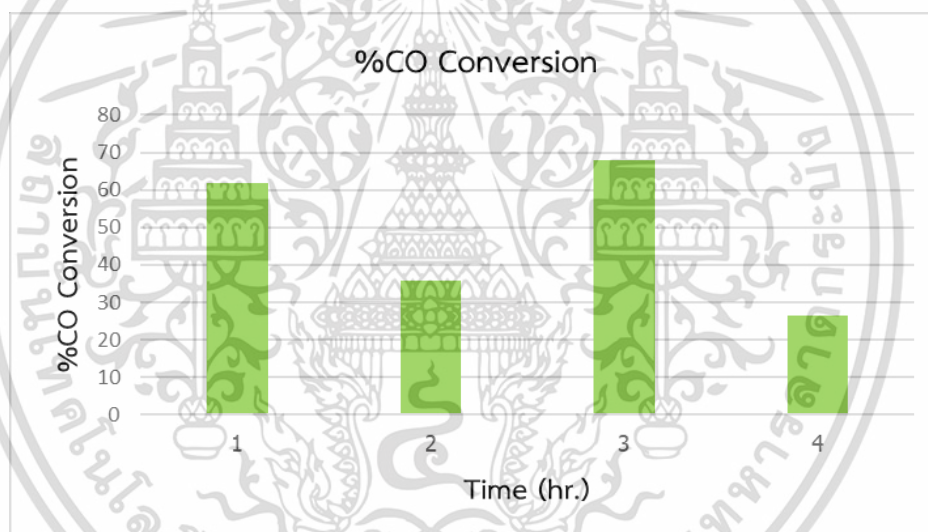


รูปที่ ง.4 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/20%KMnO₄-HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

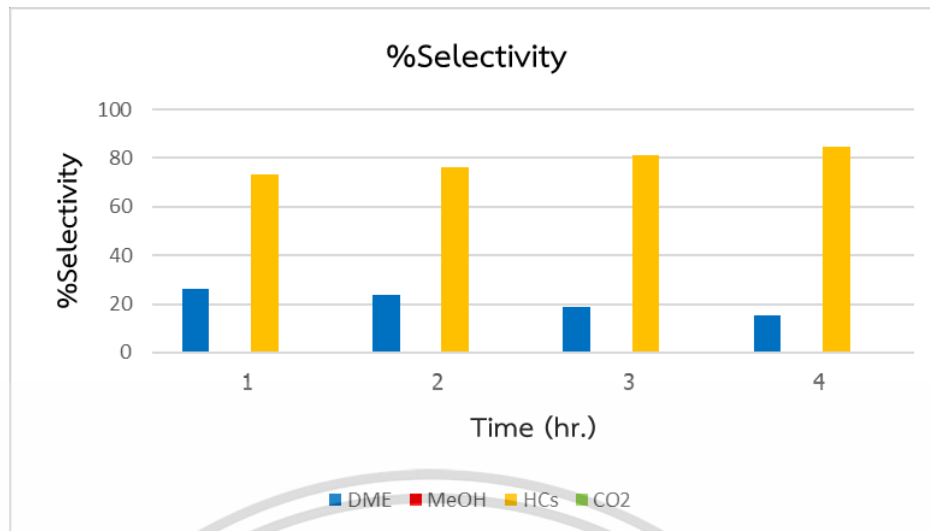
ตารางที่ ง.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

Time (hr.)	%Conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	25.72052258	26.26332409	0.116054564	73.51761	0.103012661
2	40.63185989	23.672211	0.106802214	76.08463	0.136355604
3	56.07764453	18.900325	0.078405704	80.9536	0.06767159
4	11.0665182	15.48888494	0	84.51112	0



รูปที่ ง.5 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ง.6 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/30%KMnO₄-HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานทะเบียนนคณะวิทยาศาสตร

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ/ปัญหาพิเศษ/สหกิจศึกษา

วันที่.....20.....เดือน.....มิถุนายนพ.ศ....2566.....

ข้าพเจ้า นางสาว.....ชนิกานต์.....เกตุแก้ว..... รหัสประจำตัว.....62050271.....

นางสาว.....นภสร.....ประศุพัฒนา..... รหัสประจำตัว.....62050294.....

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา.....เคมีอุตสาหกรรม.....ภาควิชา.....เคมี.....

ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ/ปัญหาพิเศษ/สหกิจศึกษา เรื่อง

ชื่อภาษาไทย...การเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์โดยตรงเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/modified-HZSM-5.....

ชื่อภาษาอังกฤษ..... Direct Conversion of syngas to Dimethyl ether over CuO-ZnO-Al₂O₃/modified-HZSM-5 catalyst.....

ปีการศึกษา.....2565.....

เป็นผลงานวิจัยที่มีได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อนเรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่มโครงการพิเศษ/ปัญหาพิเศษ/สหกิจศึกษาฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรมอักขราวิสุทธิ์.....5.98.....% หรือโปรแกรม Turnitin.....%

ลงชื่อ.....**ชนิกานต์ เกตุแก้ว**.....

ลงชื่อ.....**นภสร ประศุพัฒนา**.....

ลงชื่อ.....

(น.ส.ชนิกานต์ เกตุแก้ว)

(น.ร.นภสร ประศุพัฒนา)

()

นักศึกษา

นักศึกษา

นักศึกษา

ข้าพเจ้ารศ.ดร. มนตรี.....ทองคำ..... อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ/ปัญหาพิเศษ/สหกิจศึกษา ได้ตรวจสอบโครงการพิเศษ/ปัญหาพิเศษ/สหกิจศึกษาของนักศึกษาข้างต้น แล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ.....**ดร. มนตรี**.....

ลงชื่อ.....

ลงชื่อ.....

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้