

การสังเคราะห์ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนรวม  
ผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์  
จากแก๊สสังเคราะห์

SYNTHESIS OF Cu/Zn/Al BY MICROWAVE CO-PRECIPIATION  
MIXED WITH Zr DOPED HZSM-5  
FOR DIMETHYL ETHER PROCESS FROM SYNGAS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

KMITL-2017-SC-M-012-046

การสังเคราะห์ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วม  
ผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์  
จากแก๊สสังเคราะห์

SYNTHESIS OF Cu/Zn/Al BY MICROWAVE CO-PRECIPIATION  
MIXED WITH Zr DOPED HZSM-5  
FOR DIMETHYL ETHER PROCESS FROM SYNGAS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2559  
KMITL-2017-SC-M-012-046

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF Cu/Zn/Al BY MICROWAVE CO-PRECIPIATION  
MIXED WITH Zr DOPED HZSM-5  
FOR DIMETHYL ETHER PROCESS FROM SYNGAS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE  
MASTER DEGREE OF SCIENCE IN CHEMISTRY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2016  
KMITL-2017-SC-M-012-046

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ “การสังเคราะห์ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วมผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์”  
“SYNTHESIS OF Cu/Zn/Al BY MICROWAVE CO-PRECIPIATION MIXED WITH Zr DOPED HZSM-5 FOR DIMETHYL ETHER PROCESS FROM SYNGAS”

ชื่อนักศึกษา นางสาวโชติมา รัตนศักดิ์ปราการ  
รหัสประจำตัว 57605031  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาเคมี)  
ภาควิชา เคมี  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รองศาสตราจารย์ ดร.ตะวัน สุขน้อย ประธานกรรมการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วินิต อ่อนเรียบร้อย ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.สามารถ คงทวีเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ พุธที่ 13 กรกฎาคม พ.ศ.2560 เวลา 09.00-12.00 น.  
สถานที่สอบ ณ ห้อง 308 อาคารพระจอมเกล้า

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว  
  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุชนิ ธนะบริพัฒน์)  
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 21 เดือน 07 พ.ศ. 60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วม ผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์
ชื่อนักศึกษา	โชติมา รัตนศักดิ์ปราการ
รหัสประจำตัว	57605031
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.สามารถ คงทวีเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผศ. ดร.มนตรี ทองคำ

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วม ผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al มีตัวแปรคือเวลาในการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ 0-30 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดีร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ โดยมีตัวแปรคืออัตราส่วนร้อยละปริมาณการเจือ Zr 2%-6% โดยน้ำหนัก จากนั้น ผสมรวมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ด้วยการบดผสมทางกายภาพ โดยศึกษา สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al และปริมาณการเจือ Zr บน HZSM-5 โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM-EDS) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (X-ray diffraction : XRD) การสลายตัวทางความร้อนโดย (Thermal gravimetric analysis : TGA) ค่าความเป็นกรดตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ด้วยเทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption : NH<sub>3</sub>-TPD) และวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis : BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วม ที่ 0-10 นาที มีวัฏภาคของ Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> และ เริ่มปรากฏวัฏภาคของสารประกอบ ((Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, LDH) และ ที่ 15-30 นาที พบวัฏภาคของ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ มีวัฏภาคของ ((Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, LDH) ในปริมาณที่สูงขึ้น นอกจากนี้ ที่ 25 นาทีตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al มีอนุภาคและผลึกที่มีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวของผลึก CuO สูงที่สุดจึงเหมาะที่จะมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลที่สุด ในขณะที่ HZSM-5 เจือ Zr ที่ 2-4% โดยน้ำหนักมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง และไม่พบวัฏภาคของ ZrO<sub>2</sub> เลย เพราะว่า Zr ที่เจือลงไปเกือบทั้งหมดนั้นเข้าไปแทรกในรูพรุนของ HZSM-5 แต่เมื่อเจือ Zr เพิ่มขึ้นเป็น 6% พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของ HZSM-5 ลดลงอย่างมาก และยังพบว่าวัฏภาคของ ZrO<sub>2</sub> ปกคลุมบนพื้นผิวของ HZSM-5 อีกด้วย ซึ่งพบว่า Zr ที่เจือลงไปนี้ สามารถลดค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ได้ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง Cu/Zn/Al กับ HZSM-5 เจือ Zr ที่อัตราส่วน 2%-6% สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ภายใต้สภาวะ ที่อุณหภูมิ 250°C 4 เมกะปาสกาล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสามารถเร่งการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง Cu/Zn/Al กับ HZSM-5 เจือ 4%Zr สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ถึง 91%

คำสำคัญ : แก๊สสังเคราะห์ คอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียม เซอร์โคเนียม ไดเมทิลอีเทอร์ ไมโครเวฟ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Synthesis of Cu/Zn/Al by microwave co-precipitation mixed with Zr doped HZSM-5 for Dimethyl ether process from syngas
Student Name	Chotima Ratanasakprakan
Student ID	57605031
Degree	Master of Science
Department	Chemistry
Year	2016
Thesis Advisor	Dr. Samart Kongtaweelert
Thesis Co-advisor	Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam

### Abstract

This research studied the synthesis Cu/Zn/Al by microwave co-precipitation mixed with Zr doped HZSM-5 for dimethyl ether process from syngas. Cu/Zn/Al catalysts were synthesized with the control variable of time in used of microwave assisted at 0-30 minutes. The HZSM-5 modified Zr catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with ultrasound assisted what have a factor was the percentages of Zr for 2%-6% by weight doping on HZSM-5. And the both catalysts were mixed by physical mixing. The catalysts, Cu/Zn/Al, Zr- HZSM-5, morphology and amount of Zr doped were determined by Scanning electron microscope (SEM-EDS) for catalysts morphology, X-ray diffraction (XRD) for crystallize structure, Thermal gravimetric analysis (TGA) for thermal decomposition, Ammonium Temperature Programmed Desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) for acidity properties and Brunaur-Emmet-Teller Surface Area Analysis (BET) for surface area and pore volume. The precipitated Cu/Zn/Al catalyst by microwave at 0-10 minutes was found phases of Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> and phase of ((Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O, LDH) and at 15-30 minutes found the phases of CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ((Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O, LDH) phase increased. Furthermore, Cu/Zn/Al at 25 minutes has the smallest particles and crystallite size and the highest dispersion which the best Cu/Zn/Al catalyst for appropriate to use in methanol synthesis process. HZSM-5 doped 2-4% Zr by weight had a decreased surface area and pore volume and could observed ZrO<sub>2</sub> phase because of the doped Zr infiltrate into HZSM-5 pore but HZSM-5 doped 6% Zr found the surface area and pore volume was extremely decreased and found ZrO<sub>2</sub> phase on the surface of HZSM-5. The effect of reduced acidity of HZSM-5 by doped Zr can be found by synthesizing dimethyl ether with Cu/Zn/Al, 2-6% Zr doped HZSM-5, mixed catalyst activity at 250°C 4 MPa its was found the great performance for dimethyl

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ether synthesis. Especially, for Cu/Zn/Al mixed 4%Zr doped HZSM-5 can catalyze for 91% producing dimethyl ether.

**Keywords:** Cu/Zn/Al, DME, Microwave co-precipitation, Modified HZSM-5, Zr



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

ในการศึกษางานวิจัยฉบับนี้สามารถสำเร็จได้เป็นอย่างดีด้วยความอนุเคราะห์จาก

ดร.สามารถ คงทวีเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาของข้าพเจ้าที่แนะนำแนวทางการศึกษา การทำวิจัย การแก้ไขปัญหาต่างๆ การดำเนินชีวิต และประสบการณ์ในการทำงานและการอยู่ร่วมภายในสังคมได้เป็นอย่างดีเยี่ยม เพื่อใช้ในการปรับใช้ในการเรียน การทำวิจัย ตลอดจนการอยู่ร่วมกันภายในสังคมของข้าพเจ้าและผู้ครอบครัวของข้าพเจ้า

ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมของข้าพเจ้าที่แนะนำแนวทางการศึกษา การทำวิจัย การทำวิจัย การแก้ไขปัญหาต่างๆ และประสบการณ์ในการทำงานของท่านเป็นอย่างดีเยี่ยม เพื่อใช้ในการปรับใช้ในการเรียน การทำวิจัยของข้าพเจ้า

รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ที่ให้เกียรติเป็นประธานกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ พร้อมทั้งชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัย ให้กับข้าพเจ้าเป็นอย่างดีเยี่ยม

ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ผศ.ดร.วันดี อ่อนเรียบร้อย ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้พร้อมทั้งชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัยให้กับข้าพเจ้าเป็นอย่างดีเยี่ยม

ขอขอบพระคุณ คุณอาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้ความรู้ คำชี้แนะ และแนวทางการแก้ปัญหา

ขอขอบพระคุณ พี่นักวิทยาศาสตร์ พี่พนักงาน ทุกคนในคณะวิทยาศาสตร์และภายในสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือห้องปฏิบัติการ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินการด้านเอกสารต่างแก่ข้าพเจ้าเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ คุณเอกพงษ์ คงเจริญ และพี่ๆระดับปริญญาโทและเอกทุกคนที่สอนและชี้แนะการใช้เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ การดำเนินงานวิจัย และกำลังใจให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณเพื่อนๆ และน้องๆ ที่คอยช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจที่ดีให้แก่ข้าพเจ้าตลอดมา

และสุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัว ที่มอบความรัก ความอบอุ่น ขวัญกำลังใจ และแนวทางการดำเนินชีวิตที่ยอดเยี่ยมให้แก่ข้าพเจ้า จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาวโชติมา รัตนศักดิ์ปราการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูป.....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>5</b>
2.1 ไดมethylอีเทอร์.....	5
2.1.1 ไดมethylอีเทอร์ในภาคครัวเรือนและภาคอุตสาหกรรม.....	5
2.1.2 ไดมethylอีเทอร์ในภาคการขนส่ง.....	6
2.1.3 ไดมethylอีเทอร์กับสิ่งแวดล้อม.....	7
2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	8
2.2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์.....	8
2.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	9
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ.....	12
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด.....	13
2.3.3 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.3.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.4.1 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis).....	18
2.4.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method).....	18
2.4.3 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method).....	18
2.4.4 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation).....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

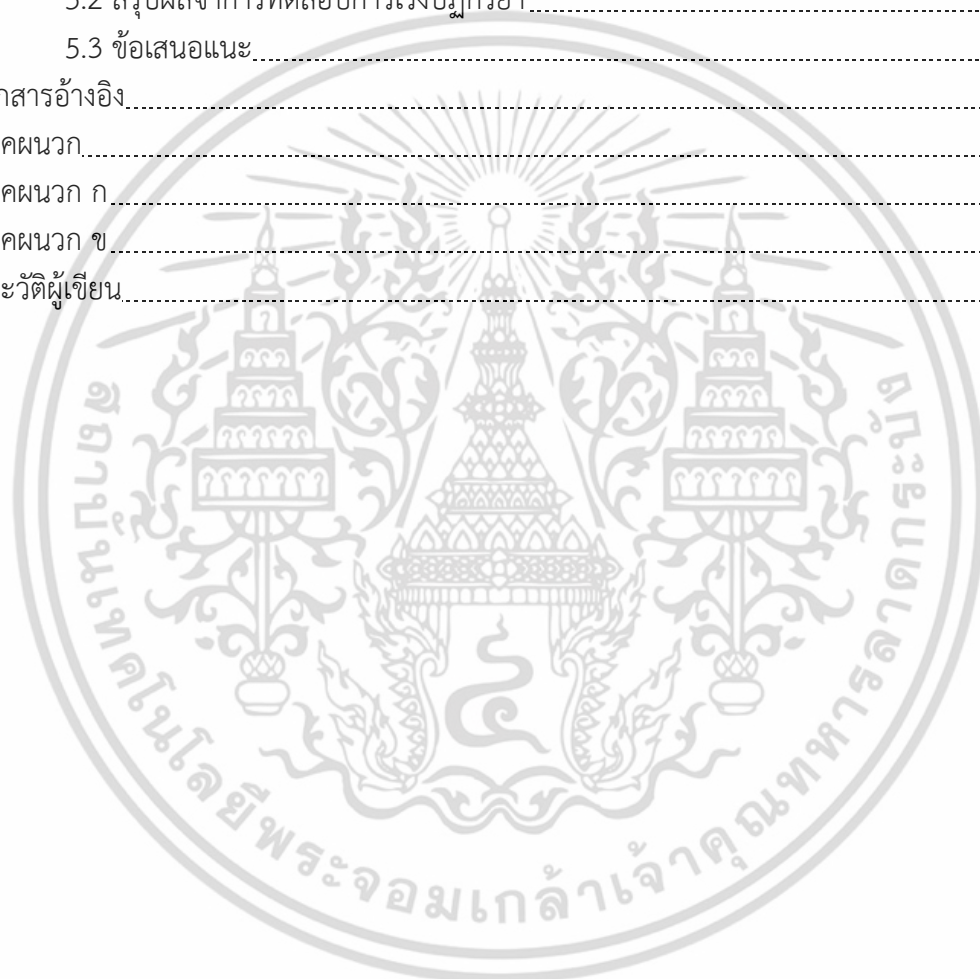
## สารบัญ(ต่อ)

### หน้า

2.4.5 การตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ (Co-precipitation with Ultrasound assisted ).....	19
2.4.6 การตกตะกอนร่วมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ (Co-precipitation with microwave assisted).....	21
2.4.7 วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก (Wet-Impregnation).....	22
2.4.8 วิธีเอ็บซุ่มเปียกแบบพอดี้ (Incipient wetness impregnation).....	22
2.5 เทคนิคและเครื่องมือการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์.....	22
2.5.1 เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, NH <sub>3</sub> -TPD ).....	22
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>30</b>
3.1 อุปกรณ์การทดลอง.....	30
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้.....	31
3.3 วิธีการทดลอง.....	32
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ( CZA) โดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการตกตะกอน (Microwave assisted via Co-precipitation).....	32
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิดHZSM-5 โดยเจือ Zr.....	33
3.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.4 การวิเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์.....	34
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....</b>	<b>37</b>
4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ.....	37
4.1.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric Analysis, TGA).....	37
4.1.2 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD).....	41
4.1.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM-EDS).....	48
4.1.4 เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, NH <sub>3</sub> -TPD ).....	52
4.1.5 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET).....	53

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.2 การทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	54
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>57</b>
5.1 สรุปผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
5.2 สรุปผลจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา.....	58
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	59
เอกสารอ้างอิง.....	60
ภาคผนวก.....	64
ภาคผนวก ก.....	65
ภาคผนวก ข.....	72
ประวัติผู้เขียน.....	80



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของแก๊สเชื้อเพลิง.....	6
2.2 สมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิง.....	7
2.3 ปริมาณซัลเฟอร์ของน้ำมันเชื้อเพลิง.....	7
2.4 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นๆ.....	7
2.5 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์.....	12
2.6 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน.....	15
2.7 ค่าความเป็นกรด ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์.....	16
2.8 ร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอลของตั้งเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ต่างๆ.....	24
2.9 ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เมื่อเจือโลหะต่างๆ.....	29
4.1 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 15-30 นาที.....	41
4.2 เปรียบเทียบค่าความเข้มสัมพัทธ์ของ Cu/Zn/Al เวลา 0-10 นาที ที่ 2θ ต่าง.....	44
4.3 ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ในการเตรียมด้วยคลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วม.....	47
4.4 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al.....	49
4.5 อัตราส่วนของ ZrO ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr.....	51
4.6 ค่าความเป็นกรดจากเทคนิคโปรแกมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย.....	53
4.7 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr.....	53
4.8 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสมกับ HZSM-5เจือZr.....	54

## สารบัญรูปร่างภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	8
2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	9
2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของไดเมทิลอีเทอร์.....	10
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล.....	10
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลแบบ Langmuir–Hinshelwood และแบบ Eley–Rideal.....	11
2.6 การจำแนกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.7 ร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์.....	13
2.8 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	15
2.9 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5.....	15
2.10 ขนาดของพองกับจังหวะการอัดขยายของคลีนอัลตราชาวด.....	20
2.11 การแตกตัวของพองอากาศในของเหลว.....	20
2.12 การเกิดความร้อนภายในเตาไมโครเวฟ.....	21
2.13 เครื่องโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, NH <sub>3</sub> -TPD ).....	23
2.14 การเกิดผลิตภัณฑ์ในแต่ละอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> กับ 0.5wt% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	24
2.15 เวลาของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับคลีนอัลตราชาวด.....	26
3.1 รูปแสดงการจัดเตรียมอุปกรณ์ในการตกตะกอนร่วม.....	32
3.2 รูปแสดงการจัดเตรียมอุปกรณ์ในการทำเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้.....	33
3.3 รูปแสดงแผนผังเตาปฏิกรณ์แบบเบดคงที่และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.....	34
4.1 การสลายทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 0-30 นาที.....	38
4.2 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 0 นาที.....	38
4.3 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 5 นาที.....	39
4.4 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 10 นาที.....	40
4.5 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 15 นาที.....	40
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์โดยการใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วม.....	42

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วมที่ 0-10 นาที.....	44
4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วมที่ 15-30 นาที.....	46
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ด้วยวิธีเอิบซุ่มแบบพอดี้.....	48
4.10 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า.....	50
4.11 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า.....	51
4.12 รูปแบบการคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr.....	52
4.13 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr.....	54
4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $ZrO_2$ .....	55
4.15 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโตเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr.....	56

# บทที่ 1

## บทนำ

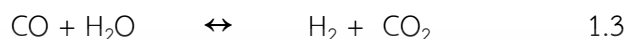
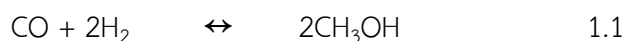
### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แหล่งพลังงานในปัจจุบันนั้นมาจากหลากหลายแหล่ง เช่น ชากดึกดำบรรพ์ ใต้พื้นพิภพ แสงอาทิตย์ และน้ำ เป็นต้น แหล่งพลังงานเหล่านี้นำมาใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้า ความร้อน เชื้อเพลิง ทั้งในภาคอุตสาหกรรม ขนส่ง และครัวเรือน อย่างไรก็ตามทรัพยากรที่นำมาใช้ผลิตพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ นั้น มีอย่างจำกัดโดยเฉพาะอย่างยิ่งแหล่งพลังงานจากชากดึกดำบรรพ์ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะนำมาใช้ผลิตเชื้อเพลิงและนำเชื้อเพลิงที่ได้ไปใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่างๆ ด้วยแหล่งพลังงานนี้มีอยู่อย่างจำกัดและความต้องการของผู้บริโภคสูง ทำให้ต้นทุนในการผลิตและราคานั้นสูงขึ้นตามภาวะของตลาด ประกอบกับกระบวนการผลิตนั้นก่อให้เกิดมลภาวะซึ่งส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้นักวิทยาศาสตร์ นักวิจัยและพัฒนามองหาพลังงานเชื้อเพลิงในรูปแบบใหม่ซึ่งเป็นทางเลือกในการนำมาใช้ทั้งในภาคอุตสาหกรรม การคมนาคมขนส่งและภาคครัวเรือน เช่น แก๊สธรรมชาติ (แอลจีวี และ เอ็นจีวี) แก๊สโซฮอลล์ น้ำมันไบโอดีเซล แก๊สชีวมวลและ ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether : DME) เป็นพลังงานทางเลือกในรูปแบบใหม่ในรูปแบบพลังงานสะอาดเนื่องจากในกระบวนการขั้นตอนการผลิตนั้นไม่มีแก๊สที่เป็นอันตราย เช่น  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , CO และ  $\text{CO}_2$  สามารถนำแก๊สเสีย แก๊สชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ เป็นแก๊สตั้งต้นในกระบวนการผลิตได้ DME สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้อีกด้วยเนื่องจากค่าการจุดระเบิด (Cetane number) DME นั้นมีค่าใกล้เคียงกับของน้ำมันดีเซลซึ่งมีความจำเป็นต่อภาคคมนาคมและขนส่งเป็นอย่างมาก อีกทั้งมีสมบัติที่คล้ายคลึงกับโพรเพนและบิวเทน จึงสามารถนำมาใช้แทนแก๊สหุงต้ม (Liquefied petroleum gas : LPG) ได้

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถทำได้ 2 รูปแบบคือการสังเคราะห์แบบทางอ้อม (Indirect synthesis) และ การสังเคราะห์แบบทางตรง (Direct synthesis) โดยการสังเคราะห์แบบทางอ้อมนั้นจะมี 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol synthesis) ในสมการที่ 1.1 บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metallic catalyst) ซึ่งสามารถเตรียมได้ในรูปแบบสารประกอบออกไซด์เช่น  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ ,  $\text{Zr-CuO}/\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn-CuO}/\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}/\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{AlPO}_3$  และ  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องหนึ่ง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดของเมทานอล โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถสังเคราะห์ได้หลายเช่นเทคนิคการเผาไหม้ (combustion) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล การตกตะกอน การตกตะกอนร่วมด้วยคลื่นอัลตราซาวด์ หรือการตกตะกอนร่วมด้วยคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งคลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นทำให้โมเลกุลของสารเกิดการสั่นส่งผลทำให้เกิดความร้อนภายในและเกิดการสลายของพันธะของสารตั้งต้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ และกระบวนการดึงน้ำออกของเมทานอล (Methanol dehydration) ในสมการที่ 1.2 บนตัวเร่งปฏิกิริยากรด (Acid catalyst) เช่น SAPO,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ซีโอไลต์ชนิด A, Y, Ferrierite และ HZSM-5 เพื่อเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ในเครื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกรณ์อีกเครื่องหนึ่ง และการสังเคราะห์แบบทางตรงเป็นการนำขั้นตอนทั้ง 2 ขั้นตอนรวมกันให้เหลือเพียงหนึ่งขั้นตอนดังสมการ



ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้น เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมารวมกันเพื่อใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เพียง 1 เครื่อง เพื่อลดขั้นตอนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดมีความเป็นกรดสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการนั้นมีจำนวนลดลงแต่จะมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ต้องการเพิ่มขึ้นเช่น  $i\text{-C}_4$ ,  $n\text{C}_4$ ,  $i\text{-C}_5$ ,  $\text{C}_6$  และ  $\text{MeOH}$  เป็นต้น ด้วยเหตุนี้จึงมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรดเพื่อช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์ดังกล่าว จึงมีการเจือโลหะหรือโลหะออกไซด์เพื่อช่วยปรับปรุงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Na}$  และ  $\text{Zr}$  สามารถเตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ, การตกตะกอน, เอบซุ่ม, เอบซุ่มแบบเปียก และเอบซุ่มแบบพอดี้

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของ คอปเปอร์, ซิงค์และอลูมิเนียม ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  : CZA) ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ เมทัลไนเตรต ใช้วิธีตะกอนร่วมโดยมีคลีนไมโครเวฟช่วยในการตกตะกอนผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ถูกเจือเซอร์โคเนียมเพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยศึกษาเวลาในการช่วยตกตะกอนร่วมของคลีนไมโครเวฟที่ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบเมทัลไนเตรตเป็นสารประกอบเมทัลออกไซด์โดยไม่จำเป็นต้องผ่านการเผาแคลไซน์ และปรับปรุงซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วยการเจือเซอร์โคเนียม 2%, 4% และ 6% โดยน้ำหนัก โดยใช้วิธีเอบซุ่มแบบพอดี้ร่วมกับคลีนอัลตราซาวด์ เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ (DME) จากแก๊สสังเคราะห์ (syngas) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดแบบคงที่ (Fixed bed reactor) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดัน 4 เมกะปาสกาล

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์
- 2) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้คลีนไมโครเวฟช่วยในการตกตะกอนในเวลาที่เหมาะสม
- 3) ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วยการเจือเซอร์โคเนียม โดยใช้วิธีเอบซุ่มแบบพอดี้ในอัตราส่วนที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4) ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์ ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ทำการเจือด้วยเซอร์โคเนียม

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียมออกไซด์ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอน โดยควบคุมเวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที

2) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรดโดยใช้ เซอร์โคเนียมในอัตราส่วน 2%, 4% และ 6% โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีเอ็บซุ่มพอดี้แบบเปียก (Incipient wetness impregnation)

3) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

4) พิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยเทคนิค

- การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder Diffraction, XRD)
- วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric Analysis, TGA)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)
- เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET)
- เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption,  $\text{NH}_3$ -TPD)

5) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียมออกไซด์ที่เหมาะสมผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ทำการเจือด้วยเซอร์โคเนียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพในสภาวะดังนี้

- สภาวะการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
- ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำการรีดิวซ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (fixed-bed reactor)

- ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำความสะอาดด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที

- ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที

- สภาพะการของการทำปฏิกิริยา

- สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง (fixed-bed reactor)

- อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ Cu/Zn/Al : Zr - HZSM-5 = 2:1

- แก๊สสังเคราะห์ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในอัตราส่วน CO:H<sub>2</sub> = 1:1 .ในอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที

- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 250 องศาเซลเซียส และความดัน 4 เมกะปาสคาล

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) สามารถรู้และเข้าใจถึงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยในการตกตะกอน

2) สามารถเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยในการตกตะกอนในช่วงเวลาที่เหมาะสมได้ เพื่อลดขั้นตอนการให้ความร้อนของการเผาเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์

3) สามารถรู้และเข้าใจถึงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่เจือด้วยเซอร์โคเนียมด้วยวิธีเอ็บซุ่มพอดิแบบเปียก (Incipient wetness impregnation)

4) สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์/ซิงค์/อลูมิเนียม ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al ผสมกับ ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์กล่าวถึงข้อมูลเชิงวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรือโลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด วิธีการสังเคราะห์และเทคนิคต่างที่ใช้ในการสังเคราะห์ และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์โดยมีรายละเอียดดังนี้

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ [1-3]

ไดเมทิลอีเทอร์ หรือ ดีเอ็มอี (Dimethyl ether : DME) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  ที่อุณหภูมิห้องมีสถานะเป็นแก๊ส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น โดยปกติไดเมทิลอีเทอร์ใช้เป็นสารขับเคลื่อนภายในกระป๋องสเปรย์ทดแทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons: CFCs) ที่เป็นสารที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก ไดเมทิลอีเทอร์สามารถจุดติดไฟได้จึงสามารถนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas : LPG) สามารถเก็บรักษา และทำการควบคุมได้ภายใต้ภาวะเดียวกัน จึงทำให้มีความสะดวกในการขนส่งภายในประเทศและเนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูงประมาณ 55 สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลที่ใช้ในรถบรรทุก และรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนแปลงสภาพของเครื่องยนต์ อีกทั้งเมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป และไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์อีกด้วย ดังนั้นไดเมทิลอีเทอร์จึงได้รับขนานนามว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและเป็นพลังงานทางเลือกในยุคปัจจุบัน

#### 2.1.1 ไดเมทิลอีเทอร์ในภาคครัวเรือนและภาคอุตสาหกรรม [2-3]

การใช้พลังงานหรือเชื้อเพลิงในภาคครัวเรือนส่วนใหญ่จะเป็นการใช้พลังงานในรูปแบบของแก๊สหุงต้มที่ทุกๆครัวเรือนหรือร้านค้า ร้านอาหารนิยมใช้ แก๊สหุงต้มดังกล่าวส่วนใหญ่แล้วผลิตมาจากแก๊สปิโตรเลียมเหลวหรือแก๊สแอลพีจีมีองค์ประกอบที่ประกอบไปด้วยคือ โพรเพน (Propane :  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) และบิวเทน (Butane :  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) แก๊สธรรมชาติหรือเอ็นจีวี โดยมีองค์ประกอบของ มีเทน (Methane :  $\text{CH}_4$ ) โดยแก๊สดังกล่าวนั้นจะถูกขนส่งมาตามท่อส่งแก๊ส หรือใส่บรรจุในถังอัดความดัน ซึ่งสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์นั้นมีสมบัติที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว และแก๊สธรรมชาติ ดังตารางที่ 2.1 ที่แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแก๊สทั้งสามชนิด นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถทำให้กลายเป็นของเหลวได้ที่ความดันต่ำ และความดันไอของไดเมทิลอีเทอร์ที่ 8.4 บาร์ ที่อุณหภูมิ  $37.8^\circ\text{C}$  นั้นมีความดันที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวที่มีความดันไอ 13.8 บาร์ ที่อุณหภูมิเดียวกัน จึงทำให้อุปกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับที่ใช้งานของแก๊สปิโตรเลียมนั้นเมื่อนำมาใช้กับโดเมทิลอีเทอร์ไม่จำเป็นที่จะต้องปรับแต่ง เพียงแต่จะต้องมีการปรับแต่งหัวเตาของแก๊สปิโตรเลียมเหลวเช่น เส้นผ่าศูนย์กลางของหัวฉีดแก๊ส และการออกแบบหัวเตาเพื่อใช้ในการเผาไหม้ของแก๊สได้ดีขึ้น

**ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของแก๊สเชื้อเพลิง [1-2]**

	Methane	Propane	Butane	Dimethyl ether
Chemical Formula	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Normal Boiling Point (°C)	-161.5	-42.07	-0.6	-24.9
Explosion Limit (%)	5-15	2.1-9.5	1.9-8.5	3.4-17
Lower Heating Value (kJ/kg)	49,900	46,360	45,740	28,620
Auto-ignition temperature(°C)	595	450	405	235
Specific Gravity to air	0.55	1.53	2.01	1.6
Vapour Pressure at 20°C (bar)	-	8.4	2.1	5.1

ในภาคอุตสาหกรรมนั้นโดยส่วนใหญ่นิยมใช้น้ำมันเชื้อเพลิง แก๊สธรรมชาติ และพลังงานไฟฟ้าเพื่อมาเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างเพื่อนำออกจำหน่ายสู่ท้องตลาด เชื้อเพลิงเหล่านี้มีต้นทุนที่สูง มีปริมาณที่จำกัด อีกทั้งขั้นตอนการผลิตเนื่องจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ มีสารพิษปนเปื้อนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของพนักงาน โดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิง และแก๊สปิโตรเลียมเหลว เพื่อลดต้นทุนการผลิตได้ เนื่องจากสมบัติของโดเมทิลอีเทอร์ที่สามารถจุดติดไฟ มีการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ไม่มีแก๊สสารพิษปนเปื้อน สามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ แก๊สชีวมวล เป็นแหล่งผลิตเชื้อเพลิงที่มีต้นทุนต่ำ และไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ในด้านการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยทั่วไปแล้วส่วนมากของการผลิตกระแสไฟฟ้านิยมใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้า พลังงานความร้อนเกิดปัญหาในการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศมากเกินไป และมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน จึงมีการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าแทน เนื่องจากลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ แต่ใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ในประเทศญี่ปุ่นจึงมีการนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว นอกจากสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงาน ไฟฟ้าได้มากกว่าแล้ว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีปริมาณที่ต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงอีกด้วย

### 2.1.2 โดเมทิลอีเทอร์ในภาคการขนส่ง

การขนส่งเป็นสิ่งที่จำเป็นในปัจจุบันเพื่อที่จะนำส่งสินค้าการบริการเพื่อให้ถึงมือของลูกค้าได้อย่างสะดวกปลอดภัยและรวดเร็ว ปัจจัยที่สำคัญคือต้นทุนของการขนส่งซึ่งส่วนใหญ่ของต้นทุนการขนส่งคือเชื้อเพลิงที่ใช้ขับเคลื่อนยานพาหนะสำหรับการขนส่ง โดยทั่วไปแล้วรถที่ใช้ในภาคการขนส่งเป็น

เครื่องยนต์ดีเซลซึ่งใช้เชื้อเพลิงคือน้ำมันดีเซล น้ำมันดีเซลมีค่าซีเทน หรือค่าการจุดระเบิดคือ 38-53 ในปัจจุบันนิยมหันมาใช้แก๊สธรรมชาติหรือแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีค่าซีเทนที่ต่ำมากจึงจำเป็นต้องเปลี่ยนเครื่องยนต์เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้แก๊สดังกล่าว ไดมethylอีเทอร์สามารถใช้ทดแทนแก๊สเหล่านี้ได้โดยไม่ต้องปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์เพราะว่าไดเมทิลมีค่าซีเทนที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลคือ 55-60 ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิง [1-3]

คุณสมบัติ	LPG	LNG	Methanol	DME	Diesel
Chemical Formula	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub>
Normal Boiling Point (°C)	-42.1	-161.5	64.6	-25.1	180-360
ความหนาแน่นของเหลว(g/cm <sup>3</sup> ที่20°C)	0.49	0.425	0.79	0.67	0.84-0.89
ความถ่วงจำเพาะ (เทียบกับอากาศ)	1.52	0.55	-	1.59	-
ความดันไออิ่มตัว (atm ที่25°C)	9.3	246	-	6.1	-
Cetane Number	5	-	5	55-60	40-55
Low heating value (kcal/kg)	11,086	11,961	4,800	6,890	10,150

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ ไม่มีสารพิษปนเปื้อน และเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ถือได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ดังตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณซัลเฟอร์ของเชื้อเพลิงที่ส่งผลเสียต่อสภาพแวดล้อม

ตารางที่ 2.3 ปริมาณซัลเฟอร์ของน้ำมันเชื้อเพลิง [2]

	Gassoline	Diesel	DME
Sulphur content (ppm)	~200	~250	0

### 2.1.3 ไดมethylอีเทอร์กับสิ่งแวดล้อม

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ เป็นสารที่ปลอดภัย ไม่เป็นพิษ และไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งยังมีค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global Warming) ที่น้อยกว่าสารชนิดอื่นดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ [1]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน		
	20 ปี	30 ปี	40 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ นั้นพบว่า ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่น ๆ โดยในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 ในเวลา 30 ปี เท่ากับ 0.3 และลดลงเหลือเพียง 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปีหมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากสารเหล่านั้น ใช้เวลาในการสลายตัวนานแม้จะผ่านไป 500 ปี โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งสังเกตว่าช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไนโตรเจนไดออกไซด์ เท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 0.1 แสดงว่าไนโตรเจนไดออกไซด์ใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่ามากการที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็ว จึงทำให้ไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ เช่น ปรากฏการณ์เรือนกระจก และการทำลายชั้นโอโซน เป็นต้น

## 2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

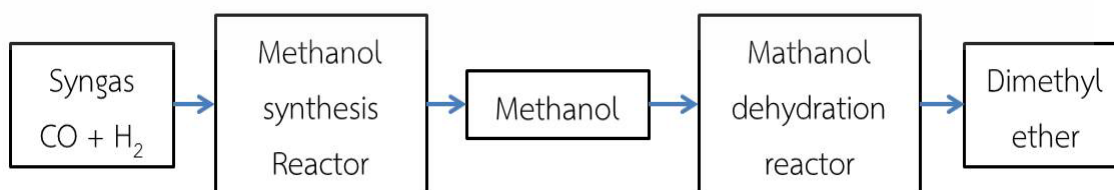
ไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ที่สามารถผลิตจากหลากหลายแหล่งเช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล กากของเสีย เป็นต้น องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์จะมีคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนและแหล่งที่มาของแก๊สตั้งต้นที่นำมาผลิตแก๊สสังเคราะห์ นอกจากนี้แล้วแก๊สสังเคราะห์ยังมีแก๊สพิษปนเปื้อนเช่น  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $HCN$  เป็นองค์ประกอบ แก๊สเหล่านี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เสื่อมสภาพจึงต้องมีการกำจัดออกจากแก๊สสังเคราะห์

### 2.2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [5]

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

#### 2.2.1.1 การผลิตแบบทางอ้อม

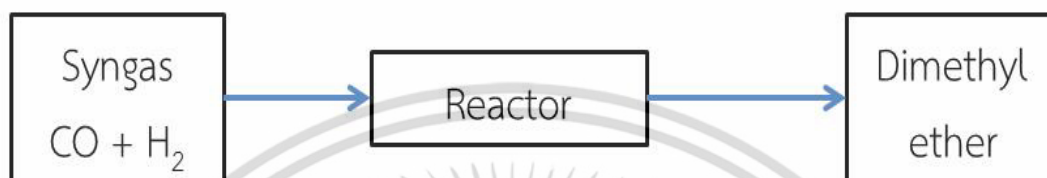
การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการ แก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม

### 2.2.1.2 กระบวนการผลิตแบบทางตรง

กระบวนการผลิตแบบทางตรง การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุน การผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

### 2.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [1,4,6]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์มีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังสมการดังต่อไปนี้

Methanol synthesis



Methanol dehydration



Water-Gas shift

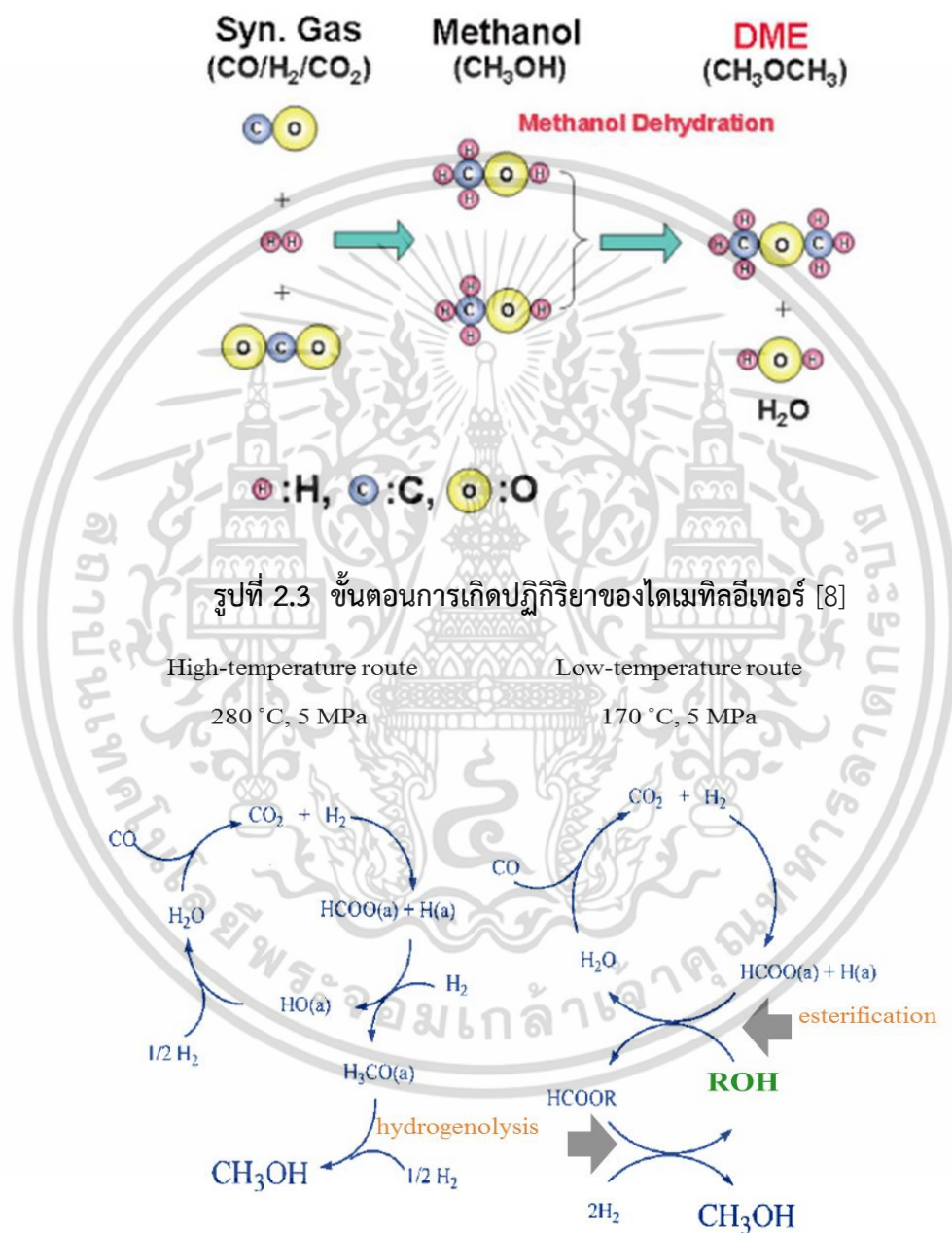


Net reaction



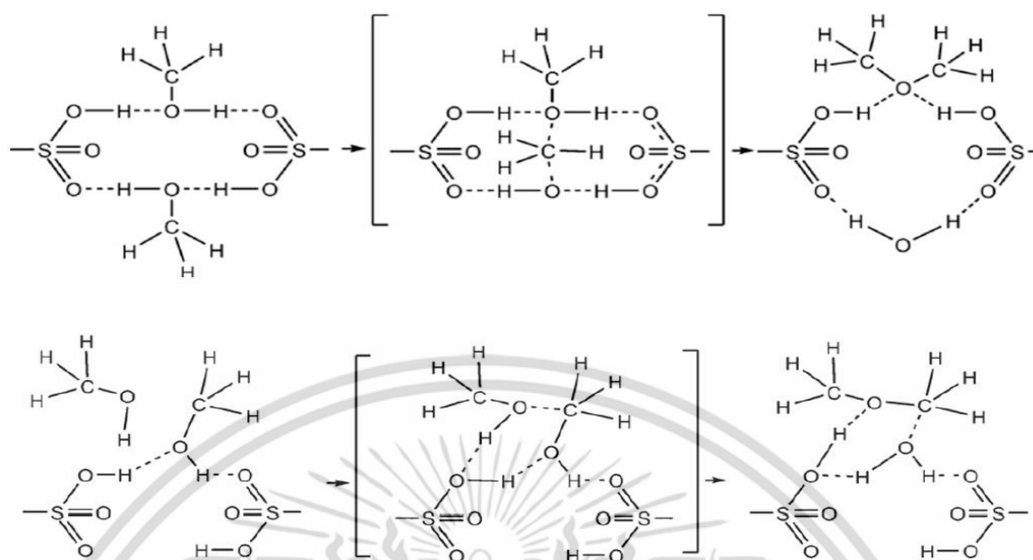
จากสมการการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ข้างต้นนั้นสารตั้งต้นที่ใช้คือแก๊สสังเคราะห์โดยมีองค์ประกอบคือ คาร์บอนออกไซด์และไฮโดรเจนแก๊สเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol synthesis) ผ่านกระบวนการ คาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจีเนชัน (CO Hydrogenation) ซึ่งในกระบวนการนี้นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรือโลหะออกไซด์เพื่อผลิตแอลกอฮอล์ได้ในปริมาณมาก [6] หลังจากนั้นเมทานอลถูกขจัดน้ำออกเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยากรด เมื่อน้ำมีปริมาณที่มากขึ้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยากับ

คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยา water gas shift เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนแก๊ส เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบมีปริมาณมากขึ้นทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแก๊สได้เกิดเป็นเมทานอลผ่านกระบวนการ คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน (CO<sub>2</sub> Hydrogenation) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล [2]

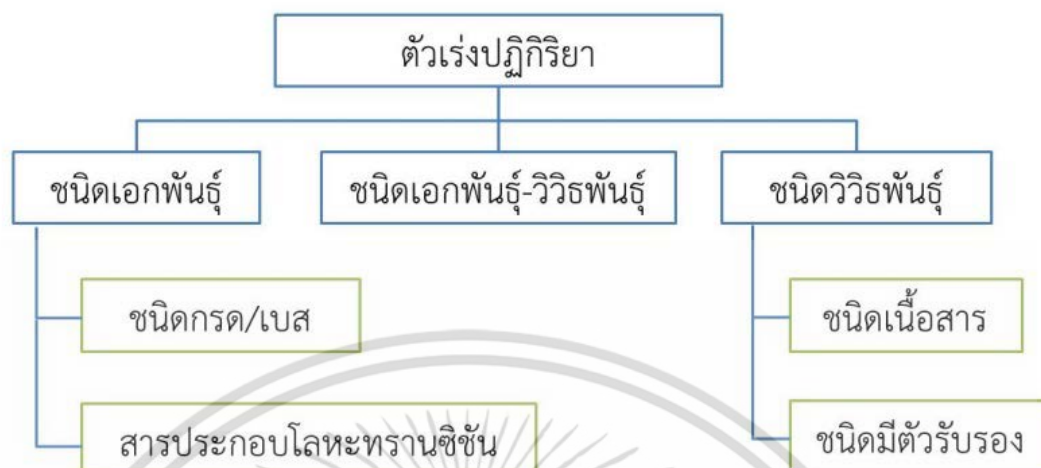
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลแบบ Langmuir-Hinshelwood และแบบ Eley-Rideal [2]

### 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) เป็นคำที่มาจากภาษากรีกสองคำคือ คตะตะ (Cata) ที่แปลว่าการหัก และ ไลซิส มาจากคำว่า ไลไซน์ (Lysein) แปลว่าการแยกออกหรือแตกออก ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความหมายว่าเป็นสารที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะในโมเลกุลเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก หรือในอีกแง่หนึ่งความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งโดยไม่มีการสูญเสียในกระบวนการหรือตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายในรูปวงจรเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถจำแนกได้ 3 ชนิดดังรูปที่ 2.6 โดยพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีขอบเขตของสถานะโดยลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นนั้นรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่สองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นหรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิ-พันธ์มักหมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งและมีสารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สผสมของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีสมบัติทางเคมีของพื้นผิวจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาจำเพาะ ตามธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง การจัดชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิพันธ์ดังตารางที่ 2.5 และชนิดที่สามคือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์-วิวิพันธ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์แต่ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิพันธ์ซึ่งได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเพื่อใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้เปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 2.6 การจำแนกของตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

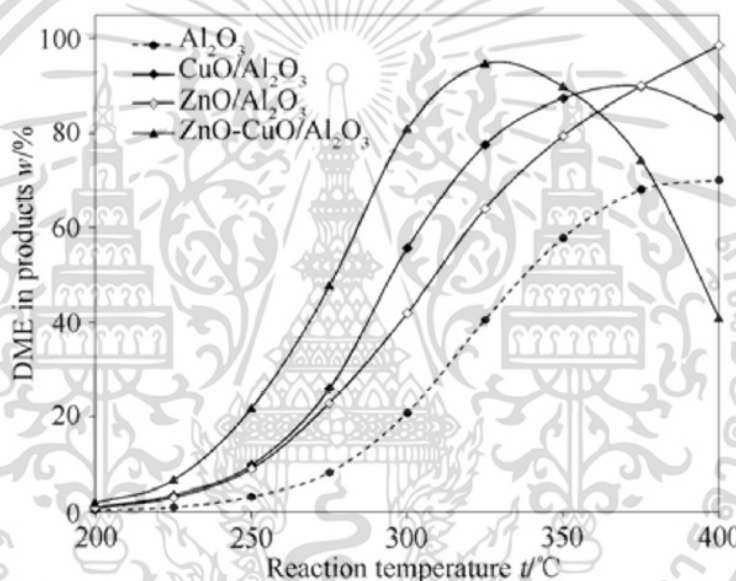
ตารางที่ 2.5 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ [9]

ประเภท	ปฏิกิริยา	ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะ	ไฮโดรจีเนชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ไฮโดรจีโนไลซิส ออกซิเดชัน	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
ออกไซด์และซัลไฟด์ ของสารกึ่งตัวนำ	ออกซิเดชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ดีซัลเฟอไรเซชัน ไฮโดรจีเนชัน	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub>
ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า กรด	ดีไฮเดรชัน แครกกิงอัลคิลีน	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zeolite

### 2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะส่วนใหญ่เป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งเป็นตัวเร่งที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับบอตาของไฮโดรเจนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ Pd, Pt, Ag, Zn และ Cu เป็นต้น เนื่องจากเป็นโลหะจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่คืนกลับเพราะตัวเร่งโลหะจะถูกออกซิไดส์ได้ง่าย ต่อมาจึงนิยมสังเคราะห์เป็นโลหะออกไซด์เพื่อรีดิวซ์ให้เป็นโลหะบริสุทธิ์และเร่งปฏิกิริยาได้ดี แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีประสิทธิภาพต่ำที่การใช้งานที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง J.C. Slaa และคณะ [7] กล่าวว่าในปี 1982 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและเหมาะกับการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์

เมทานอลนั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์เป็นหลักและมีซิงค์ออกไซด์จากคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมาได้มีการเพิ่มสารประกอบอีกเพื่อเป็นการช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ช้าลงเนื่องจากเกิดกระบวนการเผาผนึก (Sintering process) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลได้ดีเนื่องจากอลูมิเนียมนั้นจะช่วยลดการหลอมรวมกันของคอปเปอร์และซิงค์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์นั้นโลหะคอปเปอร์เป็นโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลและปฏิกิริยา water gas shift การเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีประสิทธิภาพดีที่ผิวของคอปเปอร์นั้นเป็นสิ่งสำคัญ ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวที่ช่วยให้คอปเปอร์นั้นกระจายตัวได้ดีขึ้นทำให้ตำแหน่งที่เร่งปฏิกิริยาสามารถสัมผัสกับสารตั้งต้นได้เยอะขึ้นอีกด้วย ดังรูปที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์นั้น มีค่าร้อยละของการเลือกเกิด ไดเมทิลอีเทอร์ได้สูงที่สุด อยู่ที่ประมาณร้อยละ 98



รูปที่ 2.7 ร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ [10]

### 2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด [2]

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดนั้นเป็นตัวเร่งที่ใช้ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดมักประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อลูมินา สารประกอบซีโอไลต์ชนิดต่างๆ รวมถึงสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้คือซีโอไลต์เพื่อเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการในภาวะกรดคือปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรดมักเตรียมได้จากการจับไอออนของธาตุเฮโลเจน ไว้ในโครงสร้างอลูมินา ชนิดของกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือแบบบรอนสเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับและเปลี่ยนไอออน เช่น SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และซีโอไลต์ในรูปของกรดเพื่อเร่ง

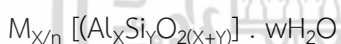
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาแตกโมเลกุล ซึ่งความแรงของกรดในตัวเร่งปฏิกิริยากรดนั้นส่งผลต่อการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายเช่น โดเมทิลอีเทอร์ พาราฟิน โอลิฟิน หรืออะโรมาติก โดยเมื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่อุดมหมู่สูงในการสังเคราะห์จะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในปริมาณมาก ในที่นี้จะกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

### 2.3.2.1 ซีโอไลต์ [11]

ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่า ไฮเดรตอลูมิเนียมซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) คำว่า ซีโอไลต์ มาจากภาษากรีก “ซีโอ (zeo)” แปลว่า “เดือด” และ “ลิธอส (lithos)” แปลว่า “หิน” เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือ เป็นกระบวนการผันกลับได้ ซีโอไลต์พบได้ทั้ง ในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ ซึ่งซีโอไลต์ได้จาก สังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างที่ต้องการได้ โดยอาศัยการควบคุมกระบวนการ สังเคราะห์ นอกจากจะพบซีโอไลต์ในรูปของโครง ผลึกอลูมิเนียมซิลิเกตแล้ว ยังพบได้ในรูปอื่นๆเช่น โครงสร้างอลูมิเนียมฟอสเฟต (aluminum phosphates) หรือ เมทัลโลซิลิเกต (metallo-silicates) เป็นต้น ซึ่งซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันตามลักษณะทาง โครงสร้าง ส่งผลให้ซีโอไลต์ได้รับความสนใจ และนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในปัจจุบัน

องค์ประกอบของซีโอไลต์ (zeolite compositions) สูตรเคมีของซีโอไลต์จะแสดงองค์ประกอบของซีโอไลต์ใน 1 หน่วยเซลล์ ซึ่งจะประกอบด้วยซิลิกอนอะลูมิเนียมและออกซิเจนเป็นหลักโดยหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์มีองค์ประกอบอย่างง่าย ดังนี้



โดย M คือ ไอออนบวกที่มีประจุ n

W คือ โมเลกุลของน้ำในโครงผลึก

X + Y คือ จำนวนของทรงสี่หน้า (T) ทั้งหมดในหน่วยเซลล์

Charge balancing cation (M) จะขึ้นกับปริมาณอะลูมิเนียม (X) จากองค์ประกอบของหน่วยเซลล์ ส่วน W คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำในรูพรุน อาจมีปริมาณน้ำอยู่ในช่องว่างประมาณร้อยละ 20 – 30 โดยน้ำหนักของผลึกทั้งหมด และไอออนบวกของโลหะอัลคาไลในโครงสร้าง จะทำหน้าที่ดุลประจุสุทธิให้ซีโอไลต์ สำหรับทุกตำแหน่งหน่วยอะลูมิเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดนั้นๆ อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) และลักษณะโครงสร้างทำให้ซีโอไลต์มีความแตกต่างกัน

การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับ หรือการเร่งปฏิกิริยา ต้องอาศัยหลักการแพร่ของ โมเลกุลสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ซึ่งขนาดรูพรุนของ ซีโอไลต์จะหาได้จากการพิจารณาโพรงเปิด (aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้าง เทระฮีดรอล TO4 โดยขนาดโพรงเปิดที่เล็กที่สุดที่สาร สามารถแพร่ผ่านได้ ต้องประกอบด้วย T8 หน่วย (8T) หรือเรียกว่า 8-membered ring (8MR) โดยโครงสร้าง ซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุน ได้เป็น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.6 นอกจากนี้ ยังพบซีโอไลต์บางชนิดที่มีรูพรุน ขนาดใหญ่พิเศษ (ultralarge pore zeolites) ตัวอย่างเช่น Cloverite (20MR) ขนาดโพรงเปิด 0.60 × 1.32 นาโนเมตร VPI-5 (18MR) ขนาดโพรงเปิด



### 2.3.3 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา หรือลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงหรือที่ความดันสูง เพื่อให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการนั้นเพิ่มขึ้น ในที่นี้จะกล่าวถึงการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำของเมทานอล

ในปี 2009 N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati [12] ได้ทำการทดลองปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วย เซอร์โคเนียม ซิงค์ แมกนีเซียม โซเดียม และอลูมิเนียม เพื่อเป็นการลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ดังตารางที่ 2.7 พบว่าเมื่อเจือสารธาตุข้างต้นลงไปแล้วค่าความเป็นกรดลดน้อยลงและเพิ่มค่าการเลือกเกิด

ตารางที่ 2.7 ค่าความเป็นกรด ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์

Catalyst	Acidity (mmole NH <sub>3</sub> /g cat.)			Conversion (%)	Selectivity(%)
	Weak	Medium	Strong		
HZSM-5	0.261	0.322	0.264	0.847	68
Mg-HZSM-5	0.363	0.353	0.140	0.856	81
Zn-HZSM-5	0.413	0.370	0.095	0.878	85
Al-HZSM-5	0.311	0.506	0.074	0.891	91
Zr-HZSM-5	0.362	0.497	0.064	0.923	94
Na-HZSM-5	0.415	0.351	0.098	0.864	82

### 2.3.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [13-15]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามเวลา จึงจะต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 ทิศทาง คือ สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจนเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้น ๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนสภาพของเฟส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิม ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการคืนสภาพ (Regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้ง

สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัตินั้นว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน ชนิดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1) การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค แม้ว่าเม็ดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น

2) การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิง (Poisoning) เป็นการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารพอยซันบนพื้นที่ กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorptions) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป และไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซันจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น สารพอยซันจึงหมายถึงสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

3) การเสื่อมสภาพจากการเกิดถ่านโค้ก (Coking) ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นที่กัมมันต์แบบกายภาพ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือ การเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20 % บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา การสะสมของกลุ่มคาร์บอนบนโลหะออกไซด์คล้ายกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์เซชันแบบควบแน่น ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นถ่านโค้กได้ง่าย

4) การเสื่อมสภาพจากการซินเทอริง (Sintering) ซินเทอริง เป็นการลดลงของพื้นที่ผิวกัมมันต์โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อนและทางกายภาพสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับซึ่งเป็นการเคลื่อนมารวมกันทำให้เป็นผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือการกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สภาวะดำเนินการสารปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ เป็นต้น

5) การเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงในสภาวะของแข็ง (Solid state transformation) เป็นการเสื่อมสภาพที่เป็นผลต่อเนื่องและรุนแรงขึ้นจากกระบวนการซินเทอริงที่อุณหภูมิที่สูงมากขึ้น คือ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกระตุ้นกับตัวรองรับ การรวมตัวกันย่อมทำให้พื้นที่ผิวกัมมันต์มีค่าน้อยลง

## 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [1-4,16-19]

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยากรดนั้นสามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

### 2.4.1 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis)

เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่ได้รับความนิยมในการผลิตผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์ หลายประเภท เช่น เซรามิกส์ชั้นสูง วัสดุทนไฟ ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุประกอบ อัลลอย และวัสดุนาโน กว่า 500 ชนิด สามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอก ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาล้น สามารถเตรียมผงละเอียดโดยไม่จำเป็นต้องผ่านการบด ย่อยลดขนาด ซึ่งวิธีนี้อาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ของสารตั้งต้น โดยให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อาจเป็นสารประกอบหรือของผสมระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิง จากการศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อน พลังงานที่ระบบคายออกมาจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และเนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะ เป็นแก๊สในปริมาณมาก ซึ่งเป็นการป้องกันการจับตัวของอนุภาคไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็ก

### 2.4.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน ในการเตรียมผงเซรามิกส์ เนื่องจากผลที่เตรียม ได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบเคมีและขนาดของอนุภาค สามารถเตรียมในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ และความดันสูงปานกลาง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลซิเนชัน (Calcination) และมีอุณหภูมิของการเผาผนึก (Sintering temperature) ต่ำ เมื่อเทียบกับผงที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเตรียมทางเคมีอื่นๆ เพราะอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า แต่วิธีการสังเคราะห์แบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส (pH) อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา วิธีไฮโดรเทอร์มอล ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารเฟอร์ไรต์เล็กทริก ทั้งผงและฟิล์มบาง

### 2.4.3 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีการเตรียมที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ที่สภาวะปกติในห้องปฏิบัติการ ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก โดยการนำ พรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วมแต่จะทำให้อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อทำให้สารละลายตกตะกอน แล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป วิธีโซลเจลมักใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยารวมตัว (Condensation) ได้โซลของโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโน การเตรียมวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูงแต่มีข้อเสียตรงที่โลหะอัลคอกไซด์มีราคา

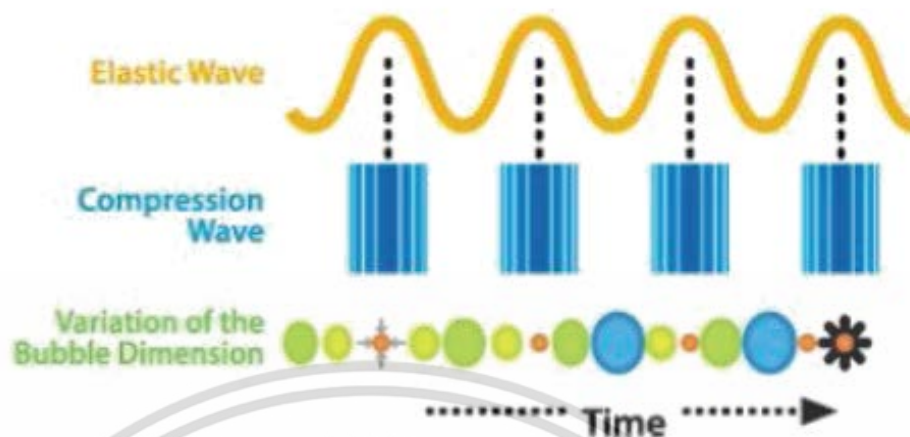
แพง และส่วนใหญ่ไว้วางใจต่อความชื้นและแสง ทำให้การเก็บรักษาสารมีความยุ่งยาก นอกจากนี้โลหะอัลคอกไซด์บางตัวไม่มีการผลิตขายในท้องตลาด

#### 2.4.4 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นวิธีของการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสาร ที่เราสนใจ ซึ่งอยู่ในเฟสของสารละลายจะถูกทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของของแข็ง หรือที่เรียกว่า ตะกอน โดยเพิ่มสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอน เช่น ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ความเข้มข้น บรรยากาศและอัตราการผสมสารละลาย เป็นต้น ซึ่งจะบริสุทธิ์แค่ไหนนั้นจะพิจารณาจากการเปรียบเทียบ ระหว่างค่าผลคูณของไอออน (Ion product) กับค่าคงที่ของการละลาย (Solubility product constant :  $K_{sp}$ ) เป็นวิธีที่มีกระบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ได้ผลผลิตที่สูง และจะเรียกชื่อวิธีการสังเคราะห์ตามชนิด ของตัวกลางหลักที่ใช้ ทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์ (Precursor) หรือสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการ มาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ คือสารละลายไนเตรด อะซีเตด ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วน พรีซิพิตเตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยม เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) และโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เป็นต้น

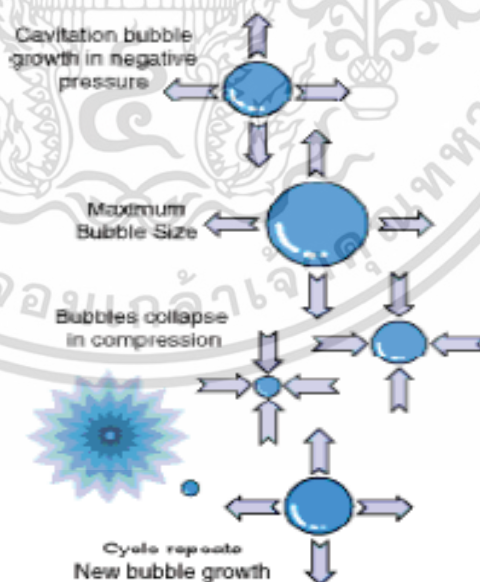
#### 2.4.5 การตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ (Co-precipitation with ultrasound assisted)

เป็นวิธีที่พัฒนาจากการตกตะกอนร่วมโดยการใช้สมบัติของคลื่นอัลตราซาวด์เข้ามาให้พลังงานและการเข้าทำปฏิกิริยาในการตกตะกอนร่วม โดยหลักการของการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ โดยให้คลื่นผ่านของเหลวหรือสารละลายฟุ้งเหมือนน้ำพุและบางครั้งจะเกิดปรากฏการณ์ควิเตชันที่เกิดในของเหลวของการสั่นของวัสดุ และสมบัติของเม็ดหมอกที่สำคัญต่อการหาค่าต่าง ๆ โดยขึ้นกับสมบัติทางธรรมชาติต่าง ๆ ของ สารละลาย ความถี่และความแรงหรือกำลังของลำอัลตราซาวด์ เมื่อคลื่นอัลตราซาวด์ผ่านสารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มมากขึ้นคลื่นเล็ก ๆ จะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่น เริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ ก็จะทำให้เกิดเป็นหยดที่มีลักษณะคล้ายน้ำพุออกมาโดยเมื่อคลื่นอัลตราซาวด์ผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดส่วนอัดและส่วนขยายขึ้นในของเหลวดังรูป 2.10



รูปที่ 2.10 ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราซาวด์ [16]

ขณะที่เกิดส่วนขยายของเหลวจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็ก ๆ ของอากาศ หรือแก๊สที่เป็นไอของสารละลายที่คลื่นอัลตราซาวด์ผ่านเข้าไปซึ่งมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น ฟองเหล่านี้จะขยายจนมีขนาดใหญ่โตมากที่สุด ซึ่งขึ้นกับสมบัติของสารละลายนั้น ๆ เช่น ความหนืด ความดันไอ เมื่อความดันในตัวของเหลวลดลงสู่ความดันปกติ ความดันจากส่วนอัดที่เกิดตามมาทำให้ฟองเหล่านี้ยุบตัวลงอย่างรวดเร็ว และเกิดการระเบิดส่งคลื่นกระแทกที่รุนแรงออกไปเกิดเป็นละอองเล็ก ๆ จำนวนมาก ซึ่งมองด้วยตาเปล่า จะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าควิเทชัน (Cavitation) ดังรูปที่ 2.11 ในเทคนิคนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีขนาดเล็กจึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสูง

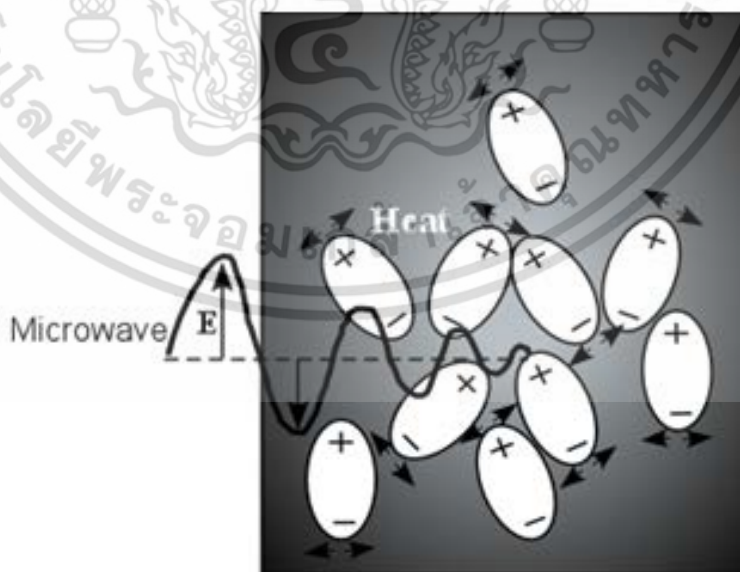


รูปที่ 2.11 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.4.6 การตกตะกอนร่วมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ (Co-precipitation with microwave assisted)

การตกตะกอนร่วมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟเพื่อเป็นการลดกระบวนการทางความร้อนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคลื่นไมโครเวฟเรียงตัวของโมเลกุลสาร โดยปกติแล้วโมเลกุล จะไม่มีแบบแผน อย่างไรก็ตามโมเลกุลเหล่านี้จะมีประจุไฟฟ้าบวกและลบอยู่ภายในตัว ประจุเหล่านี้จะมีปฏิกิริยาตอบสนองกับสภาวะแม่เหล็กไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟ มีผลทำให้โมเลกุลหมุนตัวไปมาเสียดสีกันเกิดเป็นความร้อนขึ้นได้ เมื่อเตาอบไมโครเวฟทำงาน ประจุไฟฟ้าบวกและลบในตัวโมเลกุลของสารจะสนองตอบกับสภาวะแม่เหล็กไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟในลักษณะเดียวกับที่ผงตะไบเหล็กจัดเรียงตัวตามสนามแม่เหล็กของแท่งแม่เหล็ก โมเลกุลของสารจะจัดระเบียบเรียงตัวกันในลักษณะที่ประจุไฟฟ้าภายในตัวโมเลกุลนั้น ๆ เรียงตัวขนานกันกับเส้นแนวแรงในสนามแม่เหล็ก (เส้นที่มีลักษณะเป็นคลื่น) ในขณะที่สนามแม่เหล็กของคลื่นไมโครเวฟเปลี่ยนทิศทาง (เส้นเต็มและเส้นประที่มีลักษณะเป็นคลื่น) โมเลกุลของสารก็จะเกิดการหมุนเคลื่อนที่ตามไปด้วย ทั้งนี้เพื่อพยายามเรียงตัวมันให้อยู่ในแนวขนานกับสนามแม่เหล็กให้ได้เสมอ และเนื่องจากคลื่นไมโครเวฟมีการเปลี่ยนทิศทางในอัตราสูงถึง 4.9 พันล้านครั้งต่อวินาที จึงมีผลให้โมเลกุลของสารซึ่งจะสั่นสะเทือนด้วยอัตราความถี่เท่ากันนี้เสียดสีกันเกิดความร้อน ดังรูปที่ 2.12 แสดงการเกิดความร้อนของสารเมื่อให้คลื่นไมโครเวฟ ให้ความร้อนภายในของโมเลกุลของสารนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นคลื่นไมโครเวฟสามารถใช้ในขั้นตอนการให้ความร้อนเพื่อให้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบเมทัลไนเตรตที่ตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตนั้นเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบออกไซด์ได้ด้วยความร้อนภายในที่ได้จากการสั่นและการเสียดสีของโมเลกุลสามารถทำให้สารประกอบเมทัลไนเตรตและตะกอนของสารประกอบเมทัลคาร์บอเนตสามารถเปลี่ยนเป็นสารประกอบเมทัลออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ในช่วงเวลาของการให้คลื่นไมโครเวฟที่เหมาะสม



รูปที่ 2.12 การเกิดความร้อนภายในเตาไมโครเวฟ [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.7 วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก (Wet-Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะวงไวมาเติมลงไป โดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ซุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้เช่น ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) อลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น

### 2.4.8 วิธีเอ็บซุ่มเปียกแบบพอดิ ( Incipient wetness impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเอ็บซุ่มเปียกแบบพอดิเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมสารละลายหรือสารเจือลงไปในตัวรองรับที่มี รูพรุน โดยสารที่เจือมักเป็นโลหะที่อยู่ในรูปของสารละลายเพื่อให้การเติมหรือการเจือนั้นปริมาตรของสารละลายจะต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวรองรับนั้นมักนิยมใช้กับซิลิกา อลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เป็นต้น

## 2.5 เทคนิคและเครื่องมือการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ [20-27]

ในการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al บนซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ จากแก๊สสังเคราะห์ได้มีการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ Cu/Zn/Al และตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 ที่ทำการเจือด้วย Zr คือ การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry, SEM-EDS) เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET) และเทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption,  $\text{NH}_3$ -TPD) เทคนิคและหลักการที่น่าสนใจในการดำเนินงานวิจัยดังนี้

### 2.5.1 เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, $\text{NH}_3$ -TPD ) [27]

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการ คายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊สและตัว ดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่ง ปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรด สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ -TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามี ตำแหน่งที่ว่างไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติ ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์ใน แก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่าเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ -TPD) พื้นที่ใต้พีคที่แสดงการคายซับ จะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ว่างไวของ ตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดง ถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทดสอบการคายซับสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตามต้องการ) เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว ในขั้นตอนนี้อาจใช้ แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศ (หรือออกซิเจน) หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตรต่อ นาที) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้ บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) จากนั้น จะผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวถูกดูดซับไปยังตัวเร่ง ปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ปกติทิ้งไว้ ประมาณ 3 ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อกำจัดตัวถูกดูดซับในส่วนที่มากเกินไป ให้คงเหลือ เฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่ง สัญญาณคงที่ เพิ่ม อุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 °C ต่อ นาที) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำ ความร้อน หรือตัว ตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับ ชนิดของสารที่ เป็นตัวถูกดูดซับ



รูปที่ 2.13 เครื่องโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption,  $\text{NH}_3$ -TPD )

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 J.C. Slaat, J.G. van Ommen และ J.R.H Ross [7] ในปี 1992 ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ปริมาณสูงโดยการปรับปรุง  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ซึ่ง  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีอัตราส่วน 6:3:1 และทำการปรับปรุง  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ด้วยธาตุหมู่อัลคาไล อัลคาไลน์เอิร์ธ และโลหะทรานซิชันเพื่อสังเคราะห์แอลกอฮอล์จากแก๊สสังเคราะห์ดังตารางที่ 2.8 แสดงตารางของร้อยละการเลือกเกิดของ เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ต่างๆพบว่าร้อยละการเลือกเกิดเมทานอลนั้นจะมีค่าสูงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Cu/ZnO}$  กับการเติม 0.5wt%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ซึ่งจาก

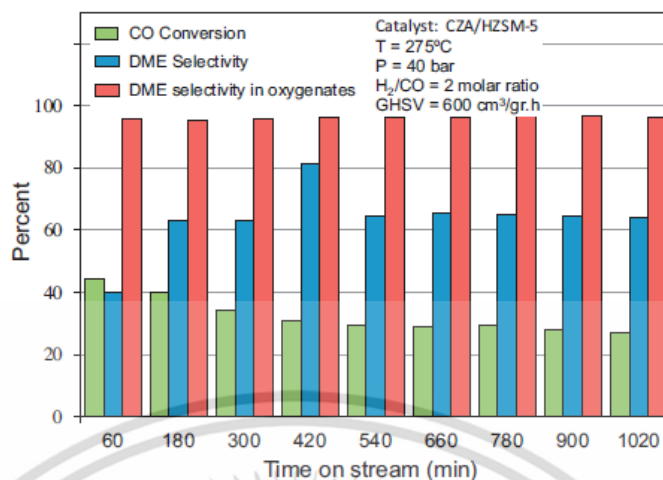
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**2.6.2 WenshengNing, HangyanShen , Huazhang Liu [28]** ในปี 2001 ได้ทำการศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด U8 ถูกเตรียมโดยวิธีการ oxalate gel-coprecipitation โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ควบคุมความเร็วของการปั่นกวน โดยเติมสารละลายกรดออกซาลิก ลงในสารละลายผสมของ คอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และอลูมิเนียมไนเตรต ปล่อยให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที และปั่นกวนเบาๆ หลังจากนั้นนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ น้ำ ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 323 K จนกว่าสารละลายจะระเหยออกไปจนหมด จากนั้นนำเอาตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 383 K ทั้งไว้ 1 คืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 423K 1 ชั่วโมง, 473K 1 ชั่วโมง, 523K 1 ชั่วโมง, 573K 1 ชั่วโมง และ 633K 4 ชั่วโมง ที่บรรยากาศทั่วไป หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอัดที่ความดัน 3 เมกะปาสคาล ผ่านตะแกรงที่มีขนาดระหว่าง 40 และ 60 mesh อัตราส่วนต่อมวลของ คอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 60:40 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา C9 มีอัตราส่วนของ  $\text{CuO:ZnO:Al}_2\text{O}_3$  เหมือนกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา U8 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารตั้งต้น แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตโดยใช้เทคนิค scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction (XRD) ในการทดสอบเอกลักษณ์ โดยการนำทองแดงและสังกะสีมาผสมเป็นเนื้อเดียวกันในตัวเร่งปฏิกิริยา U8 ด้วยวิธีการ oxalate gel-coprecipitation method แต่มวลทองแดงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา C9 ที่ทำมาจากสารตั้งต้นแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตจะมีความแตกต่างของการกระจายองค์ประกอบที่น้อยทำให้ C9 ใช้งานได้ง่ายกว่า U8 กระบวนการที่ใช้จะใช้การตกตะกอนของ U8 ซึ่งมีส่วนช่วยใน isomorphous substitution ของทองแดงและสังกะสี โดยซิงค์ออกไซด์ที่ใส่ส่วนใหญ่จะเป็นอนุภาคสัณฐาน หรือ ผลึกเล็กๆ โดยความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ของ U8 จะมีความว่องไวกว่า C9

ซึ่งในงานวิจัยข้างต้นนี้เป็นการสังเคราะห์โดยใช้ตกตะกอนแบบโซลเจลเคมี ต่างกับงานวิจัยนี้ที่ทำการสังเคราะห์ตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต

**2.6.3 Reza khoshbin และ Mohammad Haghghi [4]** ในปี 2013 ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก๊สสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์เชื้อเพลิงสะอาดโดยใช้ข้อดีของอัลตราซาวด์สำหรับการเตรียมตัวเร่งระดับนาโน  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บน HZSM-5 ในอัตราส่วน 2:1 ด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก ตกตะกอนร่วม  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  กับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ในการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เข้าด้วยกัน และตกตะกอนร่วม  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  และผสมทางกายภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เข้าด้วยกัน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเมทิลไนเตรต วิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FESEM, BET, TPR analysis และ FTIR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับคลื่นอัลตราซาวด์ให้การกระจายตัวได้ดีมีขนาดอนุภาคเล็กเท่ากับ 47.86 นาโนเมตร และให้พื้นที่ผิวมากที่สุดคือ  $142.7\text{m}^2/\text{g}$  ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าร้อยละ 90 ที่อุณหภูมิ  $275^\circ\text{C}$  และความดัน 4 เมกะปาสคาล ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 เวลาของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับคลีนอัลตราซาวด์

ในงานวิจัยนี้ยึดถืออัตราส่วนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์วิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตและการควบคุมค่าความเป็นกรดเบส จะมีข้อแตกต่างกับงานวิจัยข้างต้นคือวิธีการในการตกตะกอนร่วมจะไม่ได้ให้ความร้อนในระหว่างการตกตะกอนร่วม และการเผาแคลไซน์ แต่จะให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟแทนที่การให้ความร้อนในการตกตะกอนร่วมและการแคลไซน์

**2.6.4 Reza Khoshbin , Mohammad Haghghi และ Nazli Asgari [29]** ในปี 2013 ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ DME แบบทางตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และปรับปรุงซีโอไลต์ชนิด clinoptilolite โดยเติมสารละลาย HNO<sub>3</sub> ที่ความเข้มข้นสูงทำโดยการเตรียมซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด clinoptilolite และใส่สารละลาย HNO<sub>3</sub> ความเข้มข้น 0.01, 0.1, 1, 5 และ 12 N ผสมด้วยอัตราส่วน clinoptilolite : HNO<sub>3</sub> = 1:20 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C กรองด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 อบที่ 110°C 24 ชั่วโมง เผาที่ 500°C 3 ชั่วโมง และเตรียมสารประกอบเมทัลออกไซด์ Cu/Zn/Al = 6/3/1 โดยโมล ทำการตกตะกอนร่วมโดยสารช่วยตกตะกอนคือโซเดียมคาร์บอเนตควบคุมอุณหภูมิที่ 70°C และค่าความเป็นกรดด่างที่ 7 ทำการปั่นกวน ใส่ clinoptilolite ที่ได้ทำการปรับปรุงด้วย HNO<sub>3</sub> ในอัตราส่วน Cu-Zn-Al : clinoptilolite = 2:1, 4:1 และ 5:1 โดยน้ำหนัก ทำการปั่นกวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง กรองและล้างตะกอน 3 ครั้ง อบที่ 110°C 12 ชั่วโมง เผาที่ 350°C 5 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบเอกลักษณ์และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้เทคนิค XRD, FESEM, BET, NH<sub>3</sub>-TPD, IR และ TCD เมื่อทำการปรับปรุงซีโอไลต์พื้นฐานวิธานเปลี่ยนจาก leaf-like เป็น needle-like เมื่ออัตราส่วนของ Cu,Zn,Al/c clinoptilolite เพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และที่อัตราส่วน 4:1 เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ 300°C 4 เมกะปาสกาล เกิดได้ดีและมีเสถียรภาพ

ในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al วิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตและการควบคุมค่าความเป็นกรดเบส จะมีข้อแตกต่างกับงานวิจัยข้างต้นคือวิธีการใน

การตกตะกอนร่วมจะไม่ได้ให้ความร้อนในระหว่างการตกตะกอนร่วม และการเผาแคลไซน์ แต่จะให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟแทนที่การให้ความร้อนในการตกตะกอนร่วมและการแคลไซน์ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้คือซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และอุณหภูมิในการใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์คือ  $250^{\circ}\text{C}$

**2.6.5 Y. Fernández และคณะ [30]** ในปี 2009 ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยคลื่นไมโครเวฟของ  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  และ  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยใช้ยูเรียไฮโดรไลซิสเป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  และ  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยใช้วิธีการตกตะกอนและใช้คลื่นไมโครเวฟเข้าช่วยเป็นการให้ความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นนำไปล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนอบที่  $80^{\circ}\text{C}$  4 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่  $300^{\circ}\text{C}$  3 ชั่วโมง เทียบกับการตกตะกอนโดยใช้เตาให้ความร้อนด้วยไฟฟ้าและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDS พบว่าการขนาดอนุภาค การกระจายตัว และองค์ประกอบทางกายภาพนั้นไม่แตกต่างกันแต่ด้วยเทคนิคไมโครเวฟนั้นสามารถลดระยะเวลาในการให้ความร้อนและเป็นการประหยัดพลังงานในการสังเคราะห์

ในงานวิจัยนี้วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$  วิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ เช่นเดียวกับงานวิจัยข้างต้น จะมีข้อแตกต่างกับงานวิจัยข้างต้นคือวิธีการในการตกตะกอนร่วมจะไม่ได้จะใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นพรีซิพิตเตอร์แทนยูเรียไฮโดรไลซิส การเผาแคลไซน์ แต่จะให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟแทนที่การให้ความร้อนในการตกตะกอนร่วมและการแคลไซน์

**2.6.6 Zhong Li ,Shaowei Yan และ Hui Fan [31]** ในปี 2013 ทำการศึกษาการเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยการใส่คลื่นไมโครเวฟสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลในวัฏภาคของเหลว โดยทำการตกตะกอนร่วม  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  กับ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  โดยใช้คลื่นไมโครเวฟโดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในเตาไมโครเวฟ  $60-90^{\circ}\text{C}$  และอุณหภูมิในเตาไมโครเวฟสำหรับการเติบโตของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ล้างตะกอนจากนั้นนำไปอบที่  $110^{\circ}\text{C}$  12 ชั่วโมง เเผาที่  $350^{\circ}\text{C}$  1 ชั่วโมง และนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์คือ XRD, FT-IR, DTG, HR-TEM, H<sub>2</sub>-TPR และ XPS พบว่าการใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยตกตะกอนที่อุณหภูมิ  $60-90^{\circ}\text{C}$  พบสารประกอบเมทัลไฮดรอกไซด์ และสารประกอบเมทัลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ เมื่อนำไปแคลไซน์แล้วสารประกอบดังกล่าวเปลี่ยนเป็นออกไซด์ และเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาสามารถสังเคราะห์เมทานอลได้มากกว่าร้อยละ 90

ในงานวิจัยนี้ใช้กระบวนการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ แต่ตัวแปรที่ใช้เป็นเวลาในการให้ความร้อนภายใต้การให้คลื่นไมโครเวฟ อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$  ต่างกัน และให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟแทนที่การให้ความร้อนในการตกตะกอนร่วมและการแคลไซน์

**2.6.7 P.S. Sai Prasad และคณะ [32]** ในปี 2008 ทำการศึกษาเกี่ยวกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชันที่ต่างกันไปแบบ โดยการตกตะกอนร่วมของ  $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (CZA) สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล และใส่ซีโอไลต์เพื่อทำการสังเคราะห์ DME โดยใช้ซีโอไลต์ต่างชนิดกันคือ Ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY โดยส่วนของเมทัลออกไซด์ที่ใช้ ในอัตราส่วน  $\text{CuO}$  50%wt ,  $\text{ZnO}$  40%wt และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10%wt และนำมาใส่ ซีโอไลต์ให้ได้ช่วงของความเป็นกรด-ด่างที่ 5.5 ทำการตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอนโดยค่าความเป็นกรด-ด่างสุดท้ายคือ 10.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

– 11.0 ควบคุมอุณหภูมิระหว่างการตกตะกอนที่  $70^{\circ}\text{C}$  ปั่นกวนทิ้งไว้ 3 ชั่วโมงจากนั้นกรองตะกอนแล้วตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมงในอุณหภูมิห้อง อบที่อุณหภูมิ  $110^{\circ}\text{C}$  12 ชั่วโมง เเผาแคลไซน์ที่  $350^{\circ}\text{C}$  5 ชั่วโมง นำไปทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค BET, XRD และ  $\text{NH}_3$ -TPD พบว่าจากทางลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นผิวที่มีความเป็นกรด ค่าความเป็นกรดที่มากที่สุดคือ CZA/Y, CZA/Ferrierite, CZA/HZSM-5 และ CZA/NaY ตามลำดับ เมื่อนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สชีวมวลที่อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  และที่ความดัน 4 เมกะปาสคาล โดยที่ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA/Y ให้ผลมากที่สุดคือ ร้อยละ 29.7 และร้อยละ 22.7 ตามลำดับ รองลงมาคือ CZA/Ferrierite, CZA/HZSM-5 และ CZA/NaY ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนของ Cu/Zn/Al ที่แตกต่างกันคือ 6/3/1 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้คือ HZSM-5 เพื่อเป็นการปรับปรุงสภาพความเป็นกรดของ HZSM-5 เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ดีขึ้นโดยใช้ Zr เจือบน HZSM-5 และเป็นวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้การบดผสมแบบกายภาพ

**2.6.8 Suk-Hwan Kang และคณะ [33]** ในปี 2008 ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ในซีโอไลต์ (Ferrierite, ZSM-5 และ Y) และทำการปรับปรุงซีโอไลต์โดยการเจือ Zr 3%wt. โดยการทำให้อิ่มตัว (Impregnation) อบที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  12 ชั่วโมง เเผาที่  $400^{\circ}\text{C}$  5 ชั่วโมง และทำการตกตะกอน  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 = 46/40/14$  โดยน้ำหนัก โดยมีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ควบคุมอุณหภูมิที่  $70^{\circ}\text{C}$  ค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 เเผาแคลไซน์ที่  $350^{\circ}\text{C}$  5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารประกอบ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  และซีโอไลต์ที่ได้ทำการเจือไว้มาผสมกันในอัตราส่วน 70 : 30 %wt. ผสมกันและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิค BET, BJH, SEM, XRD และ  $\text{NH}_3$ -TPD พบว่า  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ในซีโอไลต์ที่เจือเซอร์โคเนียมชนิด Ferrierite ให้ค่าการเลือกของ DME มากที่สุด มีความเสถียรสูงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ P.S. Sai Prasad และคณะ เนื่องจาก HZSM-5 ได้ผลที่ไม่โดดเด่นนักจึงนิยมนำมาปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ดียิ่งขึ้น ในอัตราส่วนร้อยละการเจือ Zr ที่ 2%-6%

**2.6.9 Dongsen Mao และคณะ [34]** ในปี 2010 ได้ทำการศึกษา การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  กับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่เจือด้วยแอนติโมนี โดยปรับอัตราส่วนของแอนติโมนีที่ทำการเจือลงไป 0 - 30 %wt. โดยทำการผสมใน Ball Mill เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เเผาแคลไซน์ที่  $500^{\circ}\text{C}$  5 ชั่วโมง ผสมกับ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  เป็นสารมาตรฐาน โดยใช้อัตราส่วน HZSM-5 ที่เจือแอนติโมนี :  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 = 1:4$  ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งด้วยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD และ TCD พบว่าการเลือกของ DME เพิ่มขึ้นเมื่อเจือ แอนติโมนีใน HZSM-5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือแอนติโมนีลงไปทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีเยี่ยม มีเสถียรภาพ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง และความดันเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง

ในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนของ Cu/Zn/Al ที่ผสมกับ HZSM-5 ที่แตกต่างกันคือ 2:1 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้คือ HZSM-5 เพื่อเป็นการปรับปรุงสภาพความเป็นกรดของตัว Zr เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ดีขึ้นโดยใช้ Zr เจือบน HZSM-5 และเป็นวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้การบดผสมแบบกายภาพ

**2.6.10 N. Khandan, M. Kazemeini และ M. Aghaziarati [12]** ในปี 2009 ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล โดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 โดยทำการเจือโลหะ Mg, Na, Zr, Al และ Zn ในอัตราส่วน 5%wt ด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก อบที่อุณหภูมิ 110°C ซ้ำมคั้นและเผาแคลไซน์ที่ 450°C โดยทำการตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XDR, AAS, NH<sub>3</sub>-TPD และ TCD พบว่าเมื่อทำการเจือโลหะลงใน HZSM-5 และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดคือ Al-HZSM-5 ลองลงมา Zn-HZSM-5, Zr-HZSM-5, Na-HZSM-5 และ Mg-HZSM-5 เมื่อทำการตรวจสอบด้วย NH<sub>3</sub>-TPD ค่าเป็นกรด Zr-HZSM-5 มีค่าที่น้อยที่สุดในช่วงของด้าน strong acid site ซึ่งส่งผลต่อการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆน้อย และเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาคาร์บอนเลือกเกิดและร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดอีกด้วยดังตารางที่ 2.9

**ตารางที่ 2.9** ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เมื่อเจือโลหะต่างๆ

Catalysts	Conversion(%)	Selectivity(%)
HZSM-5	78	65
Mg-HZSM-5	81	85
Zn-HZSM-5	85	92
Al-HZSM-5	91	95
Zr-HZSM-5	94	99
Na-HZSM-5	82	89

ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้คือ HZSM-5 เพื่อเป็นการปรับปรุงสภาพความเป็นกรดของ HZSM-5 เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ดีขึ้นโดยใช้ Zr เจือบน HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากงานวิจัยข้างต้นโดยการเจือธาตุต่างๆจะใช้วิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี้ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์เพื่อช่วยให้อนุภาคของธาตุที่เจือสามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ในรูพรุนของ HZSM-5 ได้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการตกตะกอน ( Microwave assisted via Co-precipitation) และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดในที่นี่คือซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือโลหะ Zr ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดิ (Incipient Wetness Impregnation : ICP) ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ โดยงานวิจัยนี้ใช้อุปกรณ์และสารเคมีดังนี้

#### 3.1 อุปกรณ์การทดลอง

อุปกรณ์สำหรับงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ มีดังนี้

- 1) ปีกเกอร์ : Duran
- 2) แท่นใช้ความร้อนชนิดวัดและควบคุมอุณหภูมิพร้อมระบบปั่นกวนแบบแม่เหล็ก และแท่นแม่เหล็กสำหรับปั่นกวน
- 3) กรวยแยก : Witeg
- 4) ชุดอุปกรณ์การกรองลดความดัน และ กระจาขกรอง : Macherey-Nagel GmbH&Co.KG
- 5) โถดูดความชื้น : Thermo Fisher Scientific Inc
- 6) ถ้วยระเหย : HCT Germany
- 7) หลอดหยดสาร แท่งแก้วคนสาร : Local
- 8) ชุดขาตั้ง แคลมป์จับ และโอริง
- 9) เครื่องวัดค่า pH : Denver Instrument, UltraBASIC UB-10
- 10) เครื่องโซนิคเคเตอร์ : Model 1860QTD
- 11) เตาไมโครเวฟ : Sumsung, MS28H5125BK/ST

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 12) ตู้อบ : MEMMERT. UNB 300
- 13) เตาเผา : CHAVACHOTE, L9/12P
- 14) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed bed reactor) : Swagelok
- 15) เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric Analysis, TGA) : Perkin, Pyris 1 TGA
- 16) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD ) : BRUCKER AG, D8 ADVANCE
- 17) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) : ZEISS, EVO@MA10
- 18) เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET) : Quantachrome, Autosorb-1
- 19) เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, NH<sub>3</sub>-TPD) : BEL, Bel cat
- 20) เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph, GC) : Varian, CP-3800

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

สารเคมีที่สำหรับงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ มีดังนี้

- 1) น้ำกลั่นปราศจากไอออน (Deionized water, DI water)
- 2) คอปเปอร์ไนเตรต ไตรไฮเดรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) assay 99.5% บริษัท Laboratory Reagent & Fine Chemicals
- 3) ซิงค์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) assay 98% บริษัท Laboratory Reagent & Fine Chemicals
- 4) อลูมิเนียมไนเตรต โนนเฮไฮเดรต (Al (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O) assay 98% บริษัท Laboratory Reagent & Fine Chemicals
- 5) โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) assay 99.5% บริษัท Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6) เซอร์โคเรนิลคลอไรด์ ออกตะไฮเดรต ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) assay 98% บริษัท ACROS ORGANICS

7) ซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 บริษัท TOSOH CORPORATION

8) แก๊สไนโตรเจน (99.9% purity) บริษัท Praxair

9) แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน บริษัท Praxair

10) แก๊สสังเคราะห์ ( $H_2/CO/Ar$  : 48/48/4) บริษัท TIG

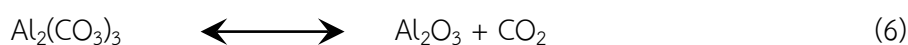
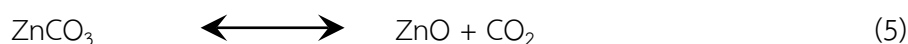
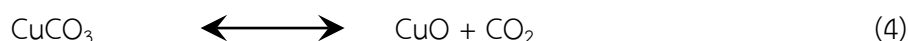
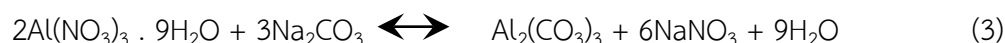
### 3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al (CZA) โดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการตกตะกอน (Microwave assisted via Co-precipitation)



รูปที่ 3.1 การจัดเตรียมอุปกรณ์ในการตกตะกอนร่วม

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al โดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการตกตะกอน โดยใช้อัตราส่วนของ Cu/Zn/Al คือ 6:3:1 โดยโมล โดยมีสมการดังนี้



เตรียมจากสารตั้งต้นคือเมทัลไนเตรตได้แก่ คอปเปอร์ไนเตรต ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) ซิงค์ไนเตรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) และอลูมิเนียมไนเตรต ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) ในอัตราส่วนโมลาร์ 1M ละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออน และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) เป็นสารละลายช่วยในการตกตะกอน นำสารละลายเมทัลไนเตรต และโซเดียมคาร์บอเนตหยดลงในปิกเกอร์มีน้ำกลั่นปราศจากไอออนปั่นกววนโดยใช้แท่งแม่เหล็กปั่นกววนตลอดเวลาโดยควบคุมความเป็นกรด-เบสเท่ากับ  $7 \pm 0.5$  เมื่อหยุดเสร็จแล้วนำสารละลายผสมเข้าเตาไมโครเวฟเพื่อให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟโดยใช้เวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟที่ต่างกันคือ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที กำลังไฟ 1,000 วัตต์ โดยที่คลื่นไมโครเวฟจะเข้าไปให้ความร้อนกับสารละลายเมทัลไนเตรตและเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนจากเมทัลไนเตรตเป็นเมทัลออกไซด์โดยไม่จำเป็นต้องผ่านการเผาแคลไซน์ จากนั้นกรองและล้างตะกอน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ  $110^\circ C$  ซ้ำมคืน

### 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิดHZSM-5 โดยเจือ Zr

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดในที่นี้คือซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือโลหะZr ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้ ( Incipient Wetness Impregnation : ICP) ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ โดยการหยดสารละลายเซอร์โคเนียมคลอไรด์ 2%, 4% และ 6% โดยน้ำหนัก ลงบนถัวยระเหยที่มีซีโอไลต์บรรจุอยู่เป็นเวลา 30นาที โดยให้คลื่นอัลตราซาวด์ตลอดเวลา จากนั้นนำไประเหย 1ชั่วโมง อบที่  $120^\circ C$  ซ้ำมคืน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $500^\circ C$  5ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ  $2^\circ C$  ต่อนาที



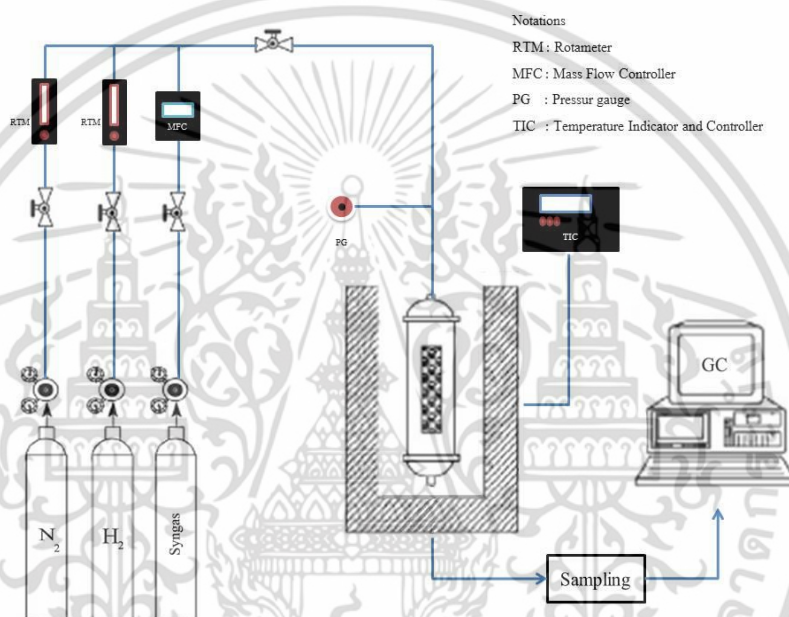
รูปที่ 3.2 การจัดเตรียมอุปกรณ์ในการทำเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้

### 3.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสมกับ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองบดผสมแบบบดผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเม็ดที่อัดคัดขนาดให้มีขนาด 25-35 mesh หรือ 850 ไมโครเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการคัดแยกขนาดแล้วนำมาผสมกับควอทซ์แซนด์ (Quartz sand) เพื่อป้องกันการหลอมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูงได้ ก่อนนำไปบรรจุลงในคอลัมน์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาและนำไปติดตั้งกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)

ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยเริ่มต้นจากการให้แก๊สไนโตรเจน 99% และความร้อน จากอุณหภูมิห้องสู่อุณหภูมิ  $250^\circ C$  จึงทำการเปลี่ยนจากแก๊สไนโตรเจน 99% เป็น

แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน เพื่อเป็นการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจากนั้นเปลี่ยนจากแก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนคือ 1:1 โดยโมล โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็น Internal standard (48.5%CO/ 48.5%H<sub>2</sub>/ 3%Ar) ที่อุณหภูมิ 250°C และความดันที่ 4 เมกะปาสคาล โดยอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 20 มิลลิลิตร/นาที่เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทุกๆชั่วโมงทำการเก็บตัวอย่างแก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยานำไปวิเคราะห์ผลของการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีเพื่อคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion.) ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity.)



รูปที่ 3.3 แผนผังเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

### 3.4 การวิเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์

3.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr 2%, 4% และ 6% โดยใช้กำลังขยาย 5000 เท่า

3.4.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder Diffraction, XRD) เพื่อวิเคราะห์เอกลักษณ์และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr 2%, 4% และ 6% โดยวัด  $2\theta$  ตั้งแต่  $10^\circ - 80^\circ$  และอัตราการเร็วของการเคลื่อนที่ของรังสีเอ็กซ์  $0.02^\circ/\text{วินาที}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric Analysis, TGA) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที โดยการให้พลังงานความร้อนที่อุณหภูมิ 50-900°C อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10°C/นาที

3.4.4 เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET) เพื่อวิเคราะห์ขนาดของพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและ ปริมาตรรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดกรด HZSM-5 เจือ Zr 0%, 2%, 4% และ 6% โดยทำการ Pre-treatment ที่อุณหภูมิ 300°C ก่อนทำการวิเคราะห์ และทำการวิเคราะห์ โดยการดูดซับและคายซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ของไนโตรเจนเหลว

3.4.5 เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, NH<sub>3</sub>-TPD) เพื่อวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr 2%, 4% และ 6% โดยใช้การคายซับของแก๊สแอมโมเนียโดยทำการ Pre-treatment ด้วยแก๊สฮีเลียมที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นลดอุณหภูมิลงให้เหลือ 150°C จากนั้นทำการผ่านแก๊สแอมโมเนียด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาที ไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr โดยให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 10°C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 700°C

3.4.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph, GC) เพื่อทำการวิเคราะห์แก๊สองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์และแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องตรวจวัดดังนี้คือ

3.4.6.1 Thermal conductivity detector (TCD) เป็นการวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และอาร์กอน โดยมีแก๊สนำพา (Carrier gas) คือแก๊สฮีเลียม โดยใช้คอลัมน์ CP-Molseive 5A ความยาว 25 เมตร กว้าง 0.53 มิลลิเมตร โดยใช้ที่อุณหภูมิ 40°C และให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที และอุณหภูมิที่เครื่องตรวจวัดที่ 120°C เพื่อใช้ในการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\%CO_{\text{conversion}} = \frac{\left(\frac{F_{CO}}{Ar}\right)_{in} - \left(\frac{F_{CO}}{Ar}\right)_{out}}{\frac{F_{CO}}{Ar}} \times 100$$

เมื่อ  $\frac{F_{CO}}{Ar}$ ,in คือ อัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$\frac{F_{CO}}{Ar}$ ,out คือ อัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

3.4.6.2 Flame ionization detector (FID) เป็นการวิเคราะห์แก๊สที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีแก๊สนำพา (Carrier gas) คือแก๊สฮีเลียม โดยใช้

คอลัมน์ HP-PLOT/Q ความยาว 30 เมตร กว้าง 0.53 มิลลิเมตร โดยใช้ที่อุณหภูมิ 40°C และให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที และอุณหภูมิที่เครื่องตรวจวัดที่ 250°C เพื่อใช้ในการคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งสามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนของจำนวนคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์

$$\%DME_{\text{selectivity}} = \frac{2DME}{MeOH+2DME+ CO_2+Hydrocarbons}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการตกตะกอน (Microwave assisted via Co-precipitation) ผสมกับซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี (Incipient Wetness Impregnation : ICP) ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ผลการวิจัยดังนี้

#### 4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

##### 4.1.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric Analysis, TGA)

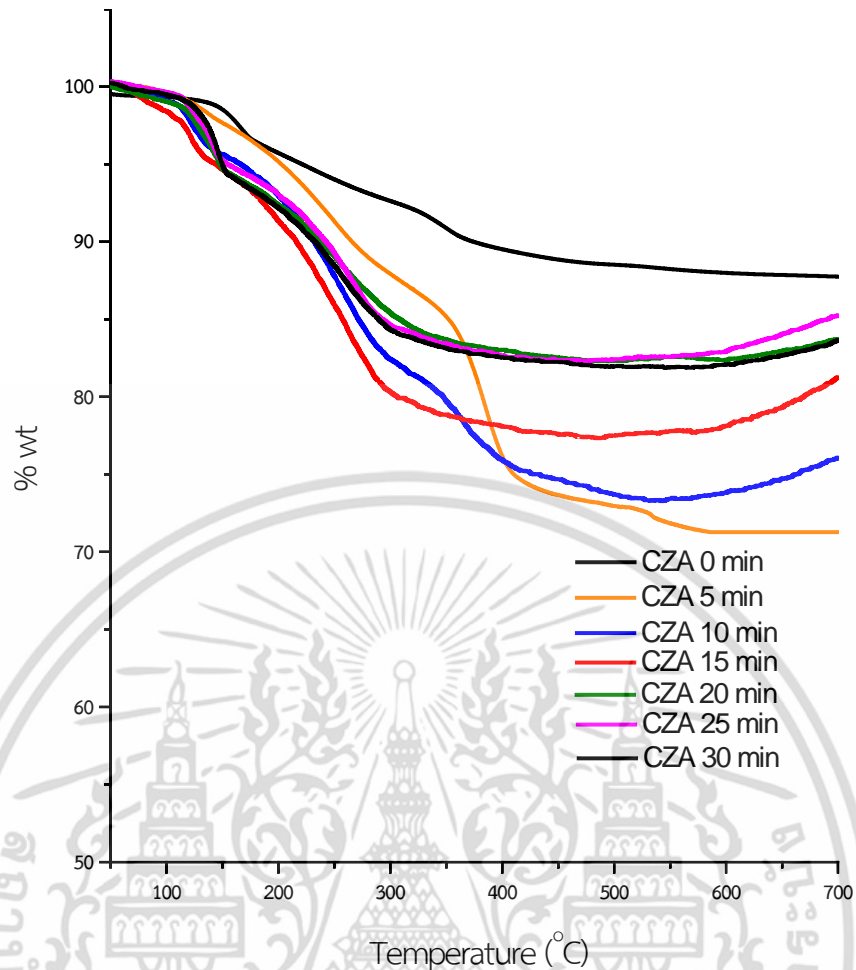
การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้น Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 0-30 นาที นั้นทำเพื่อวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของตัวเร่งในขณะที่ทำการใช้งานที่อุณหภูมิต่างๆ รวมถึงเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เกิดขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน อีกทั้งยังเป็นข้อมูลที่สามารถใช้เพื่อช่วยในการวิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al หลังจากผ่านการเตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 0-30 นาที โดยกำหนดช่วงอุณหภูมิการวิเคราะห์ที่ 50-700 °C ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ให้แผนภาพการสลายตัวทางความร้อนของสารตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 4.1

โดยจากการศึกษาลักษณะของแผนภาพการสลายตัวทางความร้อนพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนทั้งหมด 4 รูปแบบ ดังจำแนกได้ดังนี้คือ

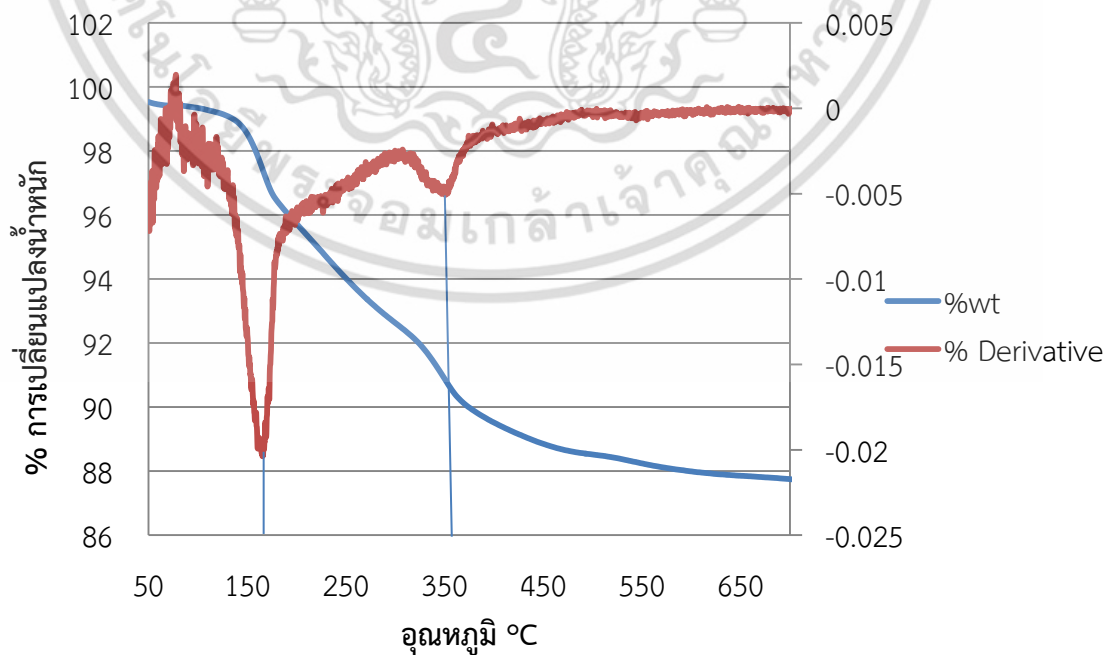
4.1.1.1 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมเป็นเวลา 0 นาที ในรูปที่ 4.2 พบการสลายตัวทางความร้อน ที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ

1) ที่ช่วงอุณหภูมิ 110-190 °C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 160 °C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 3.34

2) ที่ช่วงอุณหภูมิ 300-370 °C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 344 °C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 5.44



รูปที่ 4.1 การสลายทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 0-30 นาที



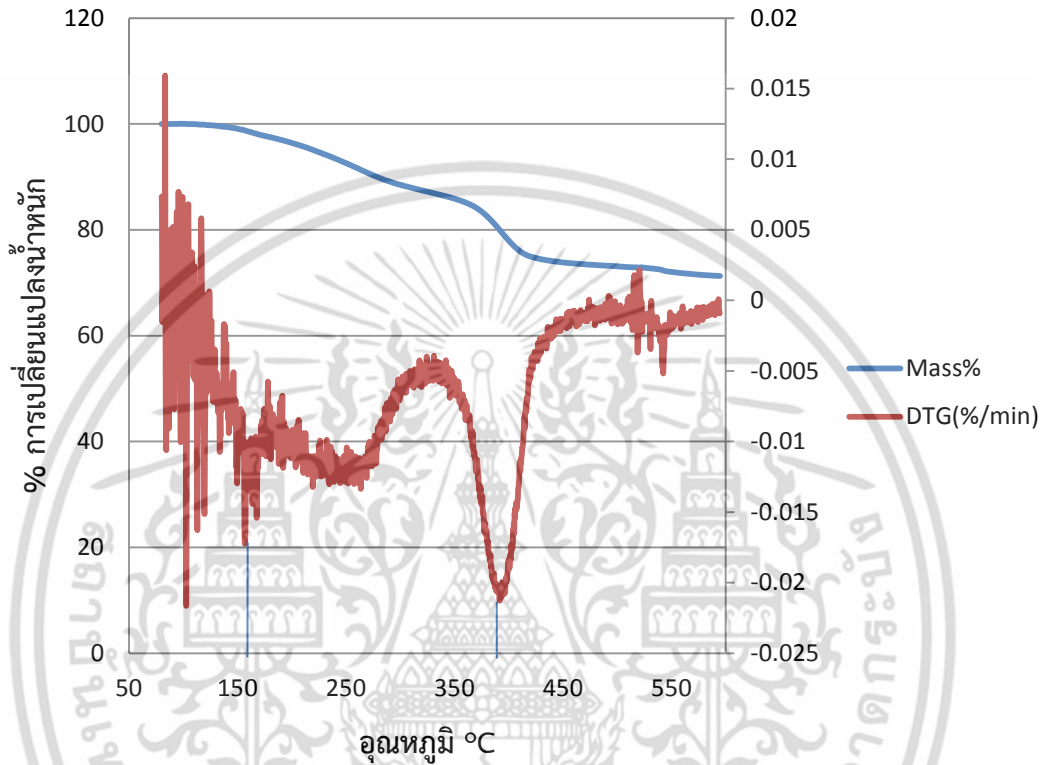
รูปที่ 4.2 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 0 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.1.2 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมเป็นเวลา 5 นาที ในรูปที่ 4.3 พบการสลายตัวทางความร้อน ที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ

1) ที่ช่วงอุณหภูมิ 170-320°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 157°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 9.90

2) ที่ช่วงอุณหภูมิ 330-450°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 391°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 12.26



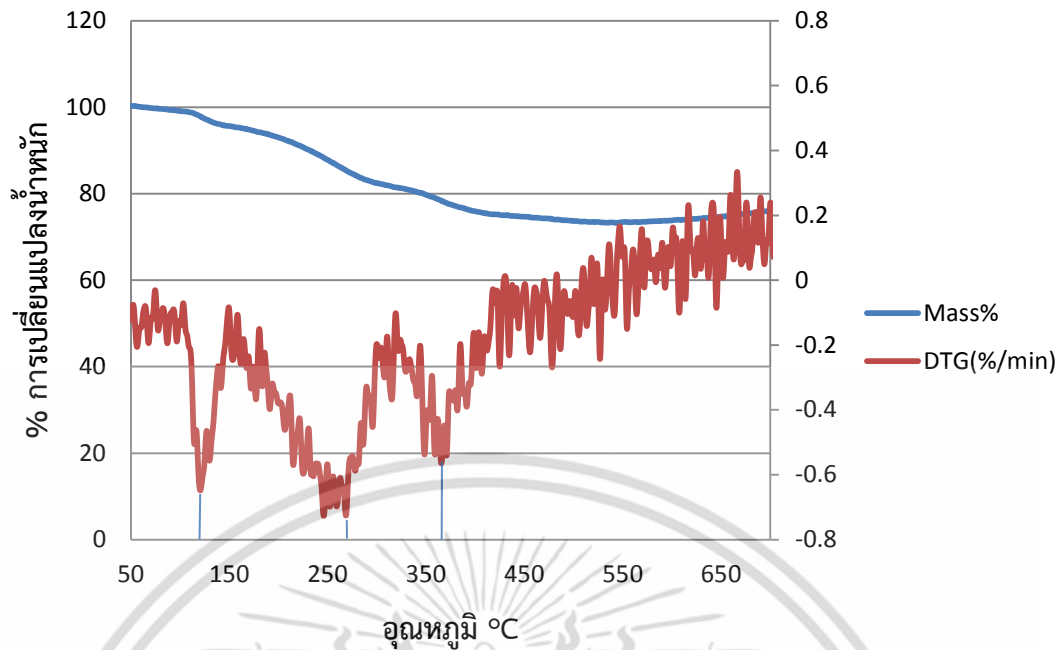
รูปที่ 4.3 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 5 นาที

4.1.1.3 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมเป็นเวลา 10 นาที ในรูปที่ 4.4 พบการสลายตัวทางความร้อน ที่ 3 ช่วงอุณหภูมิ คือ

1) ที่ช่วงอุณหภูมิ 100-150°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 119°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 4.35

2) ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-320°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 267°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 13.98

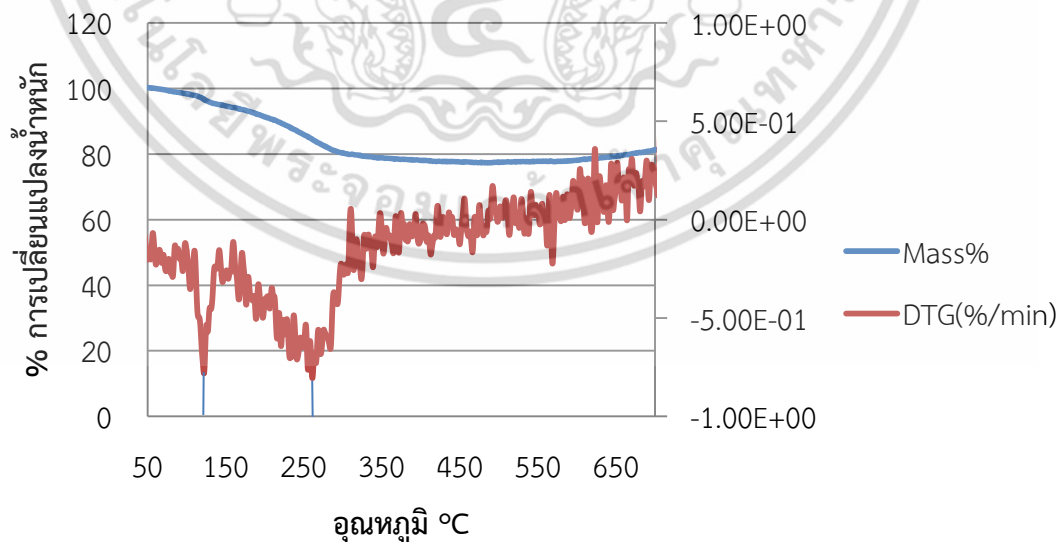
3) ที่ช่วงอุณหภูมิ 320-416°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 370°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 6.16



รูปที่ 4.4 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 10 นาที

4.1.1.4 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนรวมเป็นเวลา 15 นาที ในรูปที่ 4.5 พบการสลายตัวทางความร้อนใน 2 ช่วงอุณหภูมิคือ

- 1) ที่ช่วงอุณหภูมิ 100-150°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 121°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 6.39
- 2) ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-320°C โดยมีการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 255°C และมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 15.92



รูปที่ 4.5 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่การสลายตัวทางความร้อนที่ 20, 25 และ 30 นาที มีการสลายตัวทางความร้อนที่คล้ายคลึงกันกับที่เวลา 15 นาที ดังตารางที่ 4.1

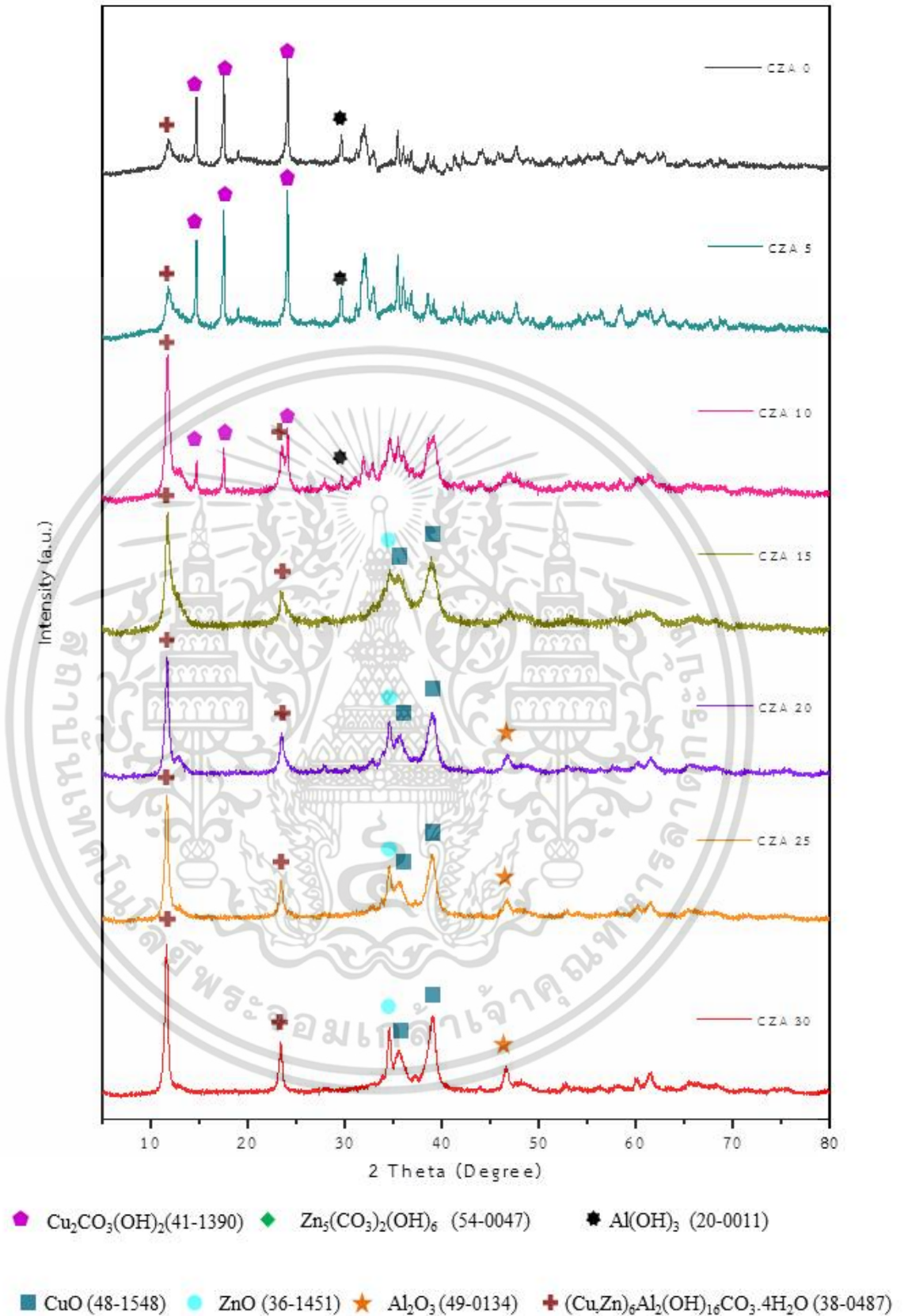
ตารางที่ 4.1 การสลายตัวทางความร้อนของ Cu/Zn/Al ที่เวลา 15-30 นาที

Catalysts	Percentage of weight lost in temperature period (%)		
	100-150 °C	160-320 °C	Total
Cu/Zn/Al microwave 15 min	6.39	15.92	22.31
Cu/Zn/Al microwave 20 min	6.21	11.22	17.43
Cu/Zn/Al microwave 25 min	5.62	11.90	17.52
Cu/Zn/Al microwave 30 min	6.40	11.70	18.10

จากผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสารตัวอย่างทั้ง 7 พบว่าสารตัวอย่างที่ผ่านการให้พลังงานด้วยคลื่นไมโครเวฟที่เวลา 0 5 10 และ 15 นาทีนั้นมีลักษณะของการสลายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนแสดงให้เห็นว่าวิฤภาคของสารที่เกิดขึ้นนั้นมีความแตกต่างกัน ซึ่งการวิฤภาคต่างๆเหล่านี้จะถูกเปรียบเทียบและยืนยันด้วย ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อทำการวิเคราะห์วิฤภาคของการเปลี่ยนเฟสของ Cu/Zn/Al ในแต่ละช่วงเวลาในการความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ

#### 4.1.2 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของธาตุหรือสารประกอบที่มีความเป็นผลึก และสามารถหาคำนวณสมบัติทางกายภาพของผลึกได้โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค XRD เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยให้คลื่นไมโครเวฟช่วยในการตกตะกอนและตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr โดยผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ผ่านการใช้คลื่นไมโครเวฟที่ 0-30 นาที แสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์โดยการ  
ใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

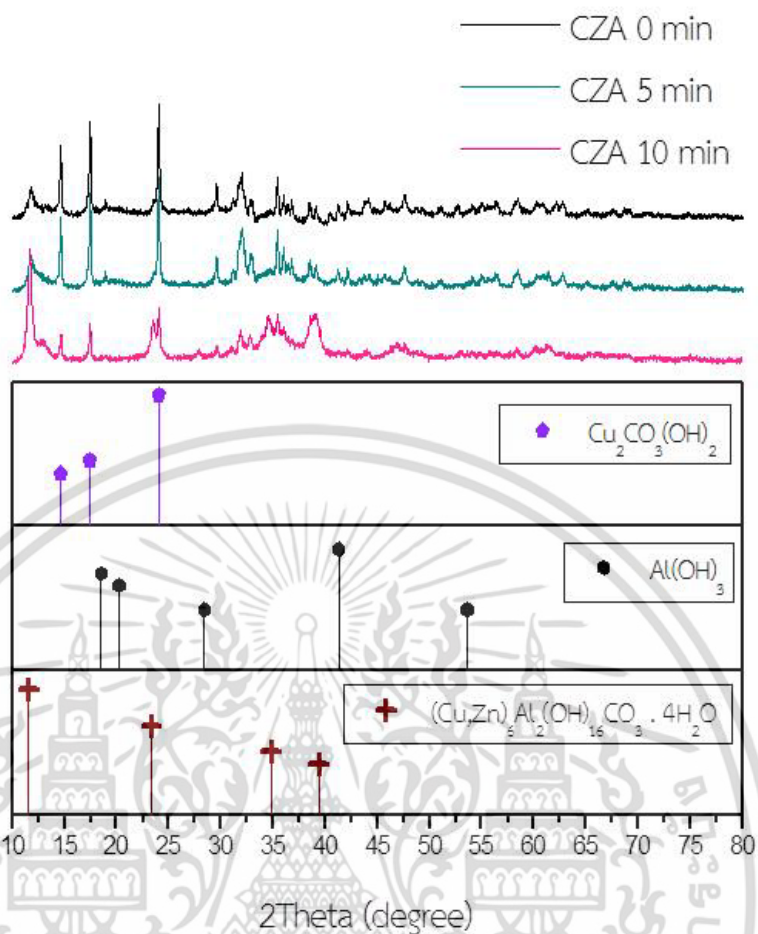
การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ผ่านการใช้คลื่นไมโครเวฟที่ 0-30 นาที ในรูปที่ 4.6 พบว่าพีคที่สอดคล้องกับรูปแบบผลึกของสารประกอบดังนี่คือ

- 1) โครงสร้างผลึกแบบโมนอกลิคของ CuO (JCPDS 48-1548) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $35.55^\circ$ ,  $38.73^\circ$  และ  $46.23^\circ$
- 2) โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ZnO (JCPDS 36-1451) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $31.89^\circ$  และ  $34.40^\circ$
- 3)  $Al_2O_3$  (JCPDS 49-0134) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $35.9^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $37.2^\circ$ ,  $38.9^\circ$ ,  $39.9^\circ$  และ  $45.50^\circ$
- 4) สารประกอบดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม  $((Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O, LDH)$  (JCPDS 38-0487) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $11.55^\circ$ ,  $23.30^\circ$ ,  $34.9^\circ$  และ  $39.0^\circ$  [30-31]
- 5)  $Cu_2CO_3(OH)_2$  (JCPDS 41-1390) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $14.62^\circ$ ,  $17.44^\circ$  และ  $24.02^\circ$  (JCPDS 41-1390) [31]
- 6)  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  (JCPDS 54-0047) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $13.4^\circ$ ,  $27.5^\circ$  และ  $31.5^\circ$  [31]
- 7)  $Al(OH)_3$  (JCPDS 20-0011) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$   $18.5^\circ$ ,  $20.2^\circ$ ,  $28.0^\circ$ ,  $41.0^\circ$  และ  $53.6^\circ$  [31]

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สังเกตได้พบว่าสามารถที่จะแยกองค์ประกอบทางเคมีในเชิงผลึกของสารตัวอย่างที่ผ่านการให้คลื่นไมโครเวฟออกได้เป็น 2 กลุ่มดังนี่คือ

- 1) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สารตัวอย่างหลังผ่านการให้คลื่นไมโครเวฟที่ 0-10 นาที ในรูปที่ 4.7 มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน และสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ  $Cu_2CO_3(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  และ  $(Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  โดยปรากฏแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความสูงของพีคหลักของแต่ละองค์ประกอบดังสรุปไว้ในตารางที่ 4.2 :ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความสูงของพีคหลักของ  $Cu_2CO_3(OH)_2$  ที่  $2\theta$   $14.62^\circ$ ,  $17.44^\circ$  และของ  $Al(OH)_3$  ที่  $2\theta$   $28.0^\circ$  นั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้เวลาในการให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟเพิ่มขึ้น ในขณะที่พีคหลักของ  $(Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (LDH) ที่  $2\theta$   $11.55^\circ$  และ  $23.30^\circ$  มีความสูงเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของ  $Cu_2CO_3(OH)_2$  และ  $Al(OH)_3$  เป็นสารประกอบดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม (LDH) เพิ่มมากขึ้น

แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม (LDH) นั้นจะเริ่มก่อตัวขึ้นเมื่อเริ่มมีการให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟและมีความเสถียรมากขึ้นเมื่อให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟเป็นระยะเวลาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์โดยการ ใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วมที่ 0-10 นาที

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบค่าความเข้มสัมพัทธ์ของ Cu/Zn/Al เวลา 0-10 นาที ที่ 2θ ต่าง

Catalysts	Intensity at 2θ					
	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>			Al(OH) <sub>3</sub>	LDH	
	14.62°	17.44°	24.02°	28.0°	11.55°	23.30°
Cu/Zn/Al microwave 0 min	2,314	2,868	3,210	1,408	1,306	-
Cu/Zn/Al microwave 5 min	2,275	2,796	3,188	1,387	1,406	-
Cu/Zn/Al microwave 10 min	1,274	1,528	1,914	1,022	3,250	1,590

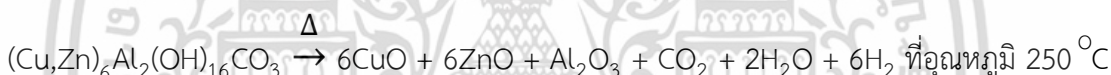
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์หัตถุภาคโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังกล่าวข้างสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสารตัวอย่าง ในข้อที่ 4.1.1 ดังนี้คือ

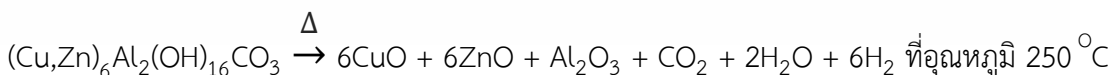
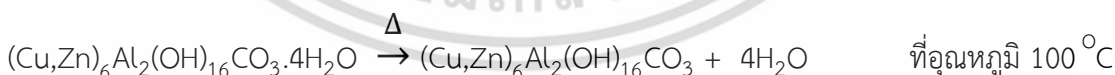
การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นพัทธ์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับการสลายตัวทางความร้อน โดยที่ Cu/Zn/Al ที่ไม่ผ่านการให้ความร้อนด้วย ไมโครเวฟ มีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนในช่วง 110-190°C เป็นการสลายตัวทางความร้อนของ อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นอลูมิเนียมออกไซด์ และที่ 300-370°C เป็นการสลายตัวของ คอปเปอร์คาร์บอเนต เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ดังสมการการสลายตัวทางความร้อนดังนี้



Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟเวลา 5 นาที พบ พิกของสารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม ที่สอดคล้องกับการสลายตัวทางความร้อนที่ 170-320°C เป็นการสลายตัวทางความร้อนของ สารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมเป็นคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ และที่ 330-450°C เป็นการสลายตัวของคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ดังสมการการสลายตัวทางความร้อนดังนี้

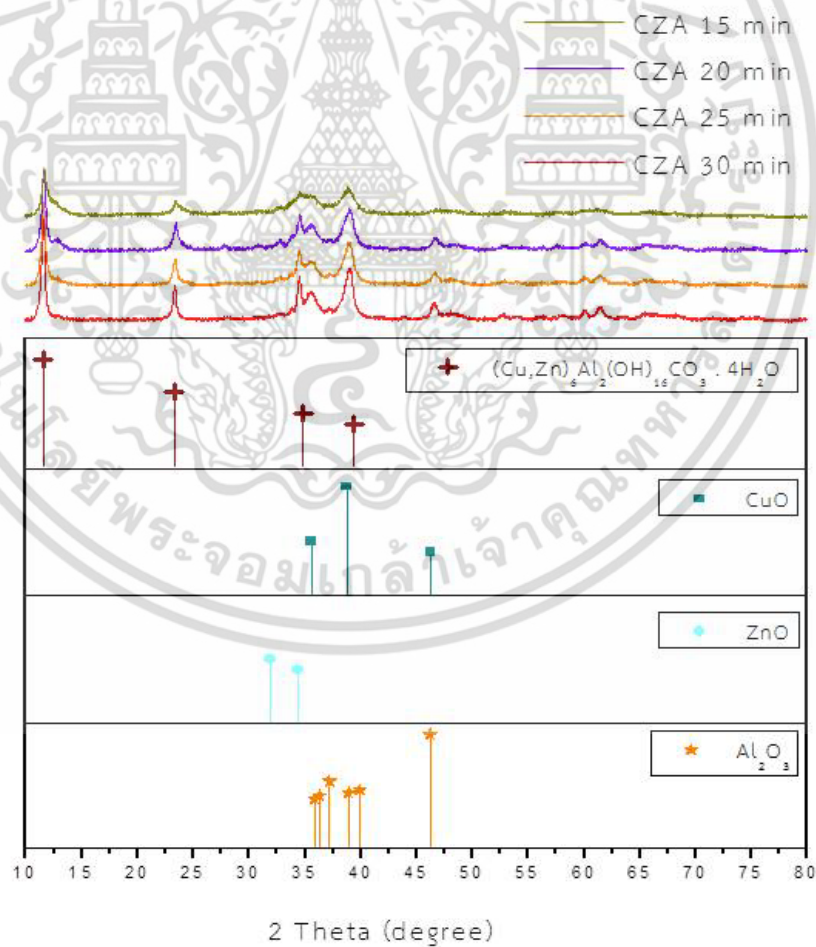
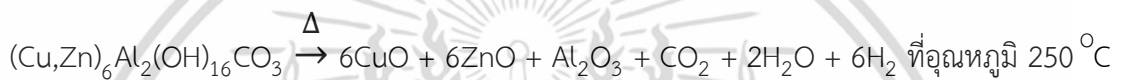
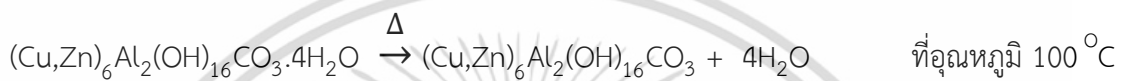


Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเวลา 10 นาที ซึ่งพบพิกของสารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม มีการสลายตัวของน้ำในผลึกในช่วงอุณหภูมิ 100-150°C ต่อมาเป็นการสลายตัวทางความร้อนของ สารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-320°C และ ที่ 320-416°C เป็นการสลายตัวของ คอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ดังสมการการสลายตัวทางความร้อนดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สารตัวอย่างหลังผ่านการให้คลื่นไมโครเวฟที่ 15-30 นาที ในรูปที่ 4.8 มีลักษณะที่คล้ายคลึงกันและสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ สารประกอบเมทัลออกไซด์ คือ CuO ZnO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และสารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียม (Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O โดยปรากฏ พีคหลักของ ของสารประกอบทั้ง 3 นั้นมีความสูงเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างมีความเป็นผลึกมากขึ้นโดยเฉพาะพีคหลักของสารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียม (Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O ซึ่งมีความเข้มสัมพันธ์ สูงที่สุด และยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน ที่พบการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 160-320 °C ของ (Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O เพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้เวลาในการให้พลังงานงานด้วยคลื่นไมโครเวฟเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์โดยการให้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วมที่ 15-30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ประกอบกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน ที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นทำให้ทราบว่า สารตัวอย่างที่สามารถจะนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้นั้น คือสารตัวอย่างที่ผ่านการให้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟในช่วงเวลาดั้งแต่ 15-30 นาที เนื่องจากมีองค์ประกอบหลักที่จำเป็นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างครบถ้วน คือ สารประกอบดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์ลูมิเนียม (LDH) CuO, ZnO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

จึงนำสารตัวอย่างดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมที่สุดที่จะนำไปใช้งานต่อไป จากผลการวิเคราะห์ แสดงขนาดผลึกและการกระจายตัวของผลึก CuO ในตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟในเวลาที่นานขึ้นขนาดของผลึกในช่วงเวลา 15-25 นาทีมีขนาดผลึกเล็กลง และมีการกระจายตัวเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากการเกิดจำนวนนิวคลีโอไซด์ที่จะเปลี่ยนวัฏภาคเป็นสารประกอบ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น แต่การที่ขนาดของผลึกกลับใหญ่ขึ้นเมื่อใช้เวลา 30 นาทีนั้นเป็นเพราะว่าเป็นช่วงเวลาที่อิทธิพลของอัตราการขยายขนาดของเกรนเริ่มปรากฏผล ดังนั้นสารตัวอย่างที่ผ่านการให้พลังงานด้วยคลื่นไมโครเวฟที่เวลา 25 นาทีจึงเหมาะสมที่สุดที่จะนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

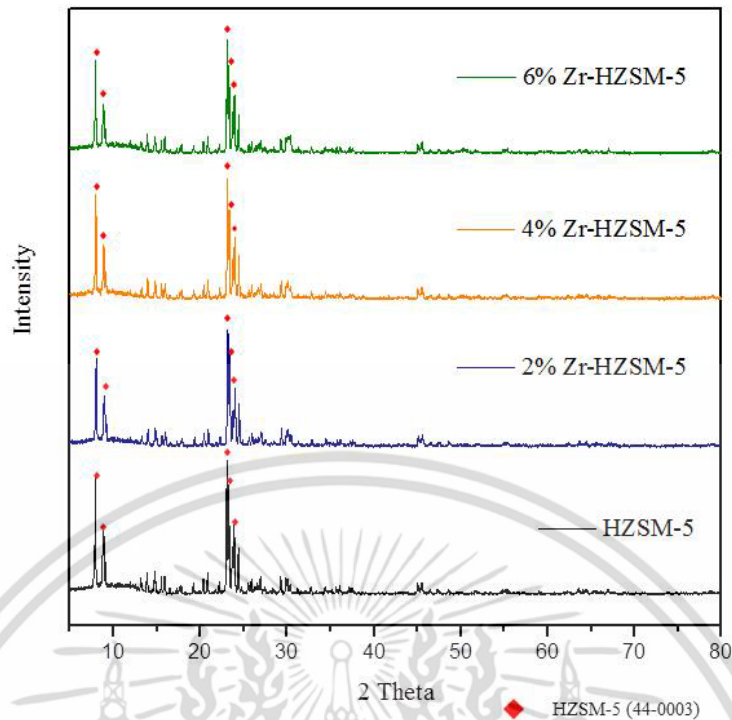
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ในการเตรียมด้วยคลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วม

Catalysts	CuO Crystallite size <sup>a</sup> (nm)	CuO Dispersion <sup>b</sup> (atom/nm <sup>2</sup> )
Cu/Zn/Al with microwave 15 minutes	8.100	11.85
Cu/Zn/Al with microwave 20 minutes	7.450	12.86
Cu/Zn/Al with microwave 25 minutes	5.650	16.99
Cu/Zn/Al with microwave 30 minutes	9.050	10.61

<sup>a</sup> Scherrer equation  $d = \frac{k\lambda}{L \cos\theta}$  [23]

<sup>b</sup> Dispersion  $D = \frac{\%}{d}$  [35]

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr ในอัตราส่วน 2%, 4% และ 6% ด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี้ พบว่าพีครูปแบบผลึกหลักของ HZSM-5 ที่ 2 $\theta$  ประมาณ 7.90 8.80 23.10°, 23.30°, 23.60° และ 23.9° (JCPDS 44-0003) ดังรูปที่ 4.9 พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนของทุกอัตราส่วนนั้นมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน และไม่ปรากฏ พีครูปแบบของ ZrO ที่ถูกเจือลงไป ซึ่งอัตราส่วนของการเจือ ZrO จะสามารถยืนยันได้โดยใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersion spectroscopy, EDS) ที่สามารถวิเคราะห์พร้อม กับภาพถ่ายสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดิ

#### 4.1.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM-EDS)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Cu/Zn/Al และตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยอิเล็กตรอนเพื่อวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองดังนี้

##### 4.1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al

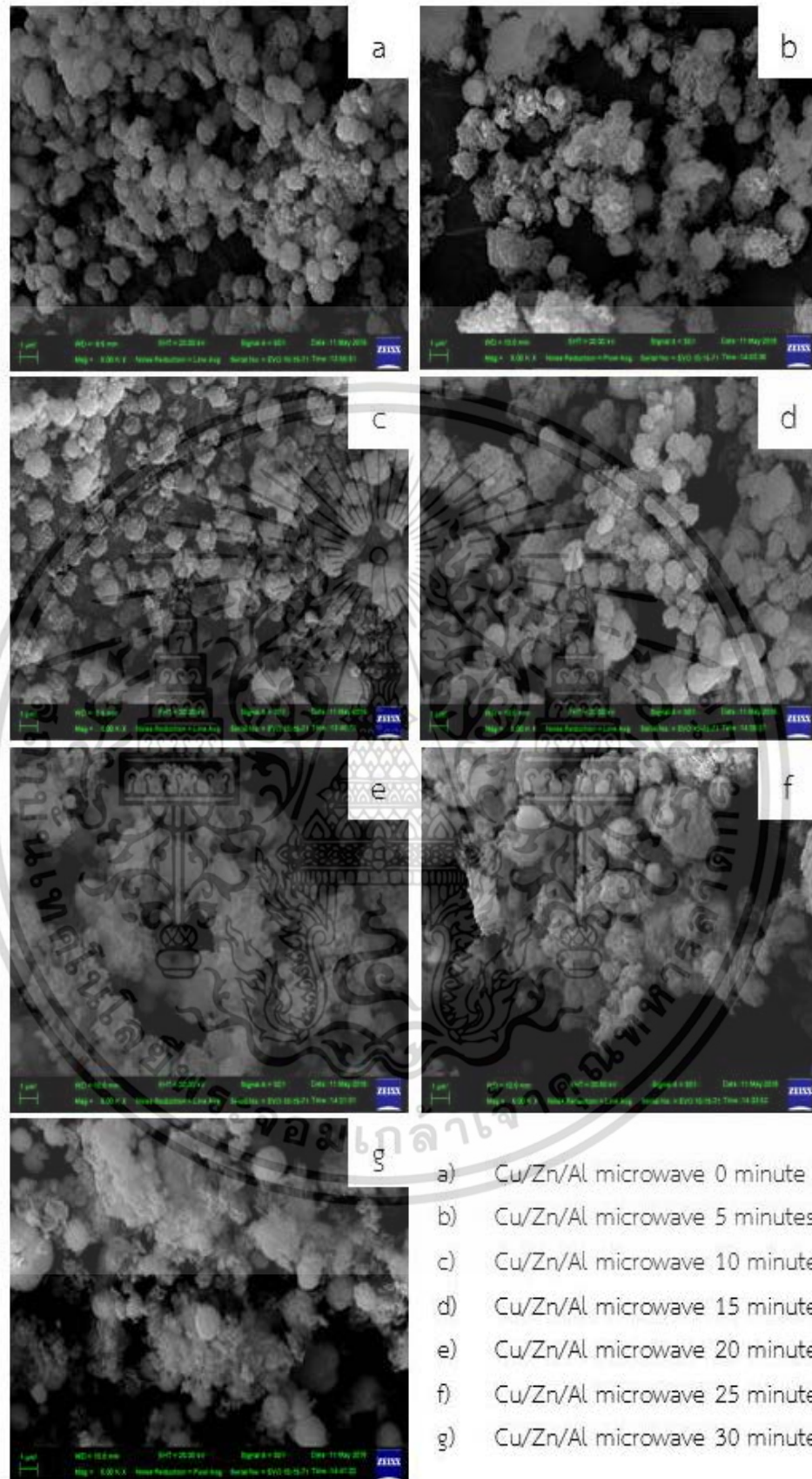
สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟในเวลา 0-30 นาที เป็นภาพสัณฐานวิทยาที่เป็นช่วงเวลาของการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นสารประกอบออกไซด์ ที่สอดคล้องของผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนในข้อ 4.1.1 และการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในข้อที่ 4.1.2.1 พบว่าภาพถ่ายสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ไม่ได้ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟพบว่ามีลักษณะคล้ายทรงกลมและมีขนาดเล็ก และเมื่อให้ความร้อนเพิ่มมากขึ้นในช่วงเวลา 5-20 นาที ขึ้นอนุภาคมีรูปร่างแบบไม่มีรูปร่าง มีการเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มเป็นการเปลี่ยนวัฏภาค ซึ่งเป็นขั้นตอนของการเกิดนิวคลีไอด์เพื่อเกิดเป็น สารประกอบเมทัลออกไซด์ ส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ในช่วง 5 นาที และขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อให้ความร้อนเพิ่มมากขึ้น เมื่อการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นเวลา 25 นาที ขนาดอนุภาคที่ขนาดเล็กที่สุด ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าขั้นตอนการเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ของนิวคลีไอด์นั้นอยู่ในช่วงคงที่และ เกิดเป็นอนุภาคของเมทัลออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ แต่อัตราการโตของอนุภาคนั้นเพิ่มมากขึ้นจึงส่งผลให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ให้ความร้อนมากกว่า 25 นาที มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ดังตารางที่ 4.4 ดังนั้นช่วงเวลาที่ดีที่สุดที่เหมาะสมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นเวลา 25 นาที ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนและการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

#### ตารางที่ 4.4 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al

Catalysts	Particle sizes ( $\mu\text{m}$ )
Cu/Zn/Al with microwave 0 minutes	0.91
Cu/Zn/Al with microwave 5 minutes	0.85
Cu/Zn/Al with microwave 10 minutes	1.25
Cu/Zn/Al with microwave 15 minutes	1.18
Cu/Zn/Al with microwave 20 minutes	1.31
Cu/Zn/Al with microwave 25 minutes	1.17
Cu/Zn/Al with microwave 30 minutes	1.24

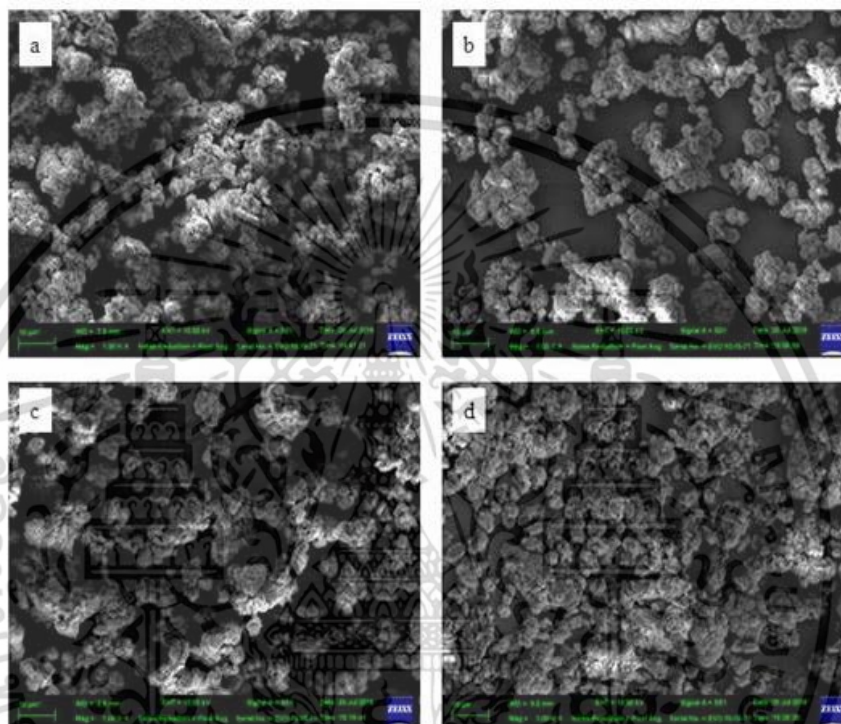
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 ที่ทำการปรับปรุงด้วย Zr ในอัตราส่วน 2%, 4% และ 6% ด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี้ พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr มีลักษณะเป็นทรงหกเหลี่ยม และมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4.11 และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersion spectroscopy, EDS) พบว่า อัตราส่วนของ ZrO จากการวิเคราะห์สอดคล้องกับการคำนวณดังตารางที่ 4.5



(a) HZSM-5 (b) 2% Zr-HZSM-5 (c) 4% Zr-HZSM-5 (d) 6% Zr-HZSM-5

รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า

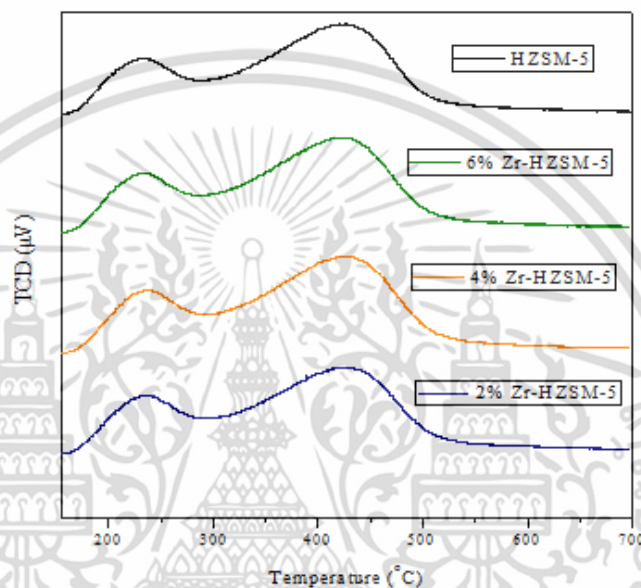
ตารางที่ 4.5 อัตราส่วนของ ZrO ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr

Acid catalyst	O (%wt)	Si (%wt)	Al (%wt)	Zr (%wt)	ZrO (%wt)
HZSM-5	53.21	44.71	2.02	0.00	0.00
2%Zr -HZSM-5	44.66	52.01	1.78	1.55	2.09
4%Zr -HZSM-5	59.99	41.45	1.77	2.84	3.89
6%Zr -HZSM-5	52.16	42.14	1.99	3.71	5.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.4 เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย (Ammonium Temperature Programmed Desorption, $\text{NH}_3$ -TPD )

การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือด้วย Zr ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ จากการคายซับของแอมโมเนีย ในช่วงอุณหภูมิ 150-700°C สามารถแบ่งประเภทของกรดตามช่วงอุณหภูมิได้เป็น 2 ช่วงคือ ช่วงของความแรงกรดต่ำในช่วงอุณหภูมิ 200-300°C และ ความแรงกรดสูงในช่วงอุณหภูมิ 350-500°C ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 รูปแบบการคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 มีค่าความเป็นกรดรวม 1.095 mmol $\text{NH}_3$ /gcat มีค่าความแรงกรดสูง บนพื้นผิวของ HZSM-5 0.831 mmol $\text{NH}_3$ /gcat เป็นค่าที่สูงจึงส่งผลเมื่อนำเป็นทดสอบการเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้ได้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์น้อยและจะเกิดสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนอื่นได้ง่ายเช่นเช่น i-C<sub>4</sub>, nC<sub>4</sub>, i-C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> เป็นต้น และค่าความแรงกรดต่ำมีค่า 0.264 mmol $\text{NH}_3$ /gcat เมื่อค่าความแรงกรดต่ำมีค่าน้อยจะส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ได้ต่ำเช่นกัน เมื่อทำการเจือด้วย Zr ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดีส่งผลให้ค่าความเป็นกรดรวมที่พื้นผิวนั้นลดลงเนื่องจากอิทธิพลของ Zr ที่สามารถเข้าไปแทรกภายในรูพรุนของ HZSM-5 จึงทำให้ค่าความแรงกรดสูงและค่าความแรงกรดต่ำที่พื้นผิวนั้นมีค่าลดลง ค่าความแรงกรดต่ำที่พื้นผิวของ HZSM-5 เจือ 2%Zr มีค่าความแรงกรดต่ำที่พื้นผิวมีค่าสูงสุดคือ 0.273 mmol $\text{NH}_3$ /gcat แต่ HZSM-5 เจือ 4%Zr และ HZSM-5 เจือ 6%Zr มีค่าความแรงกรดต่ำที่พื้นผิวมีค่าลดลงดังตารางที่ 4.6 สามารถบ่งบอกได้ว่าเมื่อเจือ Zr บน HZSM-5 ช่วยทำให้ค่าความเป็นกรดสูงที่พื้นผิวนั้นลดลงส่งผลให้ลดการเกิดผลิตภัณฑ์จำพวกไฮโดรคาร์บอนต่างๆ และช่วงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากรदनั้นเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีขึ้น

ตารางที่ 4.6 ค่าความเป็นกรดจากเทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิตเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย

Acid Catalyst	Acidity (mmol NH <sub>3</sub> / g cat.)		
	Weak	Strong	Total
HZSM-5	0.264	0.831	1.095
2%Zr HZSM-5	0.273	0.787	1.060
4%Zr HZSM-5	0.261	0.792	1.053
6%Zr HZSM-5	0.241	0.776	1.017

#### 4.1.5 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET)

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr ดังตารางที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ 567.7m<sup>2</sup>/g เมื่อผสม Cu/Zn/Al ส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงเนื่องจาก Cu/Zn/Al ปกคลุมทั่วบนพื้นที่ผิวของ HZSM-5 และเมื่อ HZSM-5 เจือ Zr ในอัตราส่วนที่มากขึ้น Zr ที่เจือลงบน HZSM-5 สามารถเข้าแทรกรูพรุนของ HZSM-5 จึงส่งผลให้ขนาดของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZA/6%Zr-HZSM-5 มีขนาดของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงมากที่สุดจึงสามารถคาดได้ว่า ZrO<sub>2</sub> ที่เจือลงไป ใน HZSM-5 นั้นมีการล้นออกจากรูพรุนและมาปกคลุมของ HZSM-5 ซึ่งสอดคล้องกับผลของการคายซับของแอมโมเนียในตารางที่ 4.6 มีค่าความเป็นกรดรวมลดลงน้อยที่สุด

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr

Catalysts	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)
HZSM-5	567.7	0.2206
CZA /HZSM-5	319.6	0.2041
CZA/2%Zr-HZSM-5	253.7	0.1708
CZA/4%Zr-HZSM-5	242.3	0.1563
CZA/6%Zr-HZSM-5	199.7	0.1162

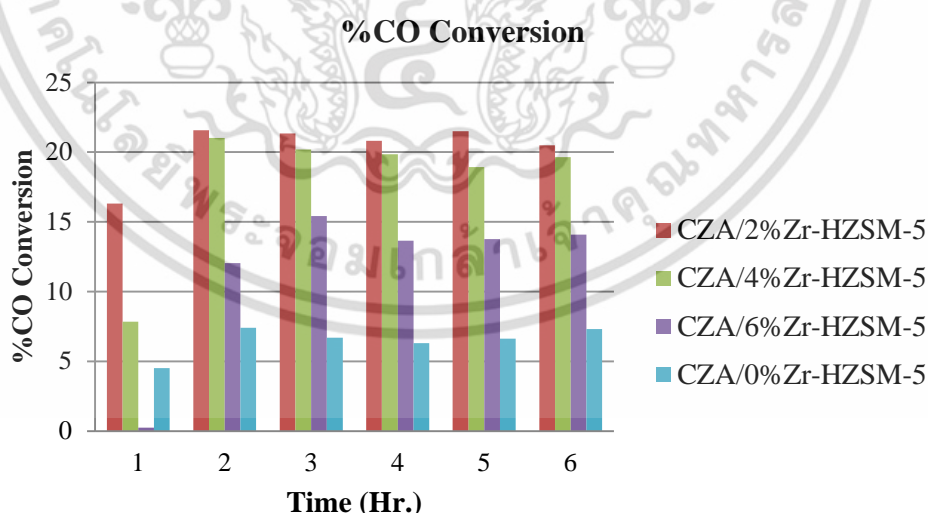
## 4.2 การทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยการใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วมและตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ในอัตราส่วนต่างๆด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบเปียกมาผสมรวมกันโดยใช้วิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่นำมาใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ใช้เวลาในไมโครเวฟคือ 25 นาทีเนื่องจากสมบัติทางกายภาพที่ได้ทำการวิเคราะห์นั้นมีอนุภาคขนาดเล็ก ขนาดผลึกมีขนาดเล็ก มีเมทัลลอกไซด์ และสารประกอบเชิงซ้อนเมทัลไฮดรอกไซด์คาร์บอนเนต ที่สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูง [2] และตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr ในอัตราส่วน 2%, 4% และ 6% โดยน้ำหนัก ในสภาวะการเร่งปฏิกิริยาที่ 250°C และความดัน 4 เมกะปาสคาล เวลา 6 ชั่วโมงภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr

Catalyst	%CO	%Selectivity		
	Conversion	DME	MeOH	HCS
CZA/0%Zr-HZSM-5	6.49	66.75	6.0600	27.19
CZA/2%Zr-HZSM-5	20.34	86.66	0.3387	12.99
CZA/4%Zr-HZSM-5	17.91	91.03	0.2005	8.76
CZA/6%Zr-HZSM-5	11.54	82.54	0.8994	16.49

Reaction condition: Temperature= 250°C, P=40bars (4MPa),  $W_{cat}$  (CZA/Zr-HZSM-5 =2:1) =0.25g, CO:H<sub>2</sub>=1, W/F<sub>(CO+H<sub>2</sub>+Ar)</sub>=5.18 g $mol^{-1}$  and recation time=6hr.

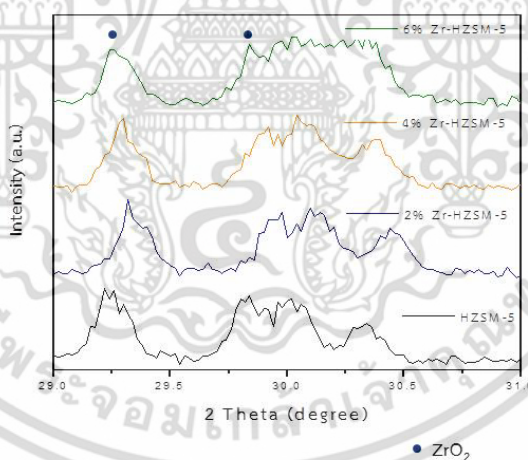


Reaction condition: Temperature= 250°C, P=40bars (4MPa),  $W_{cat}$  (CZA/Zr-HZSM-5 =2:1) =0.25g, CO:H<sub>2</sub>=1, W/F<sub>(CO+H<sub>2</sub>+Ar)</sub>=5.18 g $mol^{-1}$  and recation time=6hr.

รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งาน ผสม HZSM-5 เจือ Zr อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

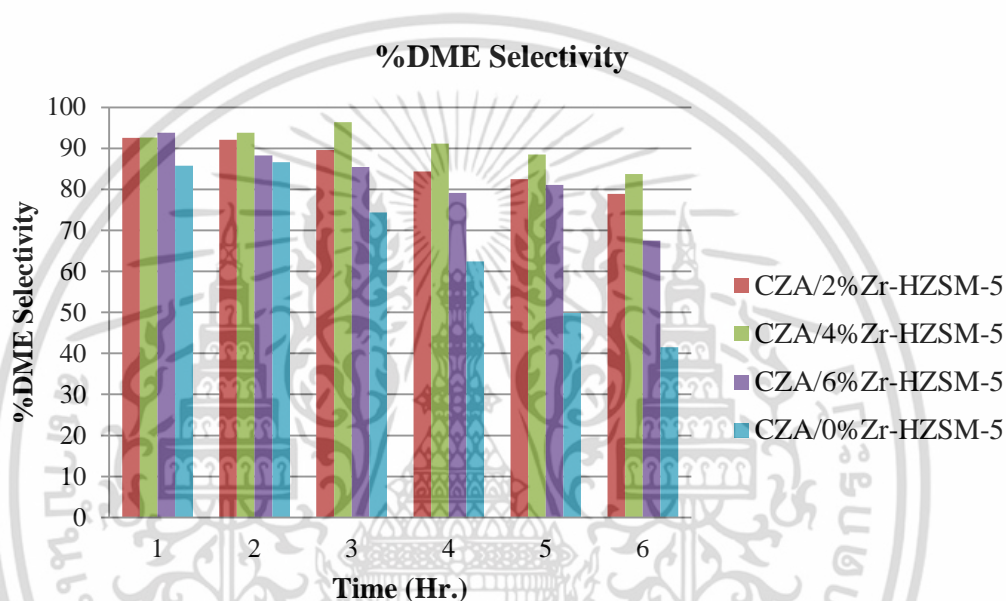
จากการศึกษาร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์เทียบกับช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาพบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสมกับ HZSM-5 ดังรูปที่ 4.13 ที่ไม่ผ่านการเจือ Zr ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุดในทุกๆช่วงเวลาในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากอัตราส่วนพื้นที่ผิวของ HZSM-5/CZA มีอยู่มาก ดังนั้นค่าพลังงานพื้นผิวของ HZSM-5 จึงมีอิทธิพลสูงกว่าของ Cu/Zn/Al และทำให้การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ส่วนมากจึงเกิดบนพื้นผิวของ HZSM-5 ซึ่งมีสภาพความเป็นกรดที่ไม่เหมาะสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้นั้นต่ำมาก แต่ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr นั้นจะมีพื้นที่ผิวลดลงมากเนื่องจาก Zr บางส่วนเข้าไปอยู่ในรูพรุนของ HZSM-5 และบางส่วนปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของ HZSM-5 ดังแสดงในตารางที่ 4. ซึ่งผลของการลดลงของพื้นที่ผิวดังกล่าวนี้จึงทำให้ร้อยละโดยเฉลี่ยของการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ของ CZA/2%Zr-HZSM-5 และ CZA/4%Zr-HZSM-5 มีค่าที่สูงขึ้นถึงร้อยละ 20.34 และ 17.91 ตามลำดับ ในขณะที่ CZA/6%Zr-HZSM-5 มีค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับ CZA/2%Zr-HZSM-5 และ CZA/4%Zr-HZSM-5 เพราะเนื่องจาก Zr ที่เจือไปนั้นมากเกินไปที่จะสามารถเข้าไปแทรกในรูพรุนของ HZSM-5 ได้ทั้งหมดจึงทำให้ Zr ล้นออกมาจากรูพรุนของ HZSM-5 และจากพีครูปแบบของ 6%Zr-HZSM-5 ปรากฏพีครูปแบบที่สอดคล้องกับ  $ZrO_2$  ที่มาแห่ง  $2\theta$  29.21 และ 29.85 ในรูปที่ 4.14 นั้นเป็นหลักฐานยืนยันว่า  $ZrO_2$  ปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของ HZSM-5 จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลงและรบกวนการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al อีกด้วย



รูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $ZrO_2$

จากการศึกษาร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr ในแต่ละอัตราส่วนพบว่า จากตารางร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์เฉลี่ยที่มากที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ 4%Zr คือ 91.03% เพราะเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ 4%Zr มีค่าความแรงของกรดต่ำมีค่าสูงจึงส่งผลร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์นั้นสูง แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความแรงกรดสูงมีค่ามากส่งผลให้มีการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆเกิดขึ้นในร้อยละการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cu/Zn/Alผสม HZSM-5 เจือ Zr ในอัตราส่วนอื่นๆ และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ 6%Zr ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เฉลี่ยต่ำ คือ 82.54% เพราะเนื่องจากมีค่าความแรงกรดต่ำนั้นมีค่าน้อยและค่าความแรงกรดสูงมีค่ามากส่งผลให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำและมีร้อยละการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆสูงอีกด้วย และตัวเร่งปฏิกิริยาCu/Zn/Al ผสม HZSM-5 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์น้อยที่สุดเนื่องจากค่าความแรงของกรดต่ำมีค่าน้อยและค่าความแรงของกรดสูงมีค่ามาก ร้อยละการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีค่าสูงที่สุดเช่นกัน ดังรูปที่ 4.15 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/A ผสม HZSM-5 เจือ Zr ในช่วงเวลาในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา



Reaction condition: Temperature= 250°C, P=40bars (4MPa),  $W_{cat}$  (CZA/Zr-HZSM-5 =2:1) =0.25g,  $CO:H_2=1$ ,  $W/F_{(CO+H_2+Ar)}=5.18$  ghmol<sup>-1</sup> and recation time=6hr.

รูปที่ 4.15 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr

จากการศึกษาการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr สามารถเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ได้ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ในช่วงร้อยละ 80-90 เมื่อเทียบกับ Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 ที่ไม่ได้เจือด้วย Zr ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงในการเร่งปฏิกิริยานี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์คือตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 ที่เจือด้วย 4%Zr เนื่องจากมีค่าความเป็นกรดของ HZSM-5 ที่ได้ทำการเจือด้วย Zr มีความเหมาะสมพร้อมทั้งให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดและให้ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยที่สุด สามารถใช้งานในเวลาที่นานได้และค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ค่อนข้างคงที่และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งนั้นไม่ค่อยมีผลกระทบมากเนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นที่สามารถเป็นถ่านโค้กมีปริมาณที่น้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการตกตะกอน ( Microwave assisted via Co-precipitation) ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้ ( Incipient Wetness Impregnation : ICP) ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ สามารถสรุปผลได้ดังนี้

### 5.1 สรุปผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอน

1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยในการช่วยตกตะกอนร่วมเมื่อใช้เวลาในการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟนานขึ้นส่งผลให้ ช่วงของการเปลี่ยนอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงของเมทัลคาร์บอเนตเป็นเมทัลออกไซด์ไม่ปรากฏ ซึ่งปรากฏช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบเชิงซ้อนเมทัลไฮดรอกซีคาร์บอเนตในช่วง 250 °C เป็นเมทัลออกไซด์ทำอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ลดลงที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al เปลี่ยนเป็นเมทัลออกไซด์ทั้งหมด

2) การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนและการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ พบการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al 4 รูปแบบคือ

- รูปแบบที่ 1 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ไม่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ มีการเปลี่ยนแปลงของ  $Al(OH)_3$  เป็นอลูมิเนียมออกไซด์ และ  $Cu_2CO_3(OH)_2$  เป็นคอปเปอร์ออกไซด์

- รูปแบบที่ 2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 5 นาที มีการเปลี่ยนแปลงของ สารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม  $((Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O, LDH)$  เป็น คอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ และ  $Cu_2CO_3(OH)_2$  เป็นคอปเปอร์ออกไซด์

- รูปแบบที่ 3 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 10 นาที มีการเปลี่ยนแปลงของ น้ำในผลึกของ  $((Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O, LDH)$  สารประกอบดับเบิลไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม  $((Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O, LDH)$  เป็น คอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ และ  $Cu_2CO_3(OH)_2$  เป็นคอปเปอร์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- รูปแบบที่ 4 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 15-30 นาที มีการเปลี่ยนแปลงของ น้ำในผลึกของ  $((\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{LDH})$  และสารประกอบดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์ลูมิเนียม  $((\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{LDH})$  เป็นคอปเปอร์ซิงค์ลูมิเนียมออกไซด์

จากการเปลี่ยนวิภาคของทั้ง 4 รูปแบบนั้นพบสารประกอบดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์ลูมิเนียม  $((\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{LDH})$  ที่มีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ทำด้วยวิธีตกตะกอนร่วมแบบปกติ และการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ด้วยวิธีไมโครเวฟช่วยตกตะกอนร่วมสามารถได้คอปเปอร์ซิงค์ลูมิเนียมออกไซด์

3) ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al เมื่อให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟในเวลาที่มากขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลง และขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดคือ 1.17 ไมโครเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟในเวลา 25 นาที

จึงสามารถสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอน คลื่นไมโครเวฟสามารถเปลี่ยนสารละลายเมทัลไนเตรตที่ตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตเป็นเมทัลออกไซด์ โดยไม่จำเป็นต้องใช้การเผาแคลไซน์ ลดเวลาและการสิ้นเปลืองพลังงานได้และสามารถได้ขนาดอนุภาคและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดี และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่สังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟในเวลา 25 นาทีเหมาะกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล

### 5.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr โดยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้

1) ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr ที่อัตราส่วนร้อยละการเจือ Zr 2%-6% โดยน้ำหนักมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน และอัตราส่วนของการเจือ Zr มีค่าใกล้เคียงกับการคำนวณจากการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิค SEM-EDS

2) การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr เมื่อเจือ Zr ในอัตราส่วนร้อยละที่เพิ่มขึ้นค่าความเป็นกรดลดลง ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งสามารถลดการเกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆที่ไม่ต้องการได้

3) Zr สามารถเข้าไปแทรกกรุพุนภายในของ HZSM-5 โดยส่งผลให้ค่าความเป็นกรดพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพุนของ HZSM-5 นั้นลดลง

สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr โดย Zr ที่ถูกเจือในอัตราส่วนร้อยละเพิ่มขึ้นสามารถลดค่าความเป็นกรดของ HZSM-5 ได้ และด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราซาวด์สามารถทำให้ Zr เข้าไปแทรกภายในรูพุนของ HZSM-5 ได้

## 5.2 สรุปผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสม HZSM-5 เจือ Zr ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยการใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนร่วมและตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ Zr ในอัตราส่วนต่างๆด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบเปียกมาผสมรวมกันโดยใช้วิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยน้ำหนักในสภาวะการเร่งปฏิกิริยาที่ 250°C และความดัน 40 บาร์ (4MPa) เวลา 6 ชั่วโมงภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ผสมกับ HZSM-5 ที่เจือด้วย 4%Zr ให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดและให้ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยที่สุด สามารถใช้งานในเวลาที่นานได้และค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ค่อนข้างคงที่และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งนั้นไม่ค่อยมีผลกระทบมากเนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นที่สามารถเป็นเป็นถ่านโค้กมีปริมาณที่น้อย

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการช่วยตกตะกอนของ Cu/Zn/Al เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีคลื่นไมโครเวฟ ช่วยในการ ผสมกับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยทำการเจือด้วย Zr ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้ ( Incipient Wetness Impregnation : ICP) เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ข้อเสนอแนะในงานวิจัยมีดังนี้

- 1) ศึกษาผลของการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์หลังจากการให้คลื่นไมโครเวฟที่อุณหภูมิต่างๆ
- 2) ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 ด้วย Zr ควรนำไปทดสอบเทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้ ไอโซ-โพรพิลามีน (Temperature Programmed Desorption of adsorbed *i*-propylamine; IPA-TPD) ทดสอบค่าความเป็นกรดของกรดบรอนเตดและกรดลิวอิส เพื่อให้ทราบว่า Zr ที่ถูกเจือนั้นสามารถเข้าไปแทรกตัวภายในรูพรุนของ HZSM-5 ได้
- 3) ศึกษาอัตราส่วนของ Zr ที่ทำการเจือบน HZSM-5 ให้ละเอียดในช่วง 2%-4% โดยน้ำหนัก และศึกษาการปรับปรุง HZSM-5 ด้วยธาตุชนิดต่างๆเพื่อเปรียบเทียบผลของประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา
- 4) ในการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นจะใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์จะเก็บสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แล้วนำไปฉีดเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีนี้หรือจะเรียกว่าเป็นเตาปฏิกรณ์แบบ off-line ปัญหาที่พบคือ เกิดการรบกวนของแก๊สบางชนิดเช่น แก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจน ทำให้ความถูกต้องแม่นยำของข้อมูลนั้นน้อยลง หากสามารถต่อเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์โดยตรง โดยเป็นแบบ on-line จะทำให้เกิดความสะดวกประหยัดเวลาและมีความถูกต้องแม่นยำของข้อมูลมากยิ่งขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup and Howard L. Greene. 2006. “Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel.” *Journal of Power Sources*. 156 : 497–511.
- [2] เอกพงษ์ คงเจริญ. 2558. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงคออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [3] ฉริยะ ไชยเค้า, นพรัตน์ พิกุลหอม และ นริศ จิตติเรืองเกียรติ. 2558 “ผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงคออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์.” โครงการพิเศษวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [4] Reza Khoshbin and Mohammad Haghghi. 2013. “Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 Nanocatalyst.” *Chemical Engineering Research and Design*. 91 : 1111-1122.
- [5] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. 2008. เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดทางเลือก. [Online]. Available : <http://www.vcharkarn.com/varticle/37452>.
- [6] Hiroshi Yagi, Yotaro Ohno, Norio Inoue, Keiichi Okuyama and Seiji Aoki. 2010. “Slurry Phase Reactor Technology for DME Direct Synthesis.” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 8 : DOI: 10.2202/1542-6580.2267.
- [7] J.C. Slaat, J.G. van Ommen and J.R.H. Ross. 1992. “The synthesis of higher alcohols using modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.” *Catalysis Today*. 15 : 129-148.
- [8] Toyo Engineering Corporation. DME (Dimethyl ether). [Online]. Available : <http://www.toyo-eng.com/jp/en/products/energy/dme/>.
- [9] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. 2554. เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ท็อป
- [10] Sameh M. K. Aboul-Fotouh. 2014. “Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified  $\gamma$ -alumina catalysts”. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 42 : 350-356.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] C. Perego and P. Villa. 1997. "Catalyst preparation methods". *Journal of Catalyst Today*. 34 : 281-305.
- [12] N. Khandan, M. Kazemeini and M. Aghaziarati. 2009. "Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Employing Modified H-ZSM-5 Catalysts." *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 6 : 3-11.
- [13] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร. 2554. "การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [14] กุลธิดา ศิริรัตน์ และ ณิชวีรณ ธรรมประสม. 2550. "การสังเคราะห์ไดเมทิลที่อุณหภูมิต่ำ." วิทยานิพนธ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [15] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษณานุรักษ์. 2547. **การเร่ง ปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์ (พิมพ์ครั้งที่ 1).** กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [16] เฉลิมชัย ชัยเจริญเมือง. "การพัฒนาระบบสเปย์ไฟโรลิซิสสำหรับการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน". มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [17] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian and M. Rahimpour. 2014. "Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges" *Chem. Eng. Process*. 82 : 150-172.
- [18] C. Perego and P. Villa. 1997. "Catalyst preparation methods". *Journal of Catalyst Today*. 34 : 281-305.
- [19] ชีรยุทธ สุวรรณประทีป, พิชัย ตีละพัฒนา, พงษ์ธร จริญญากรณ์ และ นพดล เวชสวัสดิ์. **ไมโครเวฟ.** [Online]. Available : <http://www.rmutphysics.com/CHARUD/specialnews/microwave.htm>
- [20] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC). **Thermogravimetric Analysis (TGA).** [Online]. Available : [http://www2.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www2.nanotec.or.th/th/?page_id=569)
- [21] Materials.co.uk. **Thermogravimetric Analysis (TGA).** [Online]. Available : <http://www.materials.co.uk/tga.htm>
- [22] ศูนย์เครื่องมือ คณะวิทยาศาสตร์. **X-ray diffraction(XRD).** [Online]. Available : [http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf\\_XRD1](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1)
- [23] นราธิป วิทยากร. 2549. **เทคนิคการวิเคราะห์ทางรังสีเอ็กซ์.** กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [24] นาโนเทคโนโลยี. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ออนไลน์มหาวิทยาลัยมหิดล. [Online]. Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/emedial/nano/Page/Unit4-5.html>.
- [25] ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์. เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งและจุลวิเคราะห์. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. [Online]. Available : <https://www.mtec.or.th/mcu/phcl/index.php/th/2014-09-04-06-23-37/14-uncategorised/41-sem-th>
- [26] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. 2555. “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ.” *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*. 60(189) : 22-24.
- [27] อาทิตย์ อัครสุชี. 2557. “การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ.” *ว.วิทย์. มช.* 42(1) : 38-52.
- [28] Wensheng Ning, Hangyan Shen and Huazhang Liu. 2001. “Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.” *Applied Catalysis A: General*. 211 : 153-157.
- [29] Reza Khoshbin, Mohammad Haghghi and Nazli Asgari. 2013. “Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub>-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance.” *Materials Research Bulletin*. 48 : 767-777.
- [30] Y. Fernández, J.A. Menéndez, A. Arenillas, E. Fuente, J.H. Peng, Z.B. Zhang, W. Li and Z.Y. Zhang. 2009. “Microwave-assisted synthesis of CuO/ZnO and CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursors using urea hydrolysis.” *Solid State Ionics*. 180 : 1372-1378.
- [31] Zhong Li, Shaowei Yan and Hui Fan. 2013. “Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis.” *Fuel*. 106 : 178-186.
- [32] P.S. Sai Prasad, Jong Wook Bae, Suk-Hwan Kang, Yun-Jo Lee and Ki-Won Jun. 2008. “Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites.” *Fuel Processing technology*. 89 : 1281-1286.
- [33] Suk-Hwan Kang, Jong Wook Bae, Ki-Won Jun and H.S. Potdar. 2008. “Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr-modified zeolites.” *Catalysis Communications*. 9 : 2035-2039.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [34] Dongsen Mao, Jianchao Xia , Bin Zhang and Guanzhong Lu. 2010. “Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite.” *Energy Conversion and Management*. 51 : 1134–1139.
- [35] Nopporn Sirisaypirun, Somsak Woramongkolchai, Samart Kongtaweelert and Montree Thongkam. 2017. “Fischer Tropsch synthesis in Fixed-bed reactor over Ru-promoted Co/SiO<sub>2</sub> catalysts.” In Pure and Applied Chemistry International Conference. Bangkok .
- [36] Sylvia Britto and P. Vishnu Kamath. 2009. “Thermal, solution and reductive decomposition of Cu–Al layered double hydroxides into oxide products.” *Journal of Solid State Chemistry*. 182 : 1193–1199.
- [37] Mohammad Hossein Habibi and Bahareh Karimi. 2014. “Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol–gel thermal decomposition of a CuCO<sub>3</sub> and ZnCO<sub>3</sub>: TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 : 925–929

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



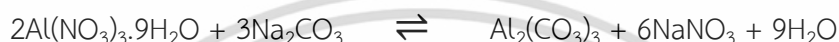
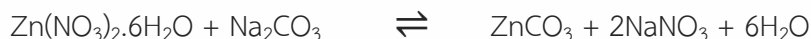
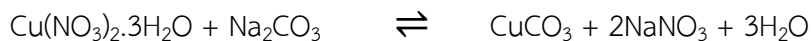
ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### 1. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรตซิงค์ไนเตรต และอะลูมิเนียมไนเตรตในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



การคำนวณน้ำหนักสารตั้งต้น

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	241.63 g/mol.
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	297.55 g/mol.
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	375.19 g/mol.
มวลโมเลกุลของโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	105.99 g/mol.
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ )	79.55 g/mol.
มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ )	81.41 g/mol.
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	101.96 g/mol.

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล

- การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น  
ธาตุ Cu ที่ต้องการ 6 g จากธาตุองค์ประกอบทั้งหมด

$$\frac{x}{63.55} = \frac{6}{155.94}$$

$$x = 2.4452 \text{ g}$$

คิดเป็นโมล

$$\text{mol Cu} = \frac{2.4452}{63.55}$$

$$\text{mol Cu} = 0.0385 \text{ mol}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณหาปริมาณ CuO จาก Cu

$$0.0385 = \frac{g}{79.55}$$

$$g = 3.0627 \text{ g}$$

คำนวณหาปริมาณ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  จาก CuO

$$\frac{3.0627}{79.55} = \frac{g}{241.63}$$

$$g = 9.3028 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่ง  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  9.3028 g.

2) การคำนวณน้ำหนักซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น

ธาตุ Zn ที่ต้องการ 3 g จากธาตุองค์ประกอบทั้งหมด

$$\frac{x}{65.41} = \frac{3}{155.94}$$

$$x = 1.2584 \text{ g}$$

คิดเป็นโมล

$$\text{mol Zn} = \frac{1.2584}{65.41}$$

$$\text{mol Zn} = 0.0192 \text{ mol}$$

คำนวณหาปริมาณ ZnO จาก Zn

$$0.0192 = \frac{g}{81.41}$$

$$g = 1.5631 \text{ g}$$

คำนวณหาปริมาณ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  จาก ZnO

$$\frac{1.5631}{81.41} = \frac{g}{297.55}$$

$$g = 5.7663 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่ง  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  5.7663 g.

3) การคำนวณน้ำหนักอะลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น

ธาตุ Al ที่ต้องการ 1 g จากธาตุองค์ประกอบทั้งหมด

$$\frac{x}{26.98} = \frac{1}{155.94}$$

$$x = 0.1730 \text{ g}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{คิดเป็นโมล} \quad \text{mol Al} = \frac{0.1730}{26.98}$$

$$\text{mol Al} = 0.0064 \text{ mol}$$

คำนวณหาปริมาณ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จาก Al

$$0.0064 = \frac{\text{g}}{101.96}$$

$$\text{g} = 0.6525 \text{ g}$$

คำนวณหาปริมาณ  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  จาก  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$\frac{0.6525}{101.96} = \frac{2\text{g}}{375.19}$$

$$\text{g} = 1.2005 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่ง  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1.2005 g.

- 4) เตรียมสารละลาย Cu/Zn/Al ไนเตรต 1 M ในน้ำ 100 ml

จากน้ำหนักของสารตั้งต้นที่คำนวณได้นั้น สามารถหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ละลายในน้ำ 50 ml ดังนี้

$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.7700\text{M}$$

$$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.3876\text{M}$$

$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.0640\text{M}$$

} เทสารละลายเมทัลไนเตรตละลายรวมกัน

และต้องใช้สารละลายเมทัลไนเตรต 81.86 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนให้เป็น 100 ml

- 5) เตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในน้ำ 250 ml

โมลของโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในปฏิกิริยา = โมลของคอปเปอร์ไนเตรต

+ โมลของซิงค์ไนเตรต

+ โมลของอะลูมิเนียมไนเตรต

$$\text{Mol Na}_2\text{CO}_3 = 0.0385 + 0.01921 + 0.0064$$

$$= 0.0641 \text{ mol}$$

$$\text{ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต Mol Na}_2\text{CO}_3 = 0.0641 = \frac{\text{g}}{105.99}$$

$$\text{g} = 6.7940 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 6.7940 g

## 2. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งกรด

มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนียคลอไรด์ออกตะไฮเดรต ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 322.25 g/mol

มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนต ( $\text{ZrO}_2$ ) 123.22 g/mol

ปริมาตรรพูนของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 0.75  $\text{cm}^3/\text{g}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1) การเจือ 2%Zr บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g จะมี  $ZrO_2$  2 gถ้าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g จะมี  $ZrO_2$  0.1 gดังนั้น ต้องตัวเร่งปฏิกิริยาHZSM-5 4.9 g และ  $ZrO_2$  0.1 gปริมาณ  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ที่ให้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2$  มีน้ำหนัก 123.22 g จะมี  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  น้ำหนัก 322.25 g $ZrO_2$  มีน้ำหนัก 0.1 g จะมี  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  น้ำหนัก 0.2615 g

ดังนั้น ต้องเตรียมเซอร์โคเนียคลอไรด์ออกตะไฮเดรต 0.2615 g

ปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อให้พอดีกับปริมาตรรูพรุน

ปริมาตรรูพรุนของHZSM-5  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  x ปริมาณHZSM-5 4.9 g

ดังนั้นปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อให้พอดีกับปริมาตรรูพรุนคือ 3.675 ml

## 2) การเจือ 4%Zr บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g จะมี  $ZrO_2$  4 gถ้าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g จะมี  $ZrO_2$  0.2 gดังนั้น ต้องตัวเร่งปฏิกิริยาHZSM-5 4.8 g และ  $ZrO_2$  0.2 gปริมาณ  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ที่ให้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2$  มีน้ำหนัก 123.22 g จะมี  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  น้ำหนัก 322.25 g $ZrO_2$  มีน้ำหนัก 0.2 g จะมี  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  น้ำหนัก 0.5230 g

ดังนั้น ต้องเตรียมเซอร์โคเนียคลอไรด์ออกตะไฮเดรต 0.5230 g

ปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อให้พอดีกับปริมาตรรูพรุน

ปริมาตรรูพรุนของHZSM-5  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  x ปริมาณHZSM-5 4.8 g

ดังนั้นปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อให้พอดีกับปริมาตรรูพรุนคือ 3.600 ml

## 3) การเจือ 6%Zr บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g จะมี  $ZrO_2$  6 gถ้าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g จะมี  $ZrO_2$  0.3 gดังนั้น ต้องตัวเร่งปฏิกิริยาHZSM-5 4.7 g และ  $ZrO_2$  0.3 gปริมาณ  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ที่ให้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2$  มีน้ำหนัก 123.22 g จะมี  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  น้ำหนัก 322.25 g $ZrO_2$  มีน้ำหนัก 0.3 g จะมี  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  น้ำหนัก 0.7845 g

ดังนั้น ต้องเตรียมเซอร์โคเนียคลอไรด์ออกตะไฮเดรต 0.7845 g

ปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อให้พอดีกับปริมาตรรูพรุน

ปริมาตรรูพรุนของHZSM-5  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  x ปริมาณHZSM-5 4.7 g

ดังนั้นปริมาณน้ำที่ต้องใช้เพื่อให้พอดีกับปริมาตรรูพรุนคือ 3.525 ml

## 3. การคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

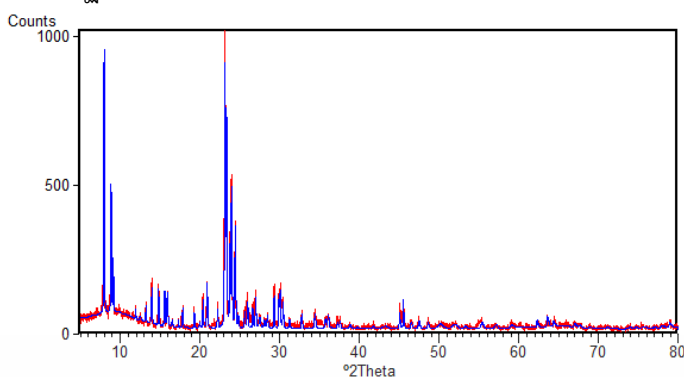
ในการคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ Scherrer's equation โดยใช้โปรแกรม

X'Pert Plus มีตัวอย่างการคำนวณดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ 4%Zr



No.	2Thobs (°)	Sin2(Th)	d-spacing (Å)	FWHM (°2Th)
1	7.97	0.00483	11.0846	0.079
2	8.834	0.00593	10.018	0.079
3	23.097	0.04008	3.8476	0.079
4	23.303	0.04079	3.8141	0.118
5	23.728	0.04227	3.7468	0.079
6	23.944	0.04303	3.7135	0.098

จากสมการ

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

$\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)

$\theta$  คือมุมของการเลี้ยวเบน

$\beta$  คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครั้งหนึ่ง (FWHM)

ตารางแสดงรูปแบบการคำนวณผ่านทางโปรแกรมของชุดข้อมูล

No.	B obs. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]
1	0.079	0.079	0.079	7.97	1008	0.495
2	0.079	0.079	0.079	8.834	1009	0.446
3	0.079	0.079	0.079	23.097	1026	0.169
4	0.118	0.118	0.118	23.303	687	0.25
5	0.079	0.079	0.079	23.728	1028	0.164
6	0.098	0.098	0.098	23.944	829	0.202

ค่าการกระจายตัวของCuO สามารถคำนวณได้จาก [35]

$$D = \frac{96}{d}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อน 25 นาที มีขนาดผลึกดังตารางซึ่งสามารถคำนวณการกระจายตัวของCuOโดยการแทนค่าดังนี้

**ตารางแสดงรูปแบบการคำนวณผ่านทางโปรแกรมของชุดข้อมูล**

No	B obs. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]
1	1.395	1.395	1.395	38.834	56.5	1.727

จากสมการ

$$D = \frac{96}{\tau}$$

$$D = \frac{96}{56.5}$$

$$D = 16.99$$

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อน 25 นาที มีการกระจายตัวของCuOเท่ากับ 1.6

4. การคำนวณร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์

1) การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO Conversion)

จากสมการ

$$\%CO_{\text{conversion}} = \frac{(F_{\text{CO}, \text{in}} - F_{\text{CO}, \text{out}})}{F_{\text{CO}, \text{in}}} \times 100$$

เมื่อ  $\frac{F_{\text{CO}, \text{in}}}{\text{Ar}}$  คือ อัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$\frac{F_{\text{CO}, \text{out}}}{\text{Ar}}$  คือ อัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

**ตารางแสดงตัวอย่างการคำนวณ**

No.	Reactant Gas (CO <sub>inlet</sub> )		
	Ar	CO	Co/Ar
1	42174	476479	11.29793
2	41632	470343	11.29763
3	41624	467295	11.22658
Average			11.27405

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตารางแสดงตัวอย่างการคำนวณ

Product gas (CO <sub>outlet</sub> )					
Time	Ar	CO	CO/Ar	(n <sub>in</sub> - n <sub>out</sub> )/n <sub>in</sub>	% CO Conversion
1	40931	425259	10.39	0.07844485	7.84
2	38970	346982	8.90	0.21023713	21.02
3	40910	368120	9.00	0.20185811	20.19
4	38549	348357	9.04	0.19844819	19.84
5	39969	365315	9.14	0.18929212	18.93
6	38978	353109	9.06	0.19645647	19.65
Average			9.25		17.91

### 2) การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity)

จากสมการ

$$\%DME_{\text{selectivity}} = \frac{2DME}{MeOH + 2DME + CO_2 + \text{Hydrocarbons}}$$

### ตารางแสดงตัวอย่างการคำนวณ

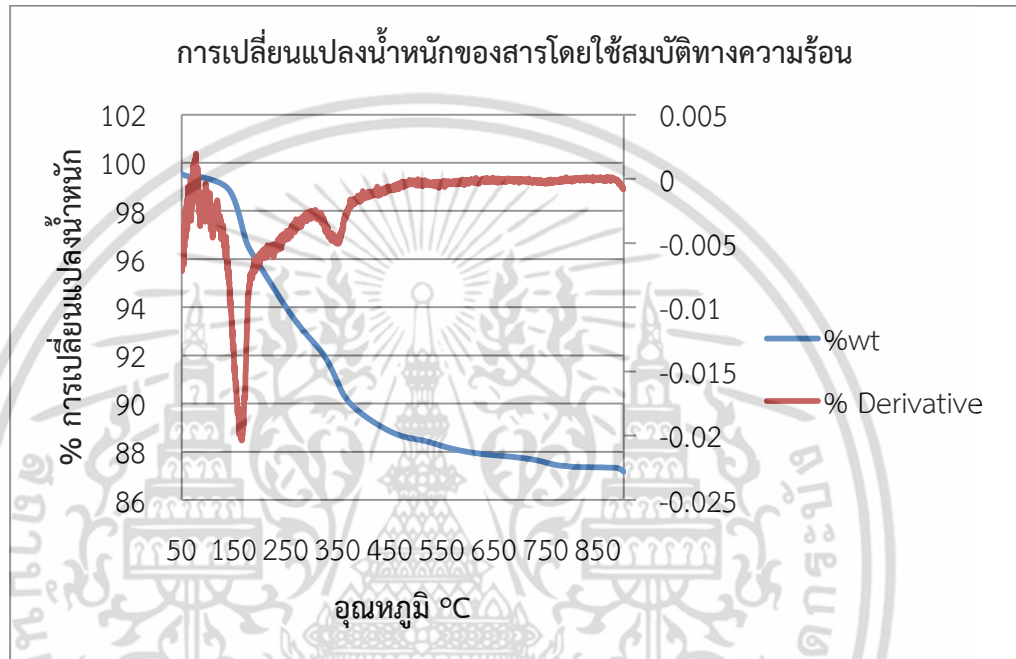
Products	CO <sub>2</sub>	C1	C2	C3	C4i	C4n	DME	MeOH
Area	1254	131432	454380	228305	48944	3094	5117746	3857
C.mol	1.68E-07	1.76E-05	6.09E-05	3.06E-05	6.56E-06	4.15E-07	0.000686	5.17E-07
C.mol x n.C	1.68E-07	4.53E-08	0.000122	9.19E-05	2.63E-05	1.66E-06	0.001373	5.17E-07
%Selectivity	0.01	0.003	7.51	5.66	1.62	0.102	84.56	0.03

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

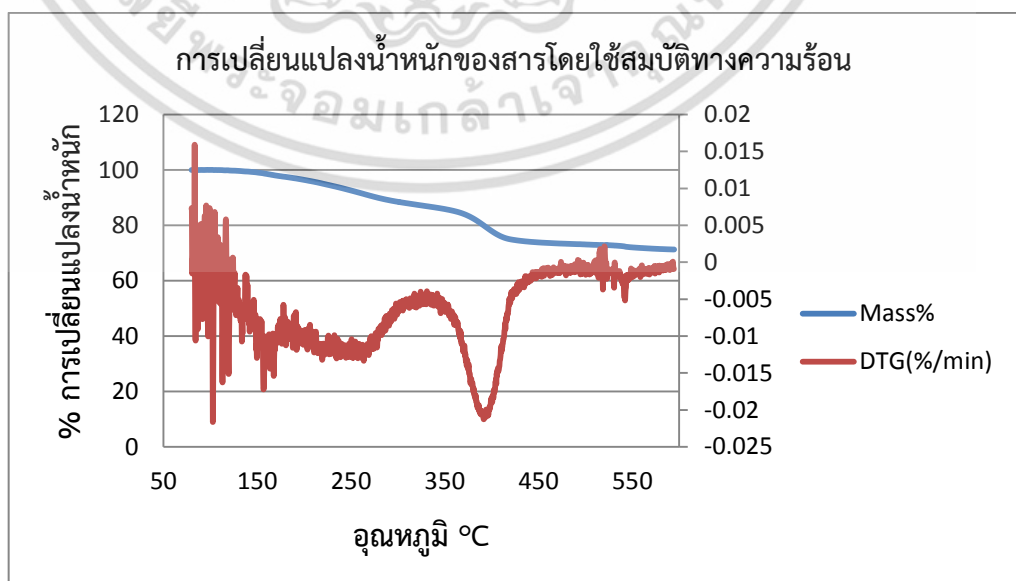
## ภาคผนวก ข

### 1. ข้อมูลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อน

1) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 0 นาที

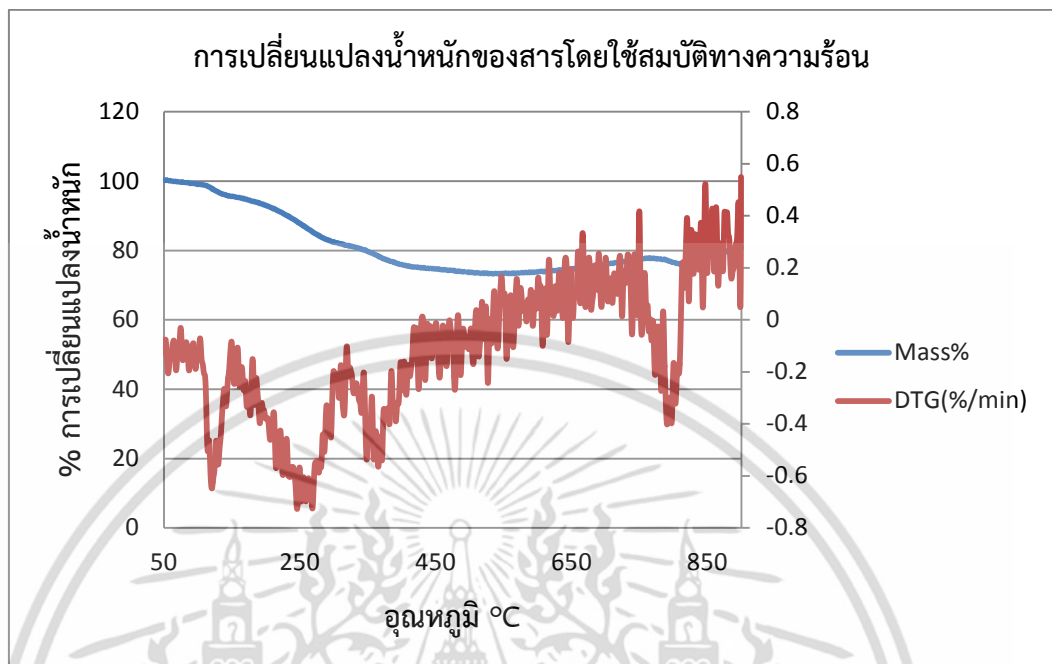


2) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 5 นาที

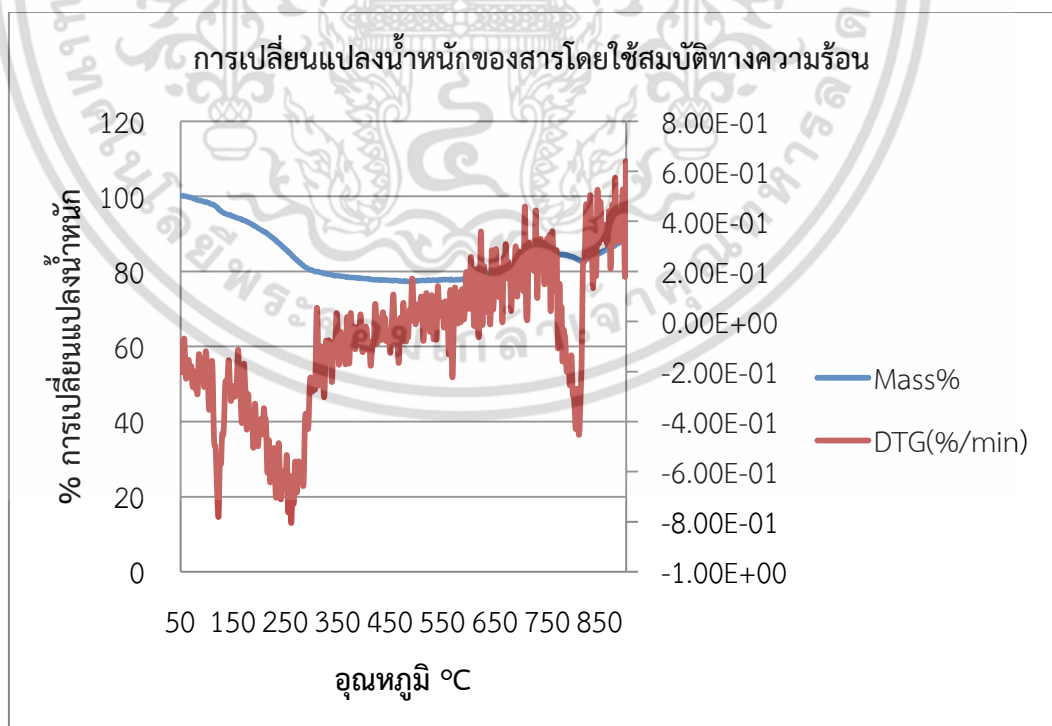


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 10 นาที

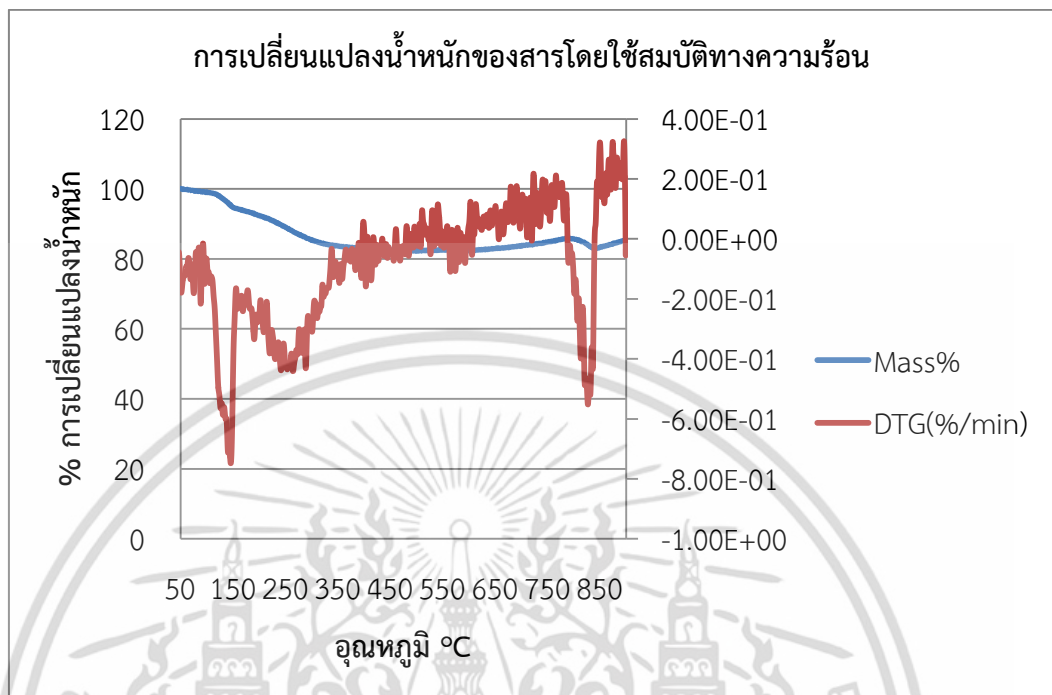


4) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 15 นาที

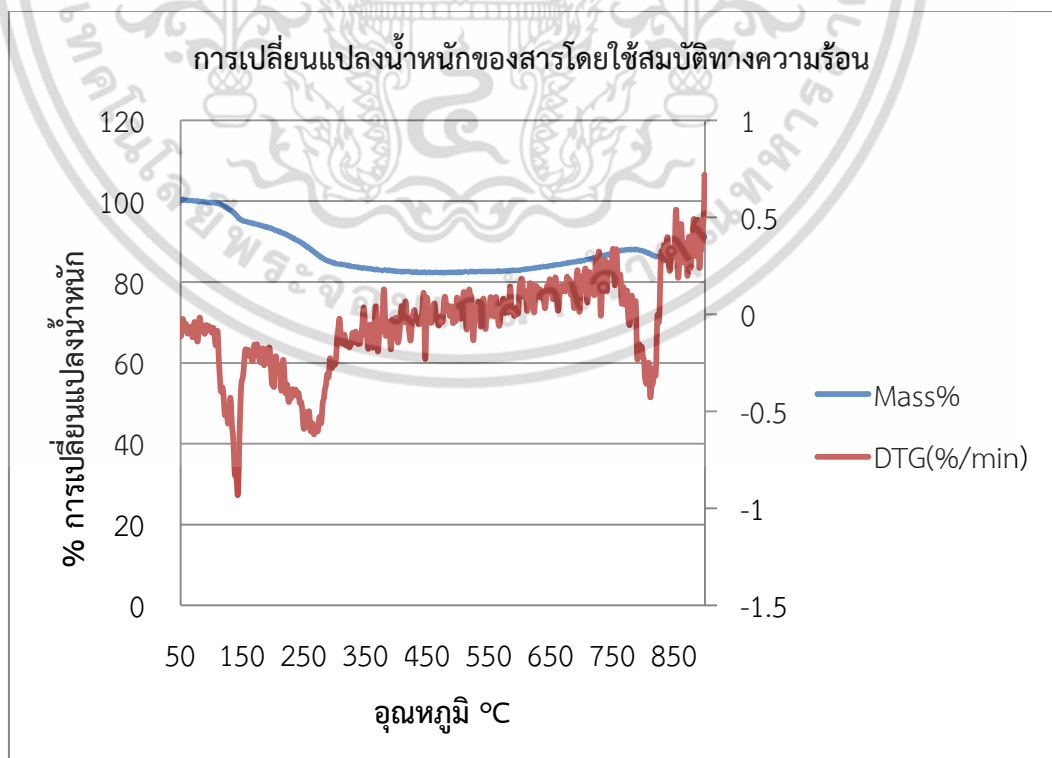


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 20 นาที

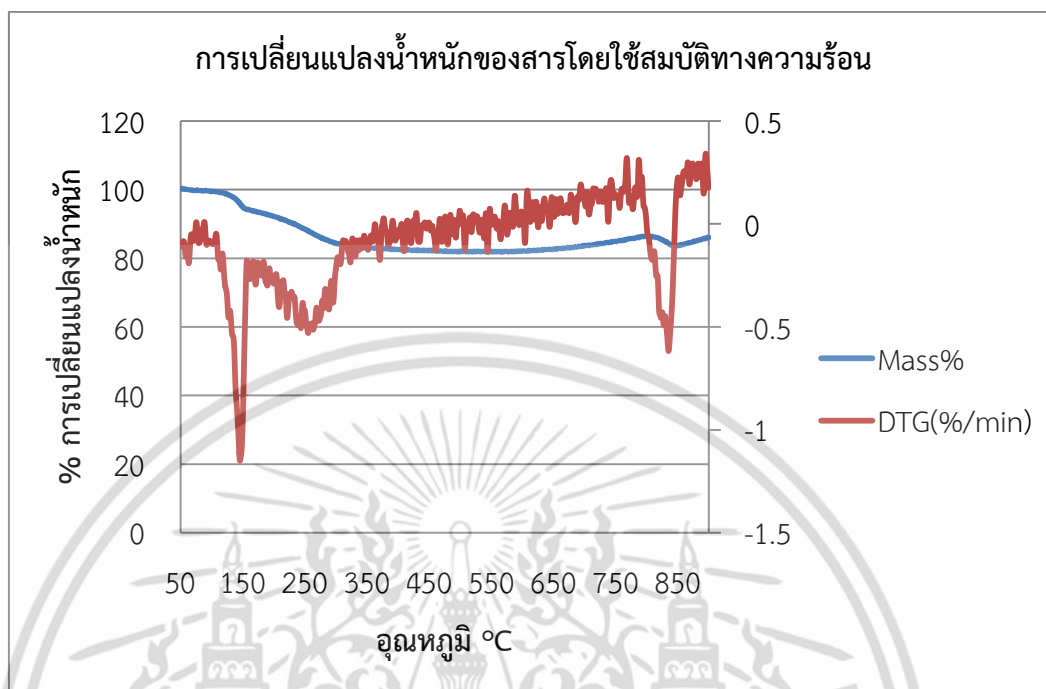


6) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 25 นาที



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยใช้สมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นไมโครเวฟในการตกตะกอนร่วมในช่วงเวลา 30 นาที



## 2. ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ

ตารางแสดงร้อยละธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เจือ Zr

Acid catalyst	O (%weight)	Si (%weight)	Al (%weight)	Zr (%weight)	ZrO (%weight)
HZSM-5	53.21	44.71	2.02	0.00	0.00
HZSM-5 2%Zr	44.66	52.01	1.78	1.55	2.09
HZSM-5 4%Zr	59.99	41.45	1.77	2.84	3.89
HZSM-5 6%Zr	52.16	42.14	1.99	3.71	5.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. ข้อมูลการวิเคราะห์เทคนิคโปรแกรมทางอุณหภูมิจนเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แอมโมเนีย

#### 1) ตัวเร่งปฏิกิริยากรดHZSM-5

09/14/2016 13:00

#### *NH<sub>3</sub>-TPD Analysis Data*

Measurement date : 09/12/2016 15:33:29 - 16:48:07

File name : D:\ChE-KMITL-Student\20160912-1-NH<sub>3</sub>-TPD-TPx-091216-1155Sample name : 20160912-1-NH<sub>3</sub>-TPD

Comment1 : HZSM-5 pure

Comment2 :

Comment3 :

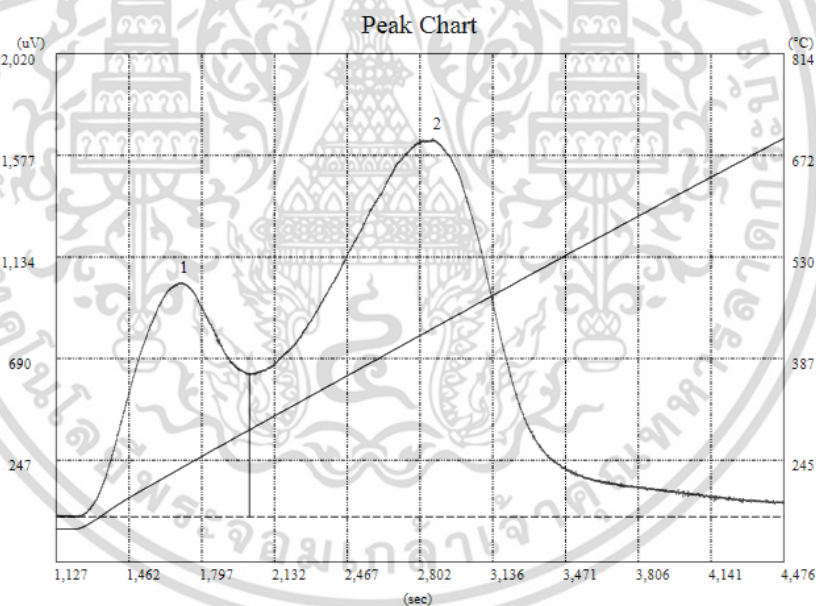
Comment4 :

Sample weight : 0.0504 g

MFC total flow rate : 30 SCCM

CF(count/mmol): 37,827,205

No.	Start time (sec)	End time (sec)	Time width (sec)	Peak position (sec)	Peak position (°C)	Area (count)	mmol	mmol/g	log(W/F)+3
1	1127	2015	889	1694	232.5	502,484	0.013	0.264	-4.005
2	2016	4476	2461	2860	429.5	1,584,999	0.042	0.831	-4.334



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2) ตัวเร่งปฏิกิริยากรดHZSM-5เจือด้วย2%Zr

09/14/2016 13:19

***NH<sub>3</sub>-TPD Analysis Data***

Measurement date : 09/13/2016 12:31:22 - 13:45:59

File name : D:\ChE-KMITL-Student\20160913-1-NH<sub>3</sub>-TPD-TPx-091316-0850Sample name : 20160913-1-NH<sub>3</sub>-TPD

Comment1 : HZSM-5 2%Zr

Comment2 :

Comment3 :

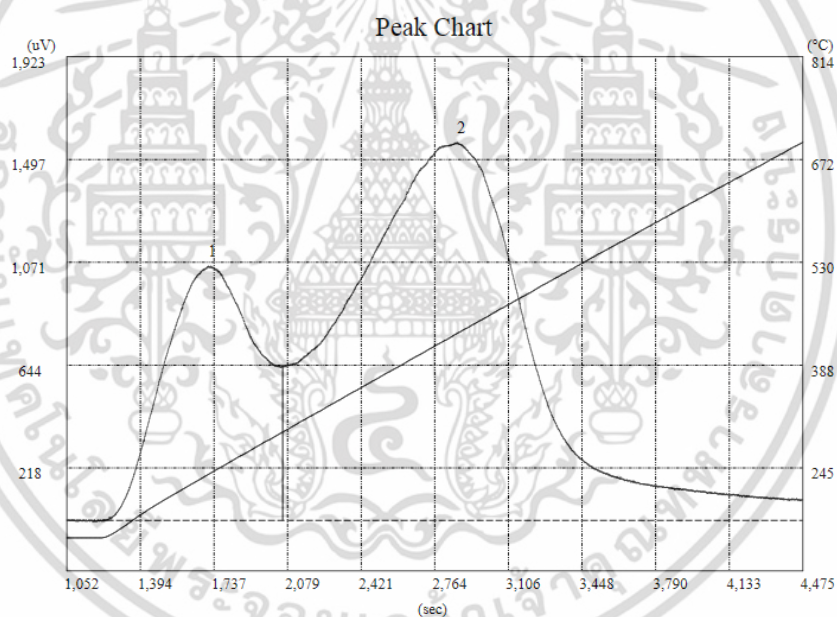
Comment4 :

Sample weight : 0.0520 g

MFC total flow rate : 30 SCCM

CF(count/mmol): 37,827,205

No.	Start time (sec)	End time (sec)	Time width (sec)	Peak position (sec)	Peak position (°C)	Area (count)	mmol	mmol/g	log(W/F)+3
1	1052	2054	1003	1710	236.5	536,955	0.014	0.273	-3.981
2	2055	4475	2421	2867	431.6	1,547,540	0.041	0.787	-4.306



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3) ตัวเร่งปฏิกิริยากรดHZSM-5เจือด้วย4%Zr

09/14/2016 13:35

***NH<sub>3</sub>-TPD Analysis Data***

Measurement date : 09/13/2016 18:58:08 - 20:12:44

File name : D:\ChE-KMITL-Student\20160913-2-NH<sub>3</sub>-TPD-TPx-091316-1518Sample name : 20160913-2-NH<sub>3</sub>-TPD

Comment1 : HZSM-5 4%Zr

Comment2 :

Comment3 :

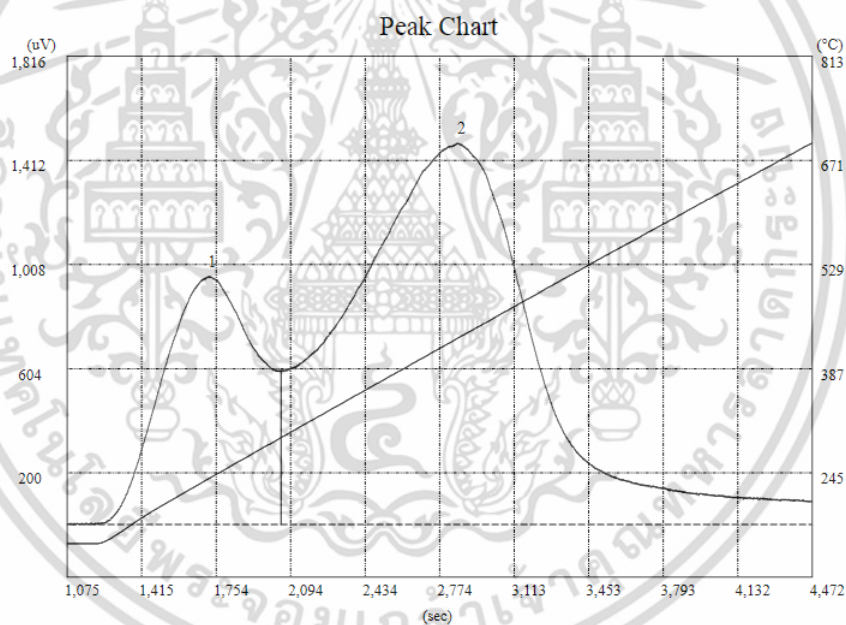
Comment4 :

Sample weight : 0.0488 g

MFC total flow rate : 30 SCCM

CF(count/mmol): 37,827,205

No.	Start time (sec)	End time (sec)	Time width (sec)	Peak position (sec)	Peak position (°C)	Area (count)	mmol	mmol/g	log(W/F)+3
1	1075	2048	974	1717	236.6	481,687	0.013	0.261	-4.045
2	2049	4472	2424	2854	428.5	1,461,570	0.039	0.792	-4.365



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4) ตัวเร่งปฏิกิริยากรดHZSM-5เจือด้วย6%Zr

09/14/2016 15:40

**NH<sub>3</sub>-TPD Analysis Data**

Measurement date : 09/14/2016 13:51:27 - 15:06:04

File name : D:\ChE-KMITL-Student\20160914-1-NH<sub>3</sub>-TPD-TPx-091416-1012Sample name : 20160914-1-NH<sub>3</sub>-TPD

Comment1 : HZSM-5 6%Zr

Comment2 :

Comment3 :

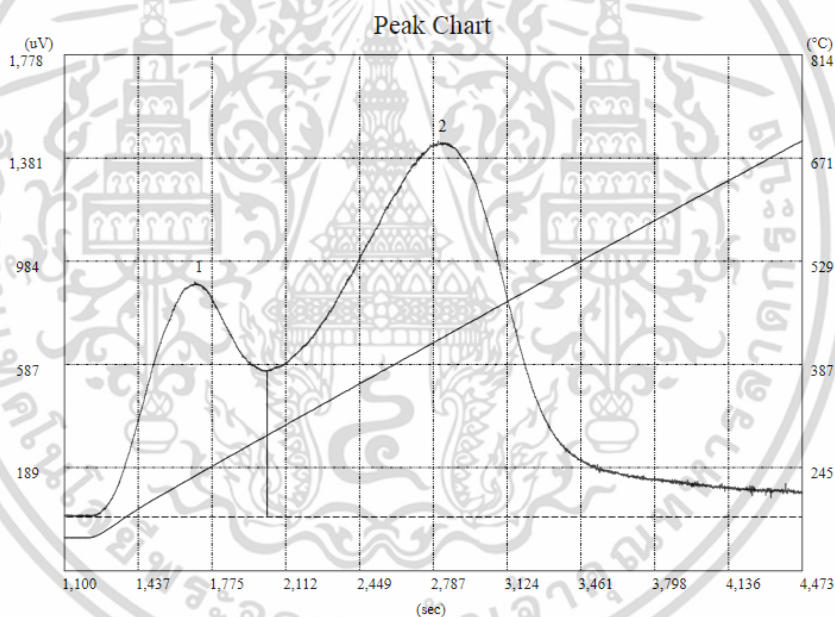
Comment4 :

Sample weight : 0.0487 g

MFC total flow rate : 30 SCCM

CF(count/mmol): 37,827,205

No.	Start time (sec)	End time (sec)	Time width (sec)	Peak position (sec)	Peak position (°C)	Area (count)	mmol	mmol/g	log(W/F)+3
1	1100	2025	926	1696	232.7	443,740	0.012	0.241	-4.039
2	2026	4473	2448	2809	420.7	1,430,352	0.038	0.776	-4.356



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวโชติมา รัตนศักดิ์ปราการ
วัน เดือน ปีเกิด	11 ตุลาคม 2534
ที่อยู่ปัจจุบัน	475/2/6 ถนนศุภกิจ ตำบลหน้าเมือง อำเภอเมืองฉะเชิงเทรา จังหวัดฉะเชิงเทรา 24000
ประวัติการศึกษา	2557 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม แขนงวัสดุศาสตร์ เกรดเฉลี่ย 2.75 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2560 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมี แขนงเคมีอินทรีย์ เกรดเฉลี่ย 3.50 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ เมืองโยโกฮาม่า ประเทศญี่ปุ่น
ชื่อบทความวิจัย	The Synthesis of Catalyst Cu/Zn/Al by Microwave Co-precipitation Technique on Zr Dope Zeolite HZSM-5 Type for DME Process from Syngas
ชื่องานประชุมวิชาการ	The 5 <sup>th</sup> ASCON-IEEChE Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้