



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์  
ด้วยเซอร์โคเนียสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ

Modification of CuZnO/HZSM-5 by zirconia  
for low temperature Dimethyl Ether synthesis

ประเภททุน เงินอุดหนุนทั่วไป (งบประมาณแผ่นดิน)

นายมนตรี ทองคำ

ได้รับการสนับสนุนเงินวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์  
ด้วยเซอร์โคเนียสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ  
Modification of CuZnO/HZSM-5 by zirconia  
for low temperature Dimethyl Ether synthesis

ประเภททุน เงินอุดหนุนทั่วไป (งบประมาณแผ่นดิน)



T145345

นายมนตรี ทองคำ

EResearch

สาขา.....  
เลขทะเบียน 145345  
วันเดือนปี 4 ก.พ. 2560

b. 00265168

ได้รับการสนับสนุนเงินวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์  
ด้วยเซอร์โคเนียสำหรับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ  
แหล่งเงิน.....ทุนเงินอุดหนุนทั่วไป (งบประมาณแผ่นดิน)  
ประจำปีงบประมาณ.....2559.....จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 300,000 บาท  
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559  
หัวหน้าโครงการ นายมนตรี ทองคำ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $\text{CuOZnO-ZrO}_2$ ) เตรียม ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียออกไซด์เป็น 0, 1, 3 และ 5 ตามลำดับ ผสมด้วยซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วยเทคนิคทางกายภาพ พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry, SEM-EDS) พบว่าสัณฐานวิทยา มีลักษณะคล้ายทรงกลมและปริมาณเซอร์โคเนียออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ที่ใช้ ปรับปรุง มีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ต้องการ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) พบว่า ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนียออกไซด์ โปรแกรม อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature Programmed Reduction:  $\text{H}_2$ -TPR) พบว่า การรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 209-229 องศาเซลเซียส จากการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สสังเคราะห์ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊ส ( $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ ) 20 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ เท่ากับ 2:1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ ( $3\%\text{ZrO}_2\text{-CuZnO}/\text{HZSM-5}$ ) ให้ค่าร้อยละ การเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด 28.73 และค่าร้อยละการเลือกเกิดโดเมทิลอีเทอร์ 95.79 ที่อุณหภูมิต่ำจะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่าที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากอุณหภูมิต่ำจะสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ได้

คำสำคัญ : การตกตะกอนร่วม แก๊สสังเคราะห์ เซอร์โคเนียออกไซด์ โดเมทิลอีเทอร์ ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title Modification of CuZnO/HZSM-5 by zirconia for low temperature  
Dimethyl Ether synthesis

Researcher: Mr.Montree Thongkam

Faculty: Science Department: Chemistry

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

## ABSTRACT

This research was studied on effect of Zirconium oxide modified over CuZnO/HZSM-5 Catalyst on the Dimethyl Ether Synthesis. ZrO<sub>2</sub>-CuOZnO catalysts were synthesized by co-precipitation method on the ratio 0, 1, 3 and 5% weight then physical mixing with HZSM-5, respectively. The catalysts were characterized with many instruments. Scanning Electron Micriscopy-Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS) was shown the spherical particles at the surface and presented amount of ZrO<sub>2</sub> that similar to the modified ratio. The CuO crystallite size was found to be decreased with increasing the amount of ZrO<sub>2</sub> that characterized by X-ray diffraction (XRD). The results of Temperature Programmed Reduction (H<sub>2</sub>-TPR) revealed the temperature reducibility of CuO was between 209-229°C. The 3%ZrO<sub>2</sub>-CuZnO/ HZSM-5 catalyst was exhibited the highest CO conversion to 28.73% with DME selectivity of 95.79% (at conditions: temperature 250°C, pressure 4 MPa, gas flow rate (CO/H<sub>2</sub>/Ar=48/48/4) 20 mL/min and mole ratio of catalysts CuOZnO: HZSM-5 = 2:1). At low reaction temperature can be attributed to decrease the dehydration ability of HZSM5 acid catalyst and leading to enhance the dimethyl ether selectivity.

**Keywords :** Co-precipitation , Syngas , Zirconium oxide , Dimethyl ether , HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ II อังอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนพัฒนางานวิจัยประยุกต์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ขอขอบคุณอาจารย์ ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆที่ทำงานวิจัยสำเร็จ ลุล่วงด้วยดี

ขอบคุณบุคคลที่ไม่อาจกล่าวชื่อได้สำหรับความปรารถนาดีที่มีให้มาตลอด ขอบคุณที่คอยให้ที่พักในยามเหนื่อยล้า เป็นแรงใจที่ดี คอยกระตุ้นให้ทำงานและคำแนะนำที่ช่วยให้ผ่านพ้นเรื่อ รวต่าง ๆ มาได้ คอยกดดันให้มีความรับผิดชอบ ความอดทนอดกลั้น และความกล้า เป็นตัวเร่งให้ทุกอย่างผ่านไปได้ และบุคคลที่คอยโทรมาให้กำลังใจอยู่บ่อยครั้ง ที่เป็นแรงผลักดันให้งานวิจัยนี้สำเร็จ ลุล่วงได้ด้วยดี

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภท ทุนพัฒนางานวิจัยประยุกต์ ประจำปีงบประมาณ พ .ศ. 2557 ปีงบประมาณที่ได้รับการจัดสรรทุนอุดหนุนการวิจัยโครงการวิจัยนี้สำเร็จตามจุดประสงค์ที่ตั้งไว้

นายมนตรี ทองคำ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญภาพ.....	IX
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	XII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	2
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไดมethylอีเทอร์.....	4
2.1.1 การนำ dimethylอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....	5
2.1.2 ผลกระทบของ dimethylอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....	6
2.1.3 การสังเคราะห์ dimethylอีเทอร์.....	6
2.1.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ dimethylอีเทอร์.....	9
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ dimethylอีเทอร์.....	12
2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	12
2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล.....	13
2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์.....	13
2.2.4 เซอร์โคเนียมออกไซด์.....	14
2.2.5 ซีโอไลต์.....	15
2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.3.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation).....	16
2.3.2 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis).....	16
2.3.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method).....	17
2.3.4 วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก (Wet-impregnation).....	17
2.3.5 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method).....	17
2.3.6 เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ (Ultrasonic spray technique).....	18
2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas).....	19
2.4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes).....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ IV อังอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Processes).....	20
2.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....	21
2.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry: SEM-EDS) [24].....	21
2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	22
2.5.3 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วย ไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H <sub>2</sub> -TPR) .....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	23
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย .....</b>	<b>26</b>
3.1 สารเคมี.....	26
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	27
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	27
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ .....	27
3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ .....	27
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	28
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (CuOZnO-ZrO <sub>2</sub> ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม...	28
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุง ด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ .....	30
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....	30
3.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	30
3.4.2 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) .....	31
3.4.3 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS).....	32
3.4.4 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วย ไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H <sub>2</sub> -TPR) .....	32
3.4.5 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC).....	33
3.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	34
3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา .....	35
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....</b>	<b>36</b>
4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
4.2.1 การตรวจสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM).....	37
4.2.2 การตรวจสอบหาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการ วิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS)...	41
4.2.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยว เบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	42
4.2.4 การวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค โปรแกรมอุณหภูมิ ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H <sub>2</sub> -TPR).....	43
4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	45
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>47</b>
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
5.2 สรุปผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์.....	47
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	48
เอกสารอ้างอิง.....	49
ภาคผนวก.....	53
ภาคผนวก ก.....	54
ภาคผนวก ข.....	58
ภาคผนวก ค.....	63
ภาคผนวก ง.....	71
ภาคผนวก จ.....	76
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย.....	78

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น .....	4
2.2 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ .....	6
3.1 รายชื่อของสารเคมีและแหล่งที่มา .....	26
3.2 น้ำหนักของสารที่ต้องชั่งตามอัตราส่วนโดยน้ำหนัก .....	30
3.3 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	30
4.1 แสดงร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (Z) ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม .....	37
4.2 แสดงค่าปริมาณองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา .....	41
4.3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	43
4.4 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5, 1%ZrO <sub>2</sub> -CuZnO/HZSM-5, 3%ZrO <sub>2</sub> -CuZnO/HZSM-5 และ 5%ZrO <sub>2</sub> -CuZnO/HZSM-5 .....	45
ก.1 แสดงการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น .....	56
ก.2 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)....	56
ก.3 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO) .....	56
ก.4 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> -CuO/ZnO) .....	56
ก.5 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> -CuO/ZnO).....	57
ก.6 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> -CuO/ZnO).....	57
ข.1 แสดงรายละเอียดของ รูปที่ ข.1.....	58
ข.2 แสดงอัตราส่วนของแก๊สตั้งต้น (แก๊สสังเคราะห์) .....	59
ข.3 แสดงรายละเอียดของรูปที่ ข.2.....	59
ข.4 แก๊สผลิตภัณฑ์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	60
ข.5 แสดงร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ทั้ง 6 ชั่วโมง .....	60
ข.6 แสดงรายละเอียดของ รูปที่ ข.4.....	61
ข.7 แก๊สผลิตภัณฑ์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ VII อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.8 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการตัดแปรด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	62
ค.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	63
ค.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	63
ค.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วย 1%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	64
ค.4 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	65
ค.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วย 3%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	66
ค.6 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	67
ค.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วย 5%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	68
ค.8 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	69
ง.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	72
ง.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ VIII อังอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 การเปลี่ยนของเมทานอล.....	9
2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor).....	10
2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	11
2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor).....	12
2.5 ร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ .....	14
2.6 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	16
2.7 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล .....	17
2.8 คลื่นที่เกิดจากผลทางคาปิลารีของการเกิดเม็ดหมอก .....	18
2.9 ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราโซนิก .....	19
2.10 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว.....	19
2.11 ส่วนประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM).....	21
2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก.....	22
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ประกอบด้วย .....	28
3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน .....	29
3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	31
3.4 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) .....	32
3.5 เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักซ์(Temperature programmed reduction: TPR).....	33
3.6 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC).....	34
3.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ .....	34
3.8 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ .....	35
4.1 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่ออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า.....	37
4.2 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า .....	38
4.3 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า .....	38
4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า .....	39
4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า .....	39
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า .....	40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ IX อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.7	รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า .....40
4.8	แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS No.48-1548), ซิงค์ออกไซด์(ZnO, JCPDS No.36-1451) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ZrO <sub>2</sub> , JCPDS No.65-0461) ..... 42
4.9	แสดงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ..... 44
ข.1	ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด (Thermal conductivity detector: TCD) ..... 58
ข.2	ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์(ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2..... 59
ข.3	ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Flame ionized detector (FID) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2 ..... 60
ข.4	ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (1%ZrO <sub>2</sub> -CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2..... 61
ข.5	ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Flame ionized detector (FID) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (1%ZrO <sub>2</sub> -CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2..... 62
ค.1	แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง..... 63
ค.2	แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง..... 64
ค.3	แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....65
ค.4	แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....66

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ค.5 แสดงคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพีว 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	67
ค.6 แสดงคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพีว 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	68
ค.7 แสดงคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพีว 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	69
ค.8 แสดงคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพีว 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	70



## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/ สัญลักษณ์	คำอธิบาย
CZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์
1%ZCZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
3%ZCZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
5%ZCZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
CZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
1%ZCZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
3%ZCZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
5%ZCZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ **XII** อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

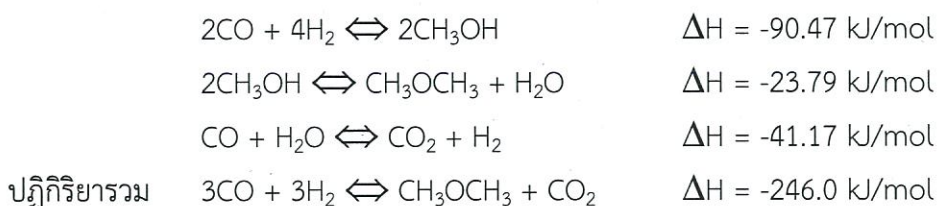
## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากในปัจจุบันมีการเจริญเติบโตทางด้านอุตสาหกรรม เทคโนโลยี เศรษฐกิจ การขนส่ง และการคมนาคมเป็นอย่างมาก ทำให้ความต้องการในการใช้พลังงานมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณพลังงานเชื้อเพลิงมีอยู่อย่างจำกัด ซึ่งพลังงานส่วนมากส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงต้องหาพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกขึ้นมาทดแทน โดยพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่นี้ต้องสะอาด คุ้มค่าต่อการลงทุน เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และยังสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether: DME) ซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ทางด้านพลังงาน การขนส่ง การให้ความร้อนและการประกอบอาหาร ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารเคมีที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง โดยการผสมกับเมทานอลหรือใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิงใช้เป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) สำหรับการผลิตแก๊สโซลีน เอทิลีน สารประกอบอะโรมาติกส์ และสารเคมีที่มีมูลค่าอื่นๆ ใช้เป็นสารที่ทำให้เกิดละอองแทนที่คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ที่ทำลายชั้นบรรยากาศ เป็นสารที่มีปริมาณ  $\text{NO}_x$  ฝุ่นควันขนาดเล็ก และมีเสียงเครื่องยนต์รบกวนน้อยกว่าเชื้อเพลิงดีเซลทั่วไป [1] และยังเป็นสารที่มีอัตราส่วนโมเลกุลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงและให้พลังงานสูง จึงทำให้มีความเหมาะสมในการใช้เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากมีความปลอดภัย ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ (Non-toxic) ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นสารที่มีสมบัติคล้ายกับโพรเพนและบิวเทน จึงสามารถนำมาใช้แทนแก๊ส หุงต้ม (Liquefied petroleum gas: LPG) ได้ [2] นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระบบเทอร์โบระบบต้มน้ำ ระบบเครื่องยนต์ดีเซล และระบบเซลล์เชื้อเพลิง [3]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตได้ 2 ขั้นตอน โดยที่เมทานอลสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) จากนั้นไดเมทิลอีเธอร์จะถูกผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เช่น Cu/Zn, Cu/Zn/Zr, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Co เป็นต้น และสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ เมทานอลต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรด (Solid-acid catalyst) [4] เช่น  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zeolite ชนิด HZSM-5, HY, H-beta, SAPOs เป็นต้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง เช่น ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และซีโอไลต์ชนิด SDY (Steam de-aluminated HY) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นไดเมทิลอีเธอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิส เช่น แกมมาอลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ในช่วงอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดแบบบรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อการเปลี่ยนของเมทานอล (MeOH Conversion) และเพิ่มค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเธอร์ (DME Selectivity) แต่ความเป็นกรดที่สูงจะส่งผลทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น โดยเมื่อเกิดสมดุลของผสมระหว่างเมทานอลและไดเมทิลอีเธอร์จะเปลี่ยนไปเป็นไอโอเลฟินส์ สารประกอบลิพาทิกส์ และสารประกอบอะโรมาติกส์จนถึง  $\text{C}_{10}$  [5] เพราะฉะนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย มีราคาถูก และยังไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการรวมทั้งการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเธอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นั้นมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



จากปฏิกิริยารวมจะพบว่าเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน ( $\Delta H = -246.0 \text{ kJ/mol}$ ) และทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง (250-300 องศาเซลเซียส, 50-100 บาร์) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดถ่านบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการรวมตัวของโลหะคอปเปอร์ จึงได้มีการวิจัยและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำสามารถลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ได้

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างไวต่อปฏิกิริยาเคมี ทนต่อการกัดกร่อน และสามารถใช้เป็นตัวดูดซับที่ดี จึงส่งผลให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงมากขึ้น [7] โดยอัตราส่วนของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษามีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 1, 3 และ 5 ตามลำดับสำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้คอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล และใช้ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาสมบัติทางเคมีที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ซึ่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์หลังจากการตัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
- 2) ศึกษาปริมาณของเซอร์โคเนียมที่เหมาะสมในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
- 4) ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ โดยมีการปรับเปลี่ยนเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์เป็นร้อยละ 0, 1, 3, 5, โดยน้ำหนัก
- 2) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ โดยมีสภาวะในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้
  - รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ทำความสะอาด ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที

- รีดีซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสและอัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที

3) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยมีสถานะในการทำปฏิกิริยาดังนี้

- ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (fixed-bed reactor)
- อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์  $\text{CO:H}_2 = 1:1$
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 250, 220 องศาเซลเซียส
- ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 4 เมกกะปาสคาล
- อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuOZnO:HZSM-5} = 2:1$
- อัตราการไหลของแก๊ส คือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที

#### 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1) ได้รับความรู้เกี่ยวกับกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม

2) สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จาก แก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV)

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์

พลังงานที่เริ่มมีการวิจัยกันในปัจจุบันคือไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีการนำเอาองค์ความรู้ทางการพัฒนาเชื้อเพลิงเพื่อคิดค้นพลังงานใหม่ ๆ โดยเฉพาะเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สหุงต้มหรือแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น สามารถเก็บรักษา และทำการควบคุมได้ภายใต้ภาวะเดียวกัน จึงทำให้มีความสะดวกในการขนส่งภายในประเทศและยังสามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ขับเคลื่อน จรวด ใช้เป็นน้ำยาลดอุณหภูมิ เป็นพลังงานทางเลือกสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล และน่าจะมีความเป็นไปได้ในการกระจายการใช้ในพื้นที่ชนบท ปัจจุบันประเทศไทยสามารถ นำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลขนาดเล็กที่ใช้ในเกษตรกรรมโดยปราศจากควันทาได้ อีกด้วย[8] ในอนาคตหากสนับสนุนพลังงานนี้ จะทำให้ประเทศลดการพึ่งพาน้ำมันได้เป็นอย่างมาก

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_2H_6O$  และสูตรโครงสร้างคือ  $CH_3-O-CH_3$  ซึ่งเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ แหล่งของไดเมทิลอีเทอร์ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ สารชีวมวล เป็นต้น โดยทั่วไปในปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นสารผลักดันอากาศในขวดสเปรย์แทนการใช้สารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons, CFCs) เนื่องจากสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์

ตารางที่ 0.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [9]

คุณสมบัติ	DME	LPG	LNG	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	$CH_3OCH_3$	$C_3H_8$	$CH_4$	$CH_3OH$	-
จุดเดือด (°C)	-25.1	-42.1	-161.5	64.6	180-360
ความหนาแน่นของเหลว (g/cm <sup>3</sup> @20°C)	0.67	0.49	0.425	0.79	0.84-0.89
ความถ่วงจำเพาะ (เทียบกับอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไออิ่มตัว (atm @25°C)	6.1	9.3	246	-	-
ค่าซีเทน	55-60	5	-	5	40-55
Low heating value (kcal/kg)	6,890	11,086	11,961	4,800	10,150

นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถสลายตัวได้เองในบรรยากาศชั้นโทรโป สเฟียร์และมีความเป็นพิษต่อมนุษย์น้อยมากเมื่อเทียบกับสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ซึ่งมีองค์ประกอบหลัก คือแก๊สโพรเพน (Propane) และแก๊สบิวเทน (Butane) นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากมีเลขซีเทนที่สูงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

## 2.1.1 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [10]

### 2.1.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นพลังงานทดแทนที่มีหลักการคือใช้ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิง ทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ จะใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไฮโดรเจน ( $H_2$  conversion) ที่สูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณมาก แม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ

### 2.1.1.2 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนเกิดปัญหาในการปล่อย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีซัลเฟอร์ที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน จึงมีการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าแทน เนื่องจากลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ แต่ใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ในประเทศญี่ปุ่นจึงมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว นอกจากสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแล้ว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีปริมาณที่ต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงอีกด้วย

### 2.1.1.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

ประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านไม้และฟืนเป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม จึงมีการใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่มีการวิจัยพบว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้เนื่องจากการที่มีสมบัติที่คล้ายคลึงกัน (ตารางที่ 2.1) เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ เป็นต้น อีกทั้งยังมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว เนื่องจากทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายจึงมีขั้นตอนการผลิตการจัดเก็บและการขนส่งง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

### 2.1.1.4 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยเลขซีเทนของ ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทน ประมาณ 40-55 ทำให้ ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล และไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็ก ทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ จึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากนี้ยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์อีกด้วย ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง จึงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และลดปริมาณการเกิดไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล ซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณเอกลสารนี้เป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซัลเฟอร์มาก ในประเทศญี่ปุ่นมีการทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE พบว่า ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของ ไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน การเดินเครื่องไม่มีเสียงรบกวน ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ลดเวลาในการเผาไหม้ และเครื่องยนต์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ในปัจจุบันมีโรงผลิตไดเมทิลอีเทอร์เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการค้าโดยใช้กระบวนการขจัดน้ำของเมทานอลหลาย แห่ง [11] ตัวอย่างเช่น Mitsubishi chemical (MCC) Mitsubishi gas chemical (MGC) Toyo Engineering (TEC) เป็นต้น

### 2.1.2 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่เป็นสารที่ปลอดภัย ไม่เป็นพิษ และไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งยังมีค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global Warming) ที่น้อยกว่าสารชนิดอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 0.2 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ [12]

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 นั้น พบว่า ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่น ๆ โดยในช่วงเวลา 20 ปีแรก เท่ากับ 1.2 ในเวลา 30 ปี เท่ากับ 0.3 และลดลงเหลือเพียง 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากสารเหล่านี้ใช้เวลาในการสลายตัวนานแม้จะผ่านไป 500 ปี โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งสังเกตว่าช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไนโตรเจนไดออกไซด์ เท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 0.1 แสดงว่าไนโตรเจนไดออกไซด์ใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่ามาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็ว จึงทำให้ไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ เช่น ปรากฏการณ์เรือนกระจก และการทำลายชั้นโอโซน เป็นต้น

### 2.1.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [13, 14]

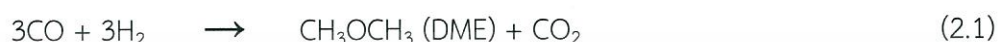
ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สเทอร์ไบน์ สำหรับผลิตพลังงานสะอาด ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง โดยใช้แทนน้ำมันดีเซล เนื่องจากมี  $\text{O}_x$  ต่ำ ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับที่อยู่อาศัย โดยใช้แทนแอลพีจี และใช้แทนแก๊สโซลีน เนื่องจากมีค่าเลขออกเทนสูง ซึ่งค่านี้เป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการต้านทานการน็อกของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังสามารถนำไป

ผลิตเป็นสารเคมีอื่นได้อีก เช่น เอทิลีนไกลคอล เป็นต้น โดยที่การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

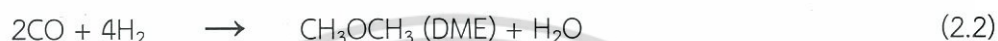
### 2.1.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งหมายถึงแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $CO$ ) แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ( $H_2$ ,  $CO$ )



$$\Delta H = -58.8 \text{ kcal/mol DME}$$



$$\Delta H = -49.0 \text{ kcal/mol DME}$$

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล



$$\Delta H = -43.4 \text{ kcal/mol DME}$$

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล



$$\Delta H = -5.6 \text{ kcal/mol DME}$$

Shift reaction



$$\Delta H = -9.8 \text{ kcal/mol DME}$$

สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 และ 2.2 แสดงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 1 ส่วนสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.2 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 ซึ่งในทางปฏิบัติจะมี ปฏิกิริยาข้างเคียง คือสมการการเกิดปฏิกิริยา ที่ 2.3, 2.4 และ 2.5 เกิดขึ้นด้วย โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.3 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล จากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละโมเลกุล ซึ่งน้ำที่เกิดจากสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.4 นี้ จะถูกเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนแสดงในสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.5 โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในสมการ การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งมีความสำคัญทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ ถ้าสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.5 เกิดช้า ปฏิกิริยา การสังเคราะห์เมทานอล (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.3) และปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.4) สามารถรวมกันเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ได้สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.2 ในการสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

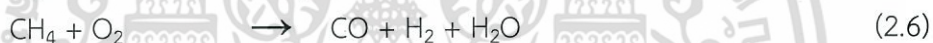
โดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถผลิตได้จากสมการ การเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 และ 2.2 โดยขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าไป

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง จึงมีความสำคัญ ในการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล เนื่องจากความร้อน ในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า โดยทั่วไปในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นพวกแก๊สของแข็ง (Gassolid reaction) และเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) แต่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ โดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนั้นจะเป็นการยากที่จะดึงความร้อน ที่มากเกินไปออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และยังเกิดตำแหน่งความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่ายอีกด้วย จึงเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry reactor) มากกว่า โดยจะประกอบไปด้วยตัวทำละลาย ที่มีอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตีผสมอยู่ทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอและ ค่อนข้างคงที่

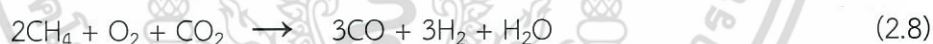
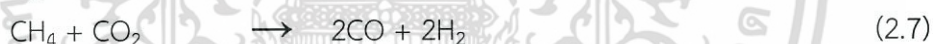
### 2.1.3.2 การสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน

ในอุตสาหกรรมมีการนำมีเทนที่สกัดมาจากถ่านหินหรือจากแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้ง ต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตโดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากมีเทนมีพลังงานความร้อนในตัวเอง จึงสามารถ เกิดการเปลี่ยนรูปในบรรยากาศที่มีออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยเกิดกระบวนการที่เรียกว่า Auto-thermal reforming แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่สมบูรณ์ของมีเทน



ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของคาร์บอนไดออกไซด์



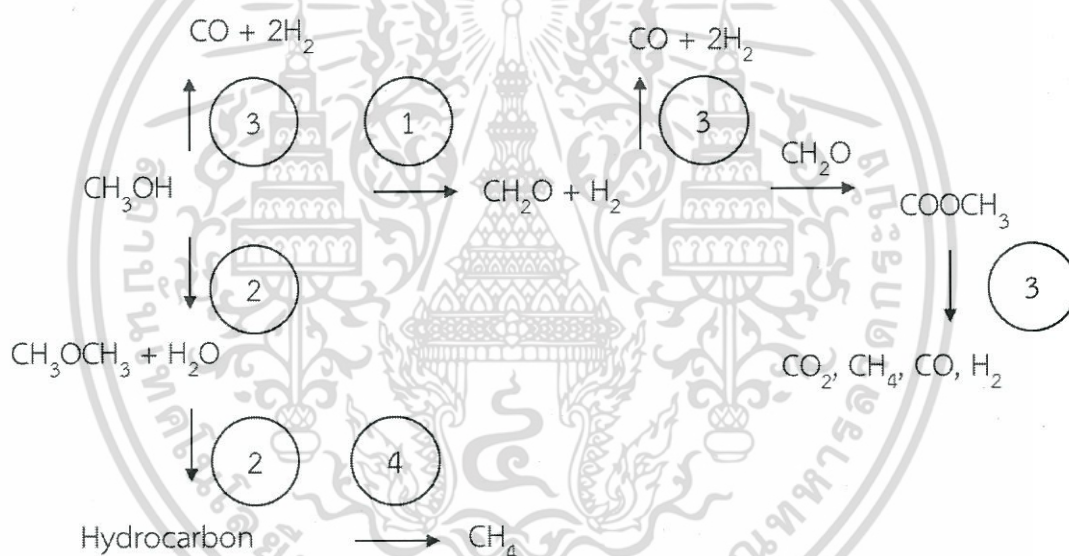
ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ต้องมีการป้อนความร้อนเข้าสู่ระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ต้องมีการนำความร้อนออกจากระบบตลอดเวลา จึงเกิดแนวคิดที่จะทำให้ปฏิกิริยาทั้งสองเกิดพร้อมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน เพื่อประหยัดพลังงานที่ใช้ภายในระบบ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในระบบนี้ เรียกว่า Auto-thermal Reactor โดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อน เพื่อนำความร้อนที่ได้นั้นมาใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งต่อไป

กระบวนการนี้มีข้อดีคือสามารถใช้แก๊สธรรมชาติที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ผสม (> 50%) ได้ โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออก ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีราคาแพง โดยสมการ การเกิดปฏิกิริยาที่ 2.6 และ 2.7 สามารถรวมกันเป็นสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.8 ได้โดยอัตราส่วน ของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เท่ากับ 1 ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิต โดเมทิลอีเทอร์ได้

### 2.1.3.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

เมทานอลถูกใช้และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบหลายระบบ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์และเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งข้อเสียอย่างหนึ่งของการใช้เมทานอลคือ มีสมบัติในการจุดติดที่ไม่ดี ในระบบเครื่องยนต์ที่มีการจุดด้วยการอัด จึงได้มีการพัฒนาเพื่อแก้ไขปัญหานี้ โดยการเติมสารเติมแต่งเพื่อช่วยให้เกิดการจุดติดดีขึ้น เช่น MTBE (Methyl tert-butyl ether) แต่มีปัญหา เนื่องจากเกิดโค้กบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้ จึงมีการนำเมทานอลมาเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งมีความสามารถในการจุดติดดีกว่าและสามารถนำมาผลิตในอุตสาหกรรมใหญ่ ๆ ได้ โดยเมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพวกของแข็งที่เป็นกรด ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ เช่น ซิลิกา-อลูมินา เป็นต้น

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาจึงเกิดผลิตภัณฑ์ได้มากมาย เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์เมทิลฟอร์เมต คาร์บอนมอนอกไซด์คาร์บอนไดออกไซด์ และไดเมทิลอีเทอร์ โดยจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลแสดงดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 0.1 การเปลี่ยนของเมทานอล

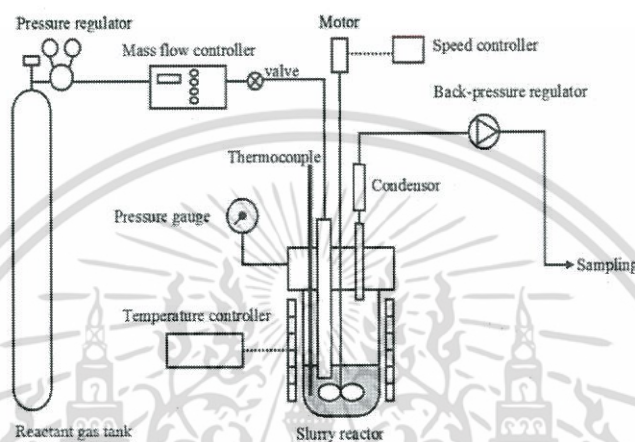
การเปลี่ยนของเมทานอลโดย (1) แสดงปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (2) แสดงปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด) (3) แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวแสดง (4) ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส [15]

### 2.1.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [16]

#### 2.1.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันทั่วไปในเทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรงคือ Slurry phase reactors ใน three-phase slurry reactors แก๊สสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกเป็นฟองในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของเหลวตัวกลาง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มีการลงทุนต่ำ และมีการถ่ายโอนความร้อนที่ดีในหนึ่งขั้นตอนของการสังเคราะห์สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมาก สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ถูกการถ่ายโอนจากฟองแก๊สไปยังตัวละลายที่เป็นของเหลว และจากนั้นจะไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามที่การควบคุมอุณหภูมิของ slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากของเหลวมีความจุความร้อนมาก เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังภาพ 2.2

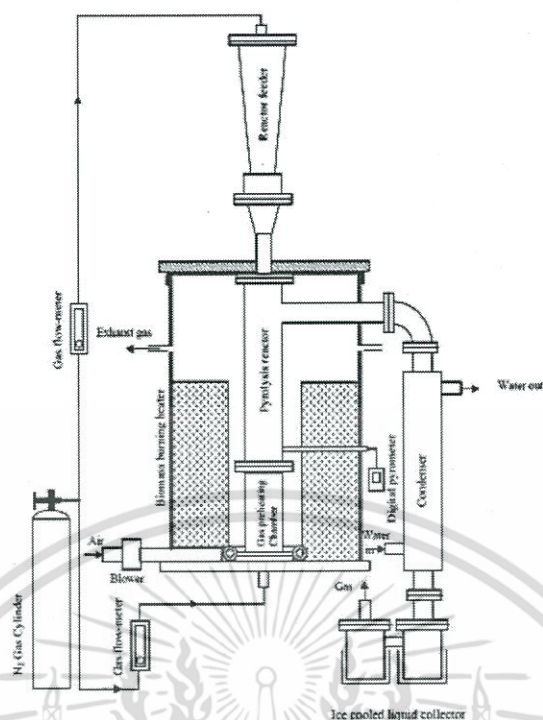


ภาพที่ 0.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor) [16]

#### 2.1.4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มากที่สุด ดั้งในห้องปฏิบัติการก็คือเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งในระบบดังกล่าว ข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสจะถูกกำจัดโดย gas-solid contactor นอกจากนี้การดำเนินงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งเป็นทางเลือกที่น่าสนใจที่ทำให้อุณหภูมิตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์จากทางเข้าจนถึงทางออกมีความเหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวดูดซับภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้นตัวดูดซับจะไม่มีการเคลื่อนที่เลยในขณะที่มีการให้ความร้อนจนกระทั่งตัวดูดซับแตกตัวจนหมด สิ่งเดียวที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในเครื่องปฏิกรณ์คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหล เครื่องปฏิกรณ์นี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุด จึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากในการทดสอบไม่จำเป็นต้องใช้ตัวดูดซับปริมาณมากนัก ลักษณะการทำงานของระบบจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง ซึ่งเมื่อตัวดูดซับที่ป้อนเข้าสู่ถึงเกิดปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นเรีย ปร้อยแล้วก็ต้องทำการเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์เพื่อนำตัวดูดซับที่เป็นของแข็งออกจากถัง แล้วป้อนตัวดูดซับชุดใหม่ลงไปเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในภาพที่ 2.3

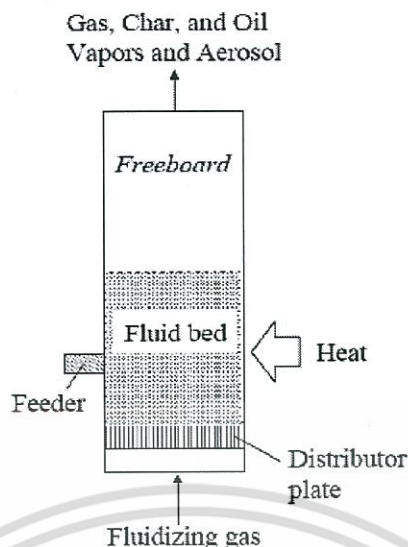


ภาพที่ 0.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) [16]

#### 2.1.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุป้อนสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้นวัสดุป้อนจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายใน ถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุป้อนเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นป้อนวัสดุป้อนเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุป้อนเข้าสู่ถังภายในถังก็就会被แก๊สตัวพาทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุป้อนแตกตัวหมดก็ทำการป้อนวัสดุป้อนเข้าไปใหม่จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุป้อนจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง แต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในภาพที่ 2.4

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ได้รับการเสนอโดยนักวิจัยว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่สมบูรณ์แบบสำหรับการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้สามารถกำจัดความร้อนได้ดี เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตามการชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังเครื่องปฏิกรณ์ทำให้มีการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 0.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor) [16]

## 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [16]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (syngas to DME) คือ bi-functional catalyst ประกอบด้วยโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดีด้วยเหตุนี้การใช้ bi-functional catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 K และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ได้แก่  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Alumina-silica,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , clay, ion exchange resin, Boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) และซีโอไลต์ เช่น HZSM-5, HY, mordenite, SAPO, MCM, ferrierite, chabazite และ H-beta ในขณะที่เดียวกันสามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid ด้วยซัลเฟต, เซอร์โคเนียม, เหล็ก, ซิลิกา, ฟอสฟอรัส,  $\text{B}_2\text{O}_3$  และ raw metal เพื่อให้ความเป็นกรดเหมาะสมต่อการเกิด CO conversion สูงและ by-product (light olefins และ heavy hydrocarbon) ต่ำ

### 2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ดังนี้

#### 2.2.1.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นและเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะตัวนั้นๆ หากโลหะว่องไวมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โลหะว่องไวที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu)

### 2.2.1.2 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับช่วยให้เกิดการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่เป็นโลหะวงไวบนผิวของตัวรองรับ ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมาก จะทำให้โลหะวงไวมีโอกาสในการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล เช่น ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้น

### 2.2.1.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมจะช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น มีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ช่วยให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ป้องกันไม่ให้โลหะวงไวเกิดการเกาะรวมตัวกัน โครเมียม (Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น water gas shift: WGS) และช่วยให้ CuO เกิดการรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

## 2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (acidity) ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำเมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงจะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง หรือกรดที่แรงก็อาจทำให้เกิด coke ได้เช่นเดียวกัน

ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งอาจเป็นกรดชนิดบรอนสเตด (Bronsted acid) หรือกรดชนิดลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งที่เป็นบรอนสเตล ได้แก่ ซีโอไลต์ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นผลึกมีรูพรุนแบบสามมิติประกอบด้วยรูทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต (SiO<sub>4</sub>) และอลูมิเนต (AlO<sub>4</sub>) เกิดการจัดเรียงตัว โดยการเชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้ในภาวะที่ก่อให้เกิดการตกผลึก ซึ่งมีน้ำ ความร้อน และความดัน เรียกว่า การตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal crystallisation) เป็นการเกิดเจลที่ประกอบด้วยซิลิกาอะลูมินา สารกำหนดโครงสร้าง (Template) และน้ำ ซึ่งซิลิกาที่ต่างชนิดกันก็จะส่งผลให้ได้ซีโอไลต์แตกต่างกัน แม้จะเกิดจากสารที่มีส่วนผสมเดียวกัน

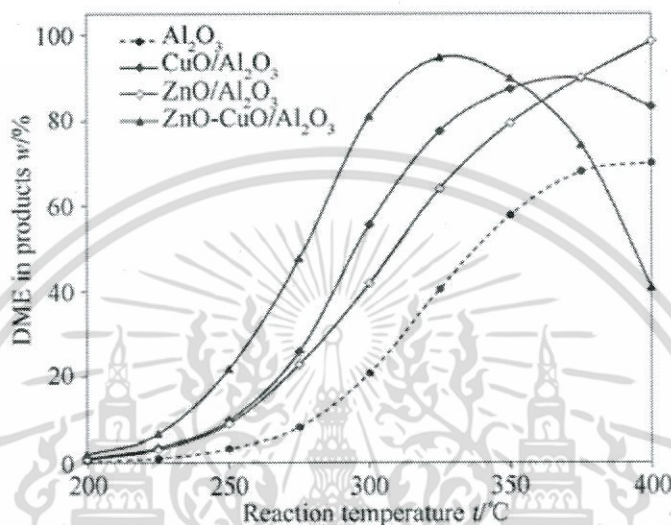
## 2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์

ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด เช่น CuO-ZnO, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> เป็นต้น ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส และความดัน 30-50 บรรยากาศ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2014 Sameh M. K. Aboul-Fotouh [17] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงค์ออกไซด์ ที่ใช้สำหรับ รับประทานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ จากการทดลองพบว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส พบว่า ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 350 องศาเซลเซียส จะเกิดสารไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมเพียงเล็กน้อย (< 3%) และในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์นั้น มีค่าร้อยละของการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ได้สูงที่สุด อยู่ที่ประมาณร้อยละ 98 [15]



ภาพที่ 0.5 ร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ [17]

#### 2.2.4 เซอร์โคเนียออกไซด์ [18]

เซอร์โคเนียออกไซด์มีสูตรทางเคมี คือ  $ZrO_2$  เรียกโดยทั่วไปว่า เซอร์โคเนีย มีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid), กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid), กรดไนตริก (Nitric acid) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) เซอร์โคเนียออกไซด์มักจะพบในสินแร่ธรรมชาติ baddeleyite มีลักษณะโครงสร้างแบบมอนอคลินิก และเมื่อนำไปผสมกับสารบางชนิดจะทำให้สามารถสังเคราะห์ได้เป็นสีต่าง ๆ สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเพชรพลอย

เซอร์โคเนียออกไซด์เป็นธาตุที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิสูงทนต่อการกัดกร่อนมาก และสามารถใช้เป็นตัวดูดซับได้ดี ในปี ค.ศ. 2006 Cheng Yang, Zhongyi Ma และ Ning Zhao [19] ได้สนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET, XRD, TEM และ  $CO/CO_2$  hydrogenation โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอล (Selectivity) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 210 ถึง 270 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่า การปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียออกไซด์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีความเป็นผลึกมากขึ้น มีความทนทานมากขึ้น และ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวสูงขึ้น ซึ่งมีผลต่อค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอล และจากการวิเคราะห์ด้วย  $CO/CO_2$  hydrogenation เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ที่มีการไหลของแก๊สสังเคราะห์อย่างต่อเนื่อง โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2 ต่อ 1 มีค่าความดันรวมเท่ากับ 5 เมกะปาสกาล และมีค่า Gas Hourly Space Velocity, GHSV เท่ากับ  $4000 \text{ h}^{-1}$  พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลที่สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 60.45 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

### 2.2.5 ซีโอไลต์ [20]

ซีโอไลต์ธรรมชาติทุกชนิดเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่ผ่านกระบวนการตกผลึก (Crystallisation) ภายใต้ความร้อน และความดันอันเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของชั้นเปลือกโลกโดยมีองค์ประกอบของธาตุ อื่น ๆ เช่น โลหะอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ธที่เอื้ออำนวยต่อการเกิดโครงสร้างของซีโอไลต์ กระบวนการเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของความดันอุณหภูมิและชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น ซึ่งค้นพบตั้งแต่ปี พ.ศ. 2332 โดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A.F. Cronstedt สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและการเลือกสรร การดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด โดยขึ้นกับขนาดและรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น

การจัดเรียงโครงสร้างของซีโอไลต์ เริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary unit) ที่มีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมสี่หน้าที่มีออกซิเจนสี่ตัวล้อมรอบโครงสร้างปฐมภูมิ ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน อะลูมิเนียมและออกซิเจนที่เชื่อมต่อกันเป็นเครือข่ายสามมิติ เกิดการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit, SBUs) และโครงสร้างทุติยภูมิสามารถจัดเรียงตัวเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ขึ้น มีเหลี่ยม มีมุม มีมิติ คล้ายลูกเต๋าก้อนที่เรียกว่า พอลิฮีดรา (Polyhedra) จากนั้นก็จะมีการจัดเรียงตัวกันจนเป็นโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ที่เรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell)

สูตรเคมีของซีโอไลต์จะแสดงองค์ประกอบ ของซีโอไลต์ใน 1 หน่วยเซลล์ ซึ่งจะประกอบด้วยซิลิกอนอะลูมิเนียมและออกซิเจนเป็นหลักโดยหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์มีองค์ประกอบอย่างง่าย ดังนี้



โดย M คือ ไอออนบวกที่มีประจุ n  
W คือ โมเลกุลของน้ำในโครงผลึก  
X + Y คือ จำนวนของทรงสี่หน้า (T) ทั้งหมดในหน่วยเซลล์

ซึ่ง Charge balancing cation (M) จะขึ้นกับปริมาณอะลูมิเนียม (X) จากองค์ประกอบของหน่วยเซลล์ ส่วน W คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำในรูพรุน อาจมีปริมาณน้ำอยู่ในช่องว่างประมาณร้อยละ 20 – 30 โดยน้ำหนักของผลึกทั้งหมด และไอออนบวกของโลหะอัลคาไลน์ในโครงสร้างจะทำหน้าที่ดุลประจุสุทธิให้ซีโอไลต์ สำหรับทุกตำแหน่งหน่วยอะลูมินาในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดนั้น ๆ อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) และลักษณะโครงสร้างทำให้ซีโอไลต์มีความแตกต่างกัน

สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและการเลือกสรร การดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด ขึ้นกับขนาดหรือรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น นอกจากนั้น ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้นซีโอไลต์ยัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



จากการที่สารตั้งต้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อน พลังงานที่ระบบคายออกมาจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และเนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะเป็นแก๊สในปริมาณมาก ซึ่งเป็นการป้องกันการจับตัวของอนุภาคไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็ก

### 2.3.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

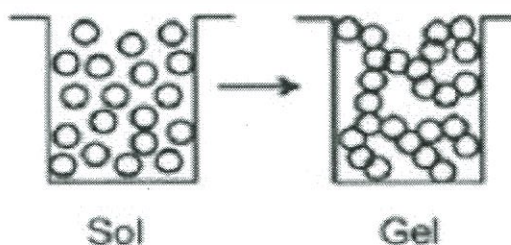
เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน ในการเตรียมผงเซรามิกส์ ซึ่งจากผลที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบเคมีและขนาดของอนุภาค สามารถเตรียมในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปานกลาง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลซิเนชัน (Calcination) และมีอุณหภูมิของการเผาผนึก (Sintering temperature) ต่ำ เมื่อเทียบกับผงที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเตรียมทางเคมีอื่น ๆ เพราะอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า แต่วิธีการสังเคราะห์แบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด (pH) อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา วิธีไฮโดรเทอร์มอล ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารเพอร์โรอิเล็กทริก ทั้งผงและฟิล์มบาง

### 2.3.4 วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก (Wet-Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไป โดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ซุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น

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

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีการเตรียมที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สภาวะปกติในห้องปฏิบัติการ เราได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก โดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพริซิพิเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอน แล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป วิธีโซลเจลมักใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยารวมตัว (Condensation) ได้โซลของโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโน การเตรียมวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูงแต่มีข้อเสียตรงที่โลหะอัลคอกไซด์มีราคาแพง และส่วนใหญ่ว่องไวต่อความชื้นและแสง ทำให้การเก็บรักษาสารมีความยุ่งยาก นอกจากนี้โลหะอัลคอกไซด์บางตัวไม่มีการผลิตขายในท้องตลาด



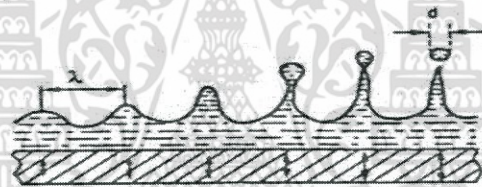
ภาพที่ 0.7 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา หรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.6 เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ (Ultrasonic spray technique)

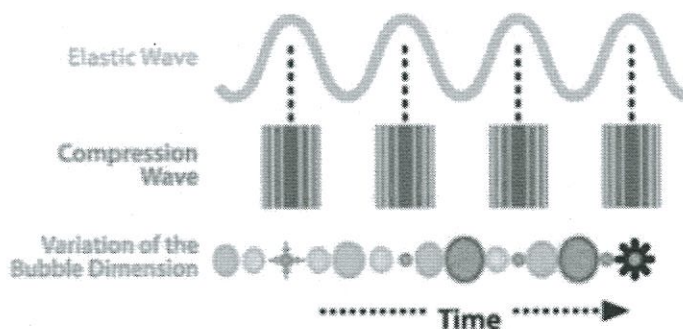
วิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ซึ่งไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบด ย่อยลดขนาด ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์หัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันอนุภาคไม่จับตัวกัน สามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์อาศัยหลักการการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกไปยังสารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา ยอดคลื่นเริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้น จะเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย ทำให้เกิดเป็นละอองเล็ก ๆ จำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

ทฤษฎีการเกิดเม็ดหมอก [22] จากลำที่รวมเป็นจุดของคลื่นอัลตราโซนิกที่ให้ของเหลวหรือสารละลายพุ่งเหมือนน้ำพุและบางครั้งจะเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชันที่ตีนของเหลวของการสั่นของวัสดุและคุณสมบัติของเม็ดหมอกที่สำคัญต่อการหาค่าต่าง ๆ โดยขึ้นกับคุณสมบัติทางธรรมชาติต่าง ๆ ของสารละลาย ความถี่และความแรงหรือกำลังของลำอัลตราโซนิก เมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านสารละลายทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มมากขึ้นคลื่นเล็ก ๆ จะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่น เริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ ก็จะทำให้เกิดเป็นหยดที่มีลักษณะคล้ายน้ำพุออกมา ดังภาพ 2.8

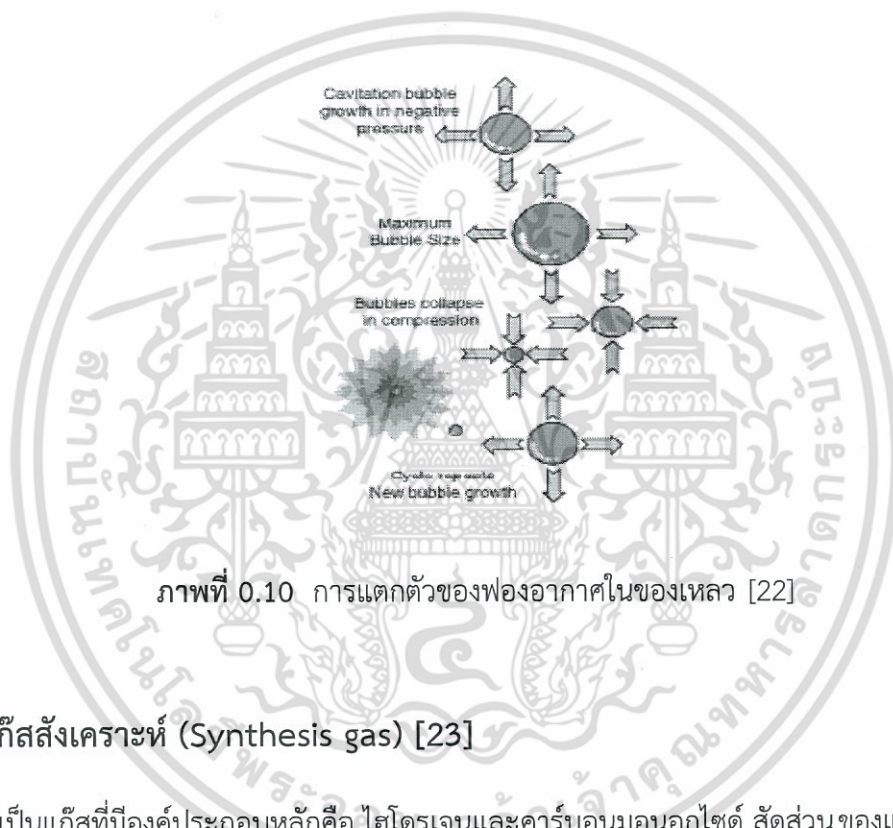


ภาพที่ 0.8 คลื่นที่เกิดจากผลทางคาปิลารีของการเกิดเม็ดหมอก [22]

โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดส่วนอัดและส่วนขยายขึ้นในของเหลว ดังภาพ 2.9 ขณะที่เกิดส่วนขยายของเหลวจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็ก ๆ ของอากาศ หรือแก๊สที่เป็นไอของสารละลายที่คลื่นอัลตราโซนิกผ่านเข้าไปซึ่งมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น ฟองเหล่านี้จะขยายจนมีขนาดใหญ่โตมากที่สุด ซึ่งขึ้นกับสมบัติของสารละลายนั้น ๆ เช่น ความหนืด ความตึงผิว เมื่อความดันในตัวของเหลวลดลงสู่ความดันปกติ ความดันจากส่วนอัดที่เกิดตามมาทำให้ฟองเหล่านี้ยุบตัวอย่างรวดเร็ว และเกิดการระเบิดส่งคลื่นกระแทกที่รุนแรงออกไปเกิดเป็นละอองเล็ก ๆ จำนวนมาก ซึ่งมองด้วยตาเปล่า จะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าคาวิเทชัน (Cavitation) ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 0.9 ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราโซนิก [22]



ภาพที่ 0.10 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว [22]

## 2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) [23]

เป็นแก๊สที่มีองค์ประกอบหลักคือ ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ สัดส่วนของแก๊สสองชนิดขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์เริ่มต้น แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่ใช้ได้จริงและเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์คือ กระบวนการทางความร้อนเคมี (Thermo-Chemical Processes) เช่น กระบวนการ รีฟอร์มมิง และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

### 2.4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes)

ในกระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถแบ่งออกได้หลายกระบวนการขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการหลัก ๆ คือ รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Stream Reforming) เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Reforming or Dry Reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และกระบวนการร่วมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน (Combined Partial Oxidation-Stream Reforming) หรือที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาด้านวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

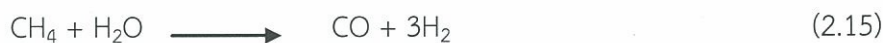
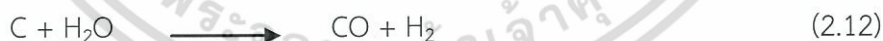
เรียกกันว่า ออโตเทอมอลรีฟอร์มมิง (Autothermal Reforming) ใช้ผลิตแก๊สสังเคราะห์จากวัตถุดิบตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลว เช่น เอทานอล เมทานอล แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ และแก๊สหุงต้ม

#### 2.4.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Processes)

เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งเป็นแก๊สเชื้อเพลิง อาศัยหลักการเผาไหม้ในสภาวะอากาศจำกัด โดยทั่วไปประกอบด้วยปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ หรือของผสมสารดังกล่าวข้างต้น ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส แก๊สผลิตภัณฑ์สามารถนำไปใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่าง ๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมทั้ง แก๊สเชื้อเพลิงสามารถประยุกต์กับเชื้อเพลิงแข็งได้หลายชนิด ในปัจจุบัน ได้แก่ ถ่านหิน และชีวมวลชนิดต่าง ๆ เช่น แกลบ ชีล้อย เป็นต้น

เมื่อเชื้อเพลิงแข็งหรือเชื้อเพลิงเหลวที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไม่เพียงประสงค์ต่าง ๆ เช่น สารประกอบซัลเฟอร์และกำมะถัน จะถูกกำจัดออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการเผาไหม้ ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันต้องการความร้อนไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยส่วนใหญ่ความร้อนส่วนนี้ได้จากการเผาไหม้บางส่วน of เชื้อเพลิงแข็งเอง โดยการป้อนอากาศหรือออกซิเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ โดยปกติอากาศที่ป้อนจะไม่เกินร้อยละ 35 ของปริมาณอากาศที่ต้องการทางทฤษฎี ดังนั้นแก๊สที่ได้จึงมีความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการสูง ซึ่งส่งผลให้กระบวนการแยกหรือทำความสะอาดแก๊สมีประสิทธิภาพสูงด้วย กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันบางกระบวนการอาจใช้แหล่งความร้อนอื่นจากภายนอก ทำให้ลดการสูญเสียเชื้อเพลิงแข็ง เนื่องจากการเผาไหม้ รวมทั้งสามารถเพิ่มคุณค่าทางความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยการลดปริมาณไนโตรเจนจากอากาศที่ป้อนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ ซึ่งแก๊สเหล่านี้ถ้าออกมาพร้อมกับผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมากแล้วจะทำให้ค่าความร้อนต่อหน่วยปริมาตรของแก๊สลดลง

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนั้น เริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลส โดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่น ๆ ถัดมาจึงได้เกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้น เพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการ



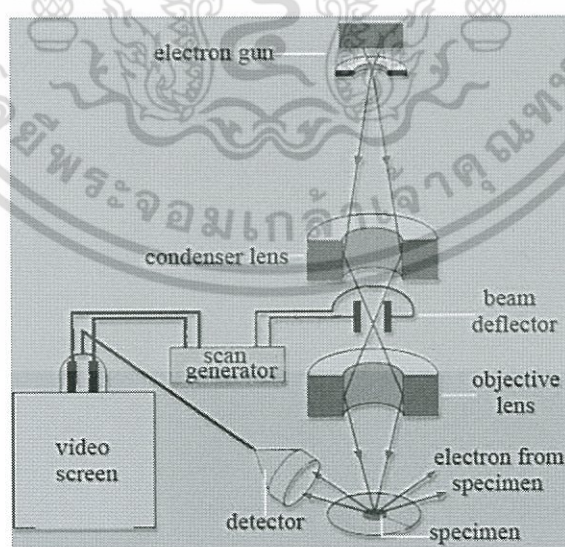
กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

## 2.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

งานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เซอร์โคเนียออกไซด์ ( $\text{CuOZnO-ZrO}_2$ ) ที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

### 2.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry: SEM-EDS) [24]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น โดยหลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอร์รับภาพต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอได้เลย



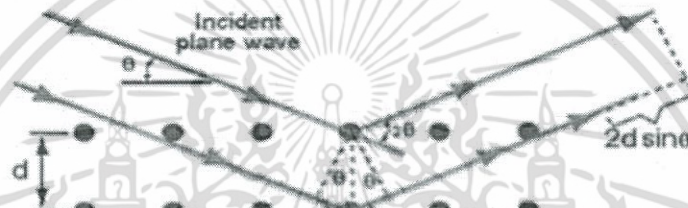
ภาพที่ 0.11 ส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) [24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่อง SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer: EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุหรือสารมลทินได้ ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ในการปรับปรุงและพัฒนางานวิจัย งานในกระบวนการผลิต งานวิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุ งานแก้ไขปัญหาอุตสาหกรรม และงานควบคุมคุณภาพของวัสดุได้เป็นอย่างดี [25]

### 2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) [26]

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่าง ๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่าง ๆ ในชิ้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ



ภาพที่ 0.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก [26]

จากรูปสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law คือ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.16)$$

โดยที่  $\lambda$  แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  
 $n$  แทน ลำดับการสะท้อน  
 $d_{hkl}$  แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึก แบบใด หรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใดโดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวเปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกันจากหลักการ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำงานของ XRD มีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน

### 2.5.3 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR) [27]

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิรีดักชันด้วยไฮโดรเจนเป็นเทคนิคที่ใช้ทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา มีตำแหน่งว่องไวเป็นโลหะไอออน หรือโลหะออกไซด์ ซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน (Oxidation) สูง แก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจะรีดิวซ์โลหะไอออน หรือโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสถานะออกซิเดชันลดลง ตำแหน่งที่แสดงอุณหภูมิของการรีดักชัน จะช่วยให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสามารถแสดงสปีชีส์ของตำแหน่งที่ว่องไว ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

V.V. Ordonsky et al (2014) [28] ศึกษาผลของตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้จะมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม เป็น Si:Al =13, Si:Al =25, Si:Al =45 และทำการทดสอบปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บาร์ อัตราส่วนของ H<sub>2</sub>:CO =2 เมื่อทำการทดสอบปฏิกิริยา พบว่า HZSM-5 ที่นำมาทดสอบเกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากค่าการเลือกเกิดและค่าการเปลี่ยนลดลง เมื่อทำการทดสอบ 50 ชั่วโมง พบว่าความเป็นกรดของ HZSM-5 ลดลง ทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนของ Cu กับ HZSM-5 ไม่สามารถทำได้ ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดและค่าการเปลี่ยนลดลง และ HZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si:Al=13 เกิดไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น ๆ ขึ้น

G.Bonura et al (2014) [29] ศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CuZnO-ZrO<sub>2</sub> กับ HZSM-5 ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกันในอัตราส่วน 2:1 และวิธีการผสมมี 4 แบบ ได้แก่

ZZ-C คือ การผสมกันด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ภายใต้สภาวะ 8 และมีการให้รังสีอัลตราไวโอเล็ต

ZZ-D คือ การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-ZrO<sub>2</sub> ไว้ด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ไว้ด้านล่างให้แยกชั้นกันอยู่

ZZ-G คือ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการบดให้เป็นเนื้อเดียวกัน ระหว่าง CuZnO-ZrO<sub>2</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

ZZ-M คือ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ ไม่ได้ใช้เครื่องมือช่วย นำมาผสมกันแล้วใส่ลงไปเครื่องปฏิกรณ์

ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 13 K ความดัน 3 เมกกะปาสกาล พบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแบบ ZZ-M ได้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด

G.Bonura et al. (2013) [30] ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> ที่ผสมกับ HZSM-5 ในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยดูจากการผสมด้วยวิธีต่าง ๆ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณการผสมตัวเร่งระหว่าง Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> กับ HZSM-5 พบว่า อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> กับ H-ZSM-5 คือ 1:1 วิธีการผสมที่ดีที่สุดคือ นำตัวเร่ง  
เอกลสาร  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งสองไปค้ให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงนำมาอัดเม็ด เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 513 K ความดัน 3.0 MPa ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด

Xu Qing-Li et al. (2008) [31] ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์มีการกระจายตัวบนซีโอไลต์สูง การวิเคราะห์ด้วย IR พบว่า HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ไม่ได้เปลี่ยนชนิดของกรดและปริมาณของกรด แต่ยังคงเปลี่ยนบางส่วนกรดบรอนสเตตไปเป็นกรดลิวอิส การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนียแสดงให้เห็นว่าจำนวนของกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ โดยเฉพาะกรดที่แรงจะลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของแคลเซียมออกไซด์ที่ใส่ลงไปเพื่อปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM-5 แคลเซียมออกไซด์เปลี่ยนกรดแก่ไปเป็นกรดอ่อนหรือทำให้กรดแก่น้อยลง เช่น ลดการกระจายตัวของกรด เป็นผลให้การเลือกเกิด (Selectivity) เป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น

B.J. Liaw et al. (2001) [32] สังเคราะห์เมทานอลจาก  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuB โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuB และ x% Me-CuB ในสภาวะ 250 องศาเซลเซียส 30 บาร์ ที่ปรับปรุงด้วย Cr, Zr, และ Th เพื่อศึกษาการกระจายตัวและความเสถียรของ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล พบว่าปริมาณที่เหมาะสมคือ 20% Me-CuB โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Zr-CuB เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (200-225 องศาเซลเซียส) และตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Cr-CuB เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (225-250 องศาเซลเซียส) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Th-CuB เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจาก  $\text{CO}/\text{H}_2$  ที่ปราศจาก  $\text{CO}_2$

Akula Venugopal et al. (2009) [33] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al-M (M=Ga,La,Y,Zr) ที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่าเมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาแล้ว ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่ได้ค่าการเปลี่ยน (Conversion) ดีที่สุดคือตัวเร่งที่ทำ การผสมธาตุ Y, Zr, La, Ga ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อผสมธาตุดังกล่าวลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะทำให้คอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ขนาดอนุภาคจะเล็กลง ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีขึ้น

K. Khandan et al. (2009) [34] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์และไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์ที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม โซเดียม เซอร์โคเนียม อะลูมิเนียม และซิงค์ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโกปี (AAS) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการตรวจสอบพื้นที่ผิว (BET) ผลของการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย แสดงให้เห็นว่าจำนวนของตำแหน่งที่มีเป็นความเป็นกรดอ่อนบนพื้นผิวของไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ซิงค์ และแมกนีเซียม เพิ่มขึ้น ในขณะที่จำนวนของตำแหน่งที่มีความเป็นกรดปานกลาง (moderate acid site) เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมและอะลูมิเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจน ซีเอสเอ็มไพร์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (activity) และค่าการเลือกเกิด (selectivity) สูงถึง 94% และ 99% ตามลำดับ

Jong Wook Bae et al. (2009) [35] ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$  ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเซอร์โคเนียมที่ใช้ในการปรับปรุง มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 0-5% โดยน้ำหนัก จากนั้นสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ด้วยแก๊สสังเคราะห์ โดยมีอัตราส่วนของ ไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 0.93 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) และการโปรแกรมอุณหภูมิรีดักชันด้วยไฮโดรเจน และจากการทดสอบพบว่าผลของเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) มีค่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 3% ของเซอร์โคเนียมออกไซด์นั้นต่ำที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เซอร์โคเนียมออกไซด์ทำให้ค่าการกระจายตัวและพื้นที่ผิวของคอปเปอร์มากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินาที่ ปรับปรุงด้วย 3% เซอร์โคเนียมออกไซด์ มีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของ ไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด

Ji Woo Jung et al. (2012) [36] ศึกษาผลของพื้นที่ผิวคอปเปอร์และตำแหน่งความเป็นกรด (acidic sites) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากชีวมวล โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$  ที่อัตราส่วน 0-5% โดยน้ำหนัก เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ในสภาวะอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดัน 4 เมกะปาสคาล จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$  มีค่าพื้นที่ผิวของ คอปเปอร์และค่าตำแหน่งความเป็นกรด (acidic sites) ที่สูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ที่ ปรับปรุงด้วย 3% Zr-ferrierite มีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และค่าผลผลิตไดเมทิลอีเทอร์สูง ที่สุดคือ 49.0% และ 28.5% ตามลำดับ

Faen Song et al. (2014) [37] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ด้วยวิธีการ ตกตะกอนร่วม โดยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่จะใช้ในการปรับปรุงมีอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0-10% โดยโมล แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณ ที่เหมาะสม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนมากขึ้น และมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ ที่ดีขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผสมกับแก๊สมาอะลูมินา แล้วนำไปทดสอบกับเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะปาสคาล โดยสารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์ในอัตราส่วน คือ ไฮโดรเจน : คาร์บอนมอนอกไซด์ : คาร์บอนไดออกไซด์ : มีเทน เท่ากับ 52 : 24 : 23 : 1 พบว่าปริมาณ ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา < 5 % โดยโมล ทำให้ค่าการกระจายตัว และพื้นที่ผิวของคอปเปอร์มากขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียมออกไซด์ในการปรับปรุงตัวเร่ง ปฏิกิริยาทำให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นสูงที่สุด ที่ 3% เซอร์โคเนียมออกไซด์ แล้วหลังจากนั้นจะค่อย ๆ ลดลง

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจ ศึกษาเกี่ยวกับผลของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ ด้วยเทคนิคอย่างง่าย สะดวก และรวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะเตรียมสารและ ทำการทดลอง โดยสารที่สนใจศึกษา ได้แก่ เซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยโครงการพิเศษนี้ได้ทำการเตรียมสารจาก คอปเปอร์ (II)ไนเตรต ซิงค์(II)ไนเตรต และเซอร์โคนิล ไนเตรต ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ ตรวจสอบองค์ประกอบและผลึกของสาร ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD), ตรวจสอบโครงสร้างของพื้นผิวด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM), ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ เป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive Spectrometry: EDS), ตรวจสอบข้อมูลชนิดของตำแหน่งที่ ว่างและปริมาณ ของตำแหน่งที่ว่างแต่ละชนิดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิใน การเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR)

#### 3.1 สารเคมี

ตารางที่ 0.3 รายชื่อของสารเคมีและแหล่งที่มา

สารเคมี	แหล่งที่มา
คิวปริกไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์	บริษัท LobaChrmiePvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์	บริษัท Ajax FinechemPty,Ltd. ประเทศออสเตรเลีย
โซเดียมคาร์บอเนต (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์	บริษัท Sigma- Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์
เซอร์โคนิลไนเตรตไฮเดรต (ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O)	บริษัท Thermo Fisher Scientific Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา

ตารางที่ 3.1 รายชื่อของสารเคมีและแหล่งที่มา (ต่อ)

สารเคมี	แหล่งที่มา
HZSM-5 zeolite (Si/Al=40)	บริษัท TOSOH CORPORATION

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก๊สไนโตรเจน (99.9% purity)	Praxair
แก๊สสังเคราะห์ (H <sub>2</sub> /Ar/CO : 48/4/48)	TIG
แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน	Praxair

## 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

### 3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- เตาเผา (Furnace) บริษัท ชวโชติ จำกัด. กรุงเทพมหานคร
- ตู้อบ (oven) บริษัท ITS (THAILAND) CO., LTD. ประเทศไทย
- เครื่องปั่นกวน บริษัท IKA Works (Asia), Sdn. Bhd. ประเทศมาเลเซีย
- เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง บริษัท Mettler-Toledo GmbH ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- เครื่องกรองแบบลดความดัน Model No. WP6122050 บริษัท Millipore
- กระดวยกรอง 5C (70 mm) บริษัท Macherey-Nagel GmbH&Co.KG ประเทศเยอรมัน
- อ่างน้ำร้อน (water bath) บริษัท Memmert GmbH + Co.KG ประเทศเยอรมัน
- เครื่องวัดค่ากรด-เบส (pH meter) บริษัท Metrohm Siam Ltd. ประเทศไทย
- โถดูดความชื้น บริษัท Thermo Fisher Scientific Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- โถเร่งบดสาร
- เครื่องอัดความดัน บริษัท ชวโชติ จำกัด. กรุงเทพมหานคร
- ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์

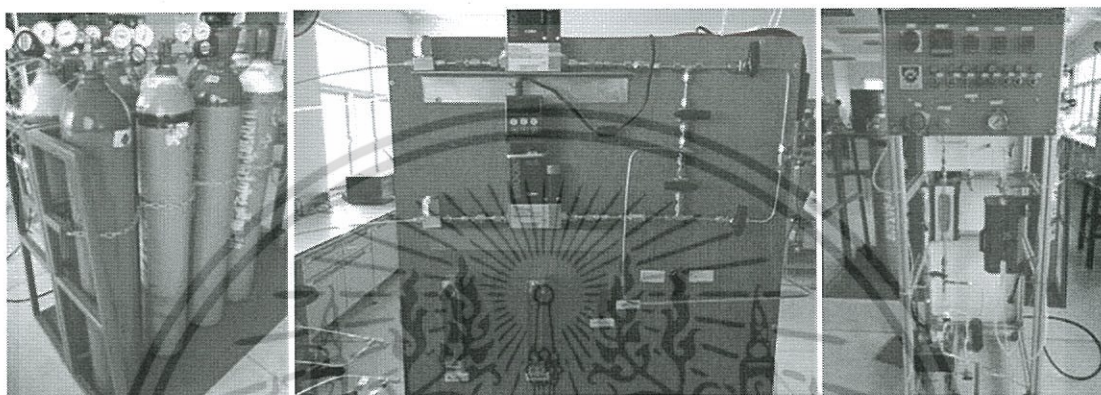
- เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)
- เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope-Energy dispersive Spectrometry: SEM-EDS)
- เครื่องมือทดสอบคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโลหะออกไซด์ (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR)
- เครื่องมือวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography: GC)

### 3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

- ท่อพลาสติก
- ถุงเก็บแก๊ส
- เครื่องควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller) บริษัท BROOKS INSTRUMENT ประเทศอังกฤษ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) เครื่องมือวัดอัตราการไหล (Flow meter) บริษัท KOJIMA INSTRUMENT INS. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 5) เครื่องควบคุมความดัน(Pressure regulator) บริษัท GO Regulator ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 6) เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 7) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- 8) อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermocouple)
- 9) เครื่องวัดความดัน (Pressure gauge)



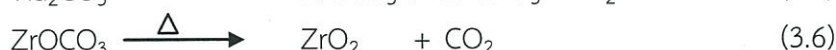
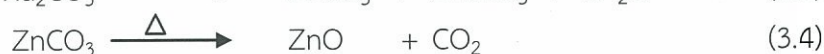
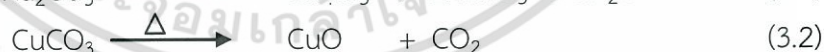
(ก.) ถังบรรจุแก๊ส (ข.) เครื่องควบคุมอัตราการไหลและวาล์ว (ค.) แผงควบคุมปฏิกิริยา

ภาพที่ 0.13 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

### 3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $\text{CuOZnO-ZrO}_2$ ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากปฏิกิริยา



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% โดยน้ำหนัก ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $5\% \text{ZrO}_2\text{-CuOZnO}$ ) ปริมาณ 6 กรัม มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) ตั้งอ่างน้ำร้อน (water bath) ให้มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- 2) เตรียมสารละลายโดยชั่งโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 7.7585 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด

600 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 350 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

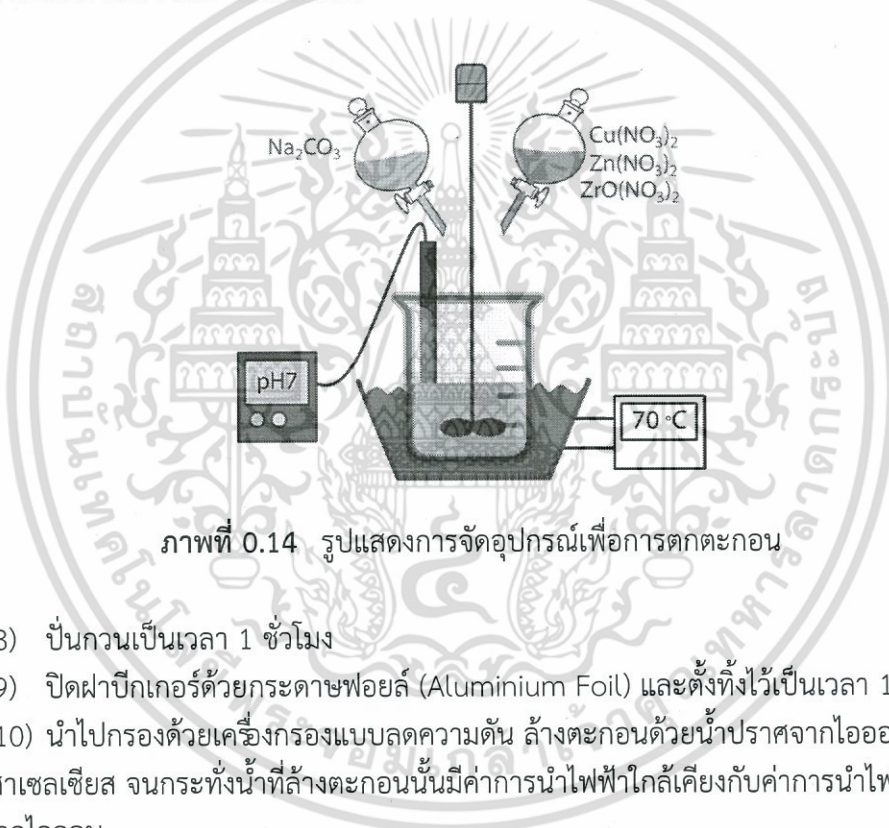
3) เตรียมสารละลายโดยชั่งคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 8.6557 กรัม ซึ่งชั่งในเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10.4142 กรัม และซึ่ง เซอร์โคเนียม ไตรไฮเดรต ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.6068 กรัม ใส่บีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 350 มิลลิลิตร

4) เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ปริมาตร 350 มิลลิลิตรลงในกรวยแยก

5) เทสารละลายโลหะผสม ปริมาตร 350 มิลลิลิตรลงในกรวยแยก

6) จัดอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.2

7) เติมน้ำปราศจากไอออน 300 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตร จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ โดยให้อัตราการหยดของสารละลายโลหะผสมคั้งที่ ระบบมีการควบคุมอุณหภูมิ ที่ 70 องศาเซลเซียส ค่า pH 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที



ภาพที่ 0.14 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

8) ปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

9) ปิดฝาบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์ (Aluminium Foil) และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน

10) นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำที่ล้างตะกอนนั้นมีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของน้ำปราศจากไอออน

11) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

12) นำมาบดให้ละเอียด

13) ทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

14) นำมาบดให้ละเอียดอีกครั้ง

15) ทำซ้ำข้อ 1-14 ตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ดังตารางที่ 3.2 และตารางที่ 3.3

16) จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไป พิสูจน์เอกลักษณ์ ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS และ TPR ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 0.4 น้ำหนักของสารที่ต้องชั่งตามอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

สาร	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
CZ	9.1113 g.	10.9623 g.	-	7.8963 g.
1%ZCZ	9.0201 g.	10.8527 g.	0.1214 g.	7.8751 g.
3%ZCZ	8.8379 g.	10.6334 g.	0.3641 g.	7.8221 g.
5%ZCZ	8.3345 g.	10.2623 g.	0.6068 g.	7.7585 g.

ตารางที่ 0.5 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สาร	ความเข้มข้น (โมลาร์)			
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
CZ	0.0377	0.0368	0	0.0745
1%ZCZ	0.0373	0.0365	0.0005	0.0743
3%ZCZ	0.0366	0.0357	0.0015	0.0738
5%ZCZ	0.0358	0.0350	0.0034	0.0732

### 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2\text{-CuZnO}$ ) ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3.3.1
- 2) นำตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2\text{-CuZnO}$ ) ไปผสมกับซีโอไลต์ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ในอัตราส่วน 2:1 โดยมวล
- 3) นำไปบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 15-20 นาที
- 4) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมกันแล้วไปอัดเม็ด
- 5) จากนั้นนำไปบดให้เป็นเม็ดขนาดเล็กแล้วคัดขนาดให้ได้ 25-35 mesh
- 6) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปบรรจุไว้ในขวดเก็บสาร
- 7) ทำซ้ำข้อ 1 - 6 ตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ )

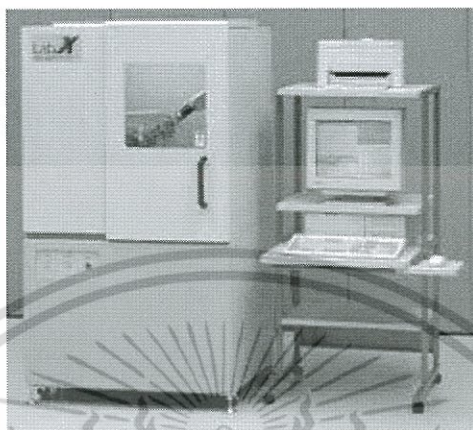
## 3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

### 3.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

การวิเคราะห์เป็นการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ XRD เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบพื้นผิวของวัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบน โดยมุมเลี้ยวเบนจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกและระนาบที่รังสีตกกระทบ ดังนั้นเมื่อทราบมุมที่กระเจิงออกมาสามารถตรวจสอบได้ว่าเป็นเฟสของผลึกชนิดใด โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์

ของค่ามุมแบรกก์ โครงสร้างและขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เบนรังสีเอ็กซ์ XRD รุ่น LabX XRD-6100 X-ray diffractometer ดังรูปที่ 3.3 โดยใช้ค่า  $\text{CuK}\alpha$  ที่มุม  $2\theta$  (2theta) ในช่วง 10-80 โดยการเปลี่ยนแปลงค่าของมุมอยู่ที่ 0.02 องศาต่อ 1 วินาที สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์มีลักษณะเป็นผง (powder) โดยทำให้ผิวด้านที่ต้องการทดสอบเรียบและปริมาณที่ใช้ในการทดสอบประมาณ 1 กรัม



ภาพที่ 0.15 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

การหาขนาดของผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum: FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ในสมการ (3.7)

$$\text{ขนาดผลึก (นาโนเมตร)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.7)$$

เมื่อ  $K$  คือ ค่าคงที่ซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างของผลึก ( $K = 0.9$ )

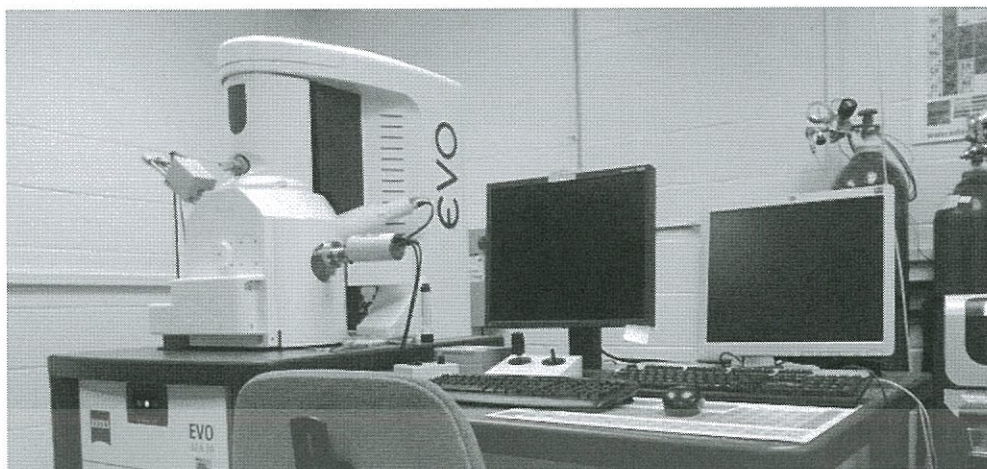
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ( $\text{Cu, K}\alpha = 0.15405$  นาโนเมตร)

$\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน (Radians)

$\theta$  คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle)

### 3.4.2 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)

วิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา ใช้ในการศึกษาสัณฐานทางวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่ง เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร



ภาพที่ 0.16 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)

การวัดของเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา ก่อนที่จะนำไปตรวจวิเคราะห์ ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ และ 5%ZCZ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการตรวจสอบไปติดไว้บนคาร์บอนเทปให้ทั่วทั้งแผ่น ติดคาร์บอนเทปกับแท่นวางสำหรับเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์ และนำไปเคลือบด้วยทองคำเพื่อให้การสะท้อนของลำแสงอิเล็กตรอนชัดเจน หลังจากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา โดยใช้เครื่องมือรุ่น ZEISS model EVO MA10 ทำการตรวจวิเคราะห์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ 10000 เท่า

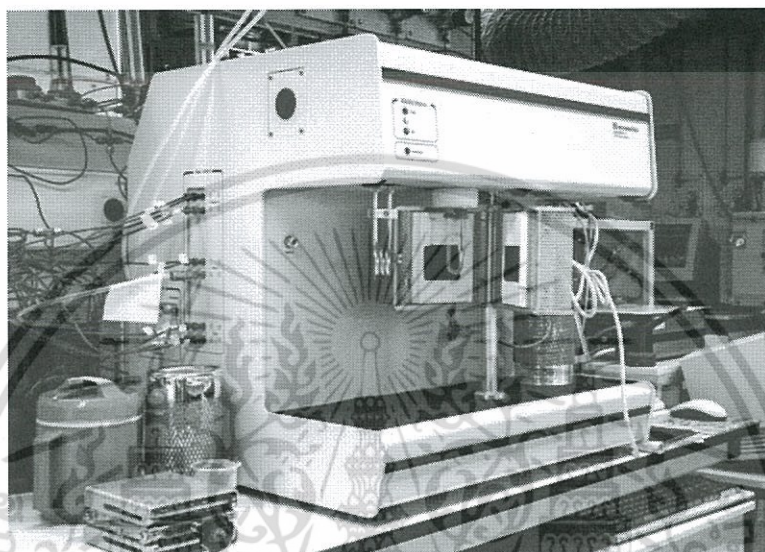
### 3.4.3 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS)

ตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุโดยใช้หลักการกระเจิงของอิเล็กตรอนในสารที่วิเคราะห์และปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา ซึ่งรังสีเอ็กซ์นั้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละ ธาตุ โดยในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวกและอิเล็กตรอนที่มีประจุลบ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างอะตอม การเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอมนั้นเป็นลักษณะของระดับชั้นพลังงานซึ่งแต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานที่ต่างกัน โดยระดับนอกสุดจะมีพลังงานต่ำสุด เมื่อมีการกระตุ้นโดยการให้อิเล็กตรอน เข้าไปชนกับอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกจากอะตอม ทำให้เกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้นไม่เสถียร เมื่ออิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกทำให้อะตอมต้องการความเสถียร อิเล็กตรอนวงนอกสุดจึงเข้าไปแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป เกิดการปล่อยพลังงานในรูปของรังสีเอ็กซ์ และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอ็กซ์ที่ถูกปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ถูกปล่อยออกมา นำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมา ซึ่งธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกันไป ทำให้เราสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้ว่ามีองค์ประกอบของแต่ละธาตุในสารตัวอย่างเท่าไร ซึ่งในการวิเคราะห์ ของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ นั้น ได้ทำการวิเคราะห์พร้อมกับการวิเคราะห์ ของเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา

### 3.4.4 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และการรีดักชันตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 0.1 กรัม ทำการให้เอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

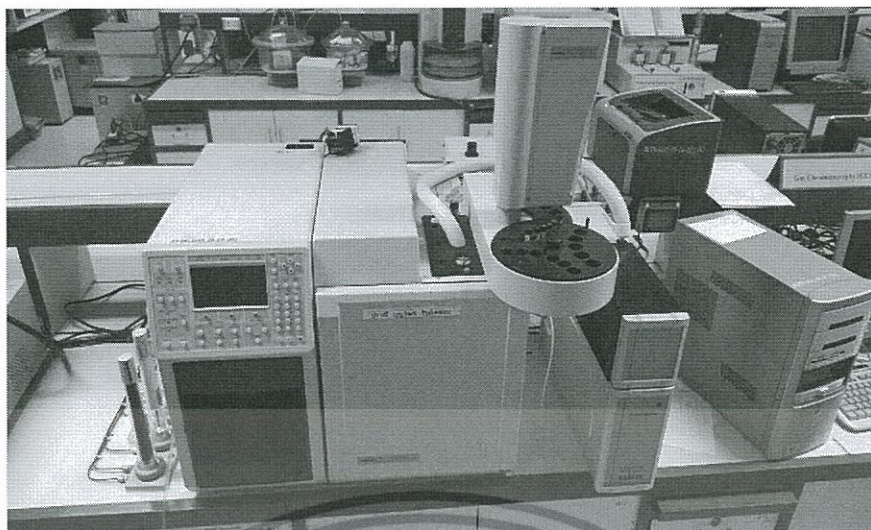
ความร้อนก่อนด้วยแก๊สฮีเลียม 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้ 7.8%แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สอาร์กอน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ปฏิกริยารีดักชันที่เกิดขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ดังนั้นต้องดักจับ (trap) น้ำด้วยไอของไนโตรเจนเหลว(อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียส) หรืออะซิโตน/น้ำแข็งแห้ง (อุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส) ปริมาณของไฮโดรเจนที่เหลือจากการรีดักชัน จะถูกวิเคราะห์ด้วยตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน



ภาพที่ 0.17 เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกริยารีดักชัน (Temperature programmed reduction: TPR)

### 3.4.5 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC)

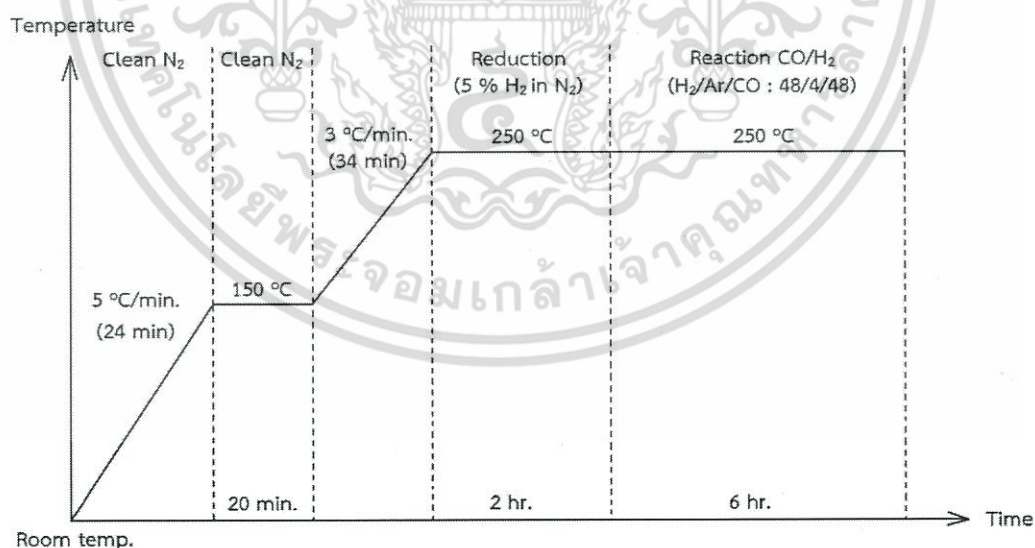
ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องมือแก๊สโครมาโตกราฟี รุ่น Varian CP-3800 โดยวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ ชนิด Agilent J&W GC Columns รุ่น CP-Molsieve 5A และวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Flame ionized detector (FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด Agilent J&W GC Columns รุ่น HP-PLOT/Q ซึ่งจะให้ความร้อนกับดีเทคเตอร์ โดยใช้อุณหภูมิของ TCD คือ 120 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของ FID คือ 300 องศาเซลเซียส มีแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) เมื่ออุณหภูมิถึงจุดที่กำหนดจึงฉีดอากาศเข้าไป เพื่อทำความสะอาดภายในคอลัมน์ และวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ประมาณ 31 นาที



ภาพที่ 0.18 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC)

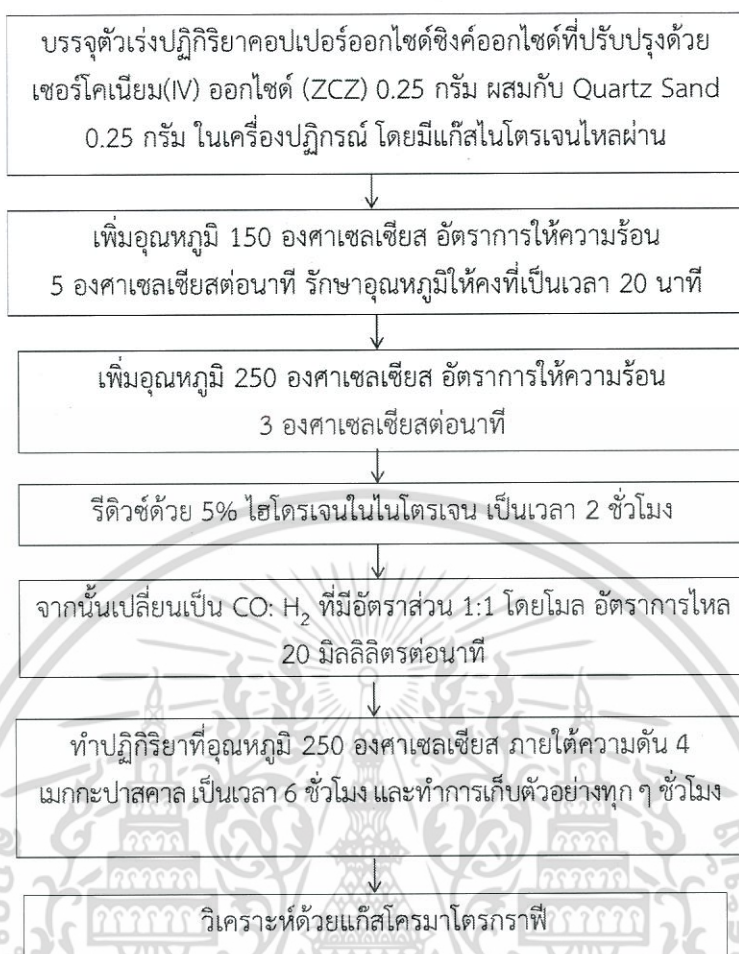
### 3.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) เนื่องจากมีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวดูดซับภายในเครื่องแบบคงที่ เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบที่ง่ายที่สุด จึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ โดยมี Quartz Sand เป็นตัวช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดการอุดตันภายในเครื่องปฏิกรณ์อันเป็นสาเหตุให้เกิดความดันสูง ที่เกิดจากการหลอมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หยุดนิ่ง โดยมีขั้นตอนต่อไปนี้



ภาพที่ 0.19 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 0.20 ขั้นตอนการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์

### 3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ผล ของโครงการพิเศษ โดยนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี คำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Conversion. %) ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (DME Selectivity. %) และค่าร้อยละการเลือกเกิดของ เมทานอล (MeOH selectivity. %) โดยมีสมการการคำนวณดังนี้

$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{DME selectivity (\%)} = \frac{2 \times \text{DME}_{\text{outlet}}}{2 \times \text{DME}_{\text{outlet}} + \text{MeOH}_{\text{outlet}} + \text{Hydrocarbon}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{DME Yield (\%)} = \frac{\text{CO Conversion (\%)} \times \text{DME selectivity (\%)}}{100} \quad (3.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

งานวิจัย ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ) ที่ดัดแปรด้วย 1, 3, 5 % ของเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีตรวจสอบสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (Energy dispersive X-ray analysis: EDX) วิเคราะห์สมบัติของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) วิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR) และสุดท้ายได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบเพื่อใช้สังเคราะห์ ไคเมทิลเอเทอร์ จากแก๊สสังเคราะห์ได้ผลการวิจัยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัย นี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ), คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZCZ) จากสารตั้งต้น คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และ เซอร์โคนิล (IV) ไนเตรตไฮเดรต ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ตกตะกอนร่วมกับสารละลาย โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) พบว่า หลังจากการตกตะกอนร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์คาร์บอเนต ( $\text{CuCO}_3$ ) ผสมกับซิงค์คาร์บอเนต ( $\text{ZnCO}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคนิล (IV) ไนเตรตไฮเดรต จะเกิดตะกอนสีฟ้าเนื่องจากเป็นสีของคอปเปอร์ ตะกอนของคอปเปอร์คาร์บอเนต ( $\text{CuCO}_3$ ) ซิงค์คาร์บอเนต ( $\text{ZnCO}_3$ ) และเซอร์โคเนียม(IV) คาร์บอเนต ( $\text{ZrOCO}_3$ ) จะเป็นตะกอนที่ผสมรวมกันหลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทำการเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนตเป็นสารประกอบออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาสีดำ ซึ่งเกิดจากการเผา แสดงผลดังตารางที่ 4.1

จากตารางที่ 4.1 พบว่า การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ได้ร้อยละผลผลิตเป็น 91.86, 98.91, 99.72 และ 97.74 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ การที่ร้อยละผลผลิตหายไปเนื่องมาจากขั้นตอนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้จริงน้อยกว่าร้อยละผลผลิตที่ได้ตามทฤษฎี โดยขั้นตอนการกรองและล้างตะกอนนั้นต้องใช้น้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในการล้างตะกอนเพื่อกำจัดโซเดียมไอออน เนื่องจากโซเดียมไอออนมีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ในขั้นตอนนี้ได้สูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาไปด้วย

ตารางที่ 0.6 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ) ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ผลิตภัณฑ์*	น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต (%)
	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
CZ	6.8876	5.5116	6.0000	91.86
1%ZCZ	7.0319	5.9347	6.0000	98.91
3%ZCZ	6.9969	5.9831	6.0000	99.72
5%ZCZ	7.7373	5.8647	6.0000	97.74

\*ทำการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ควบคุม pH ที่ 7 มีการปั่นกวนที่ 600 รอบต่อนาที

เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ แล้วนำไปผสมกับซีโอไลต์ชนิดไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟฟ์ (H-ZSM-5) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) เพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป

## 4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

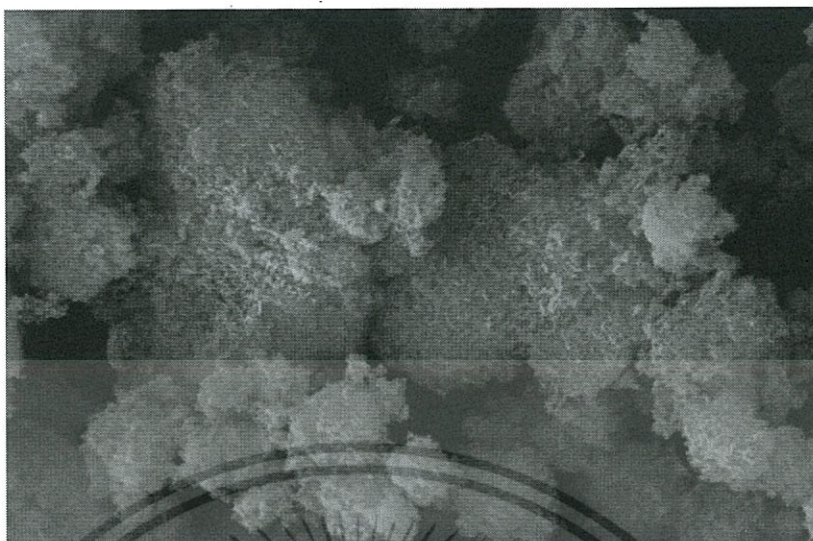
### 4.2.1 การตรวจสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)

จากการศึกษาด้านสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZ ที่วิเคราะห์ด้วย SEM จะมีลักษณะของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นก้อนรูปร่างไม่แน่นอน การกระจายตัวของอนุภาคไม่เป็นระเบียบ และความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีความชัดเจนและจับกลุ่มกันเป็นก้อน ไม่กระจายตัว ดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 0.21 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



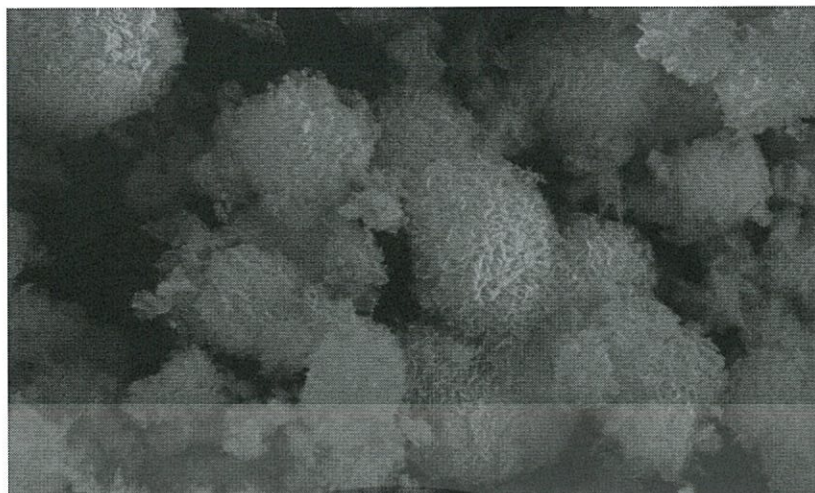
ภาพที่ 0.22 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZCZ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า ในภาพที่ 4.2 เมื่อปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ จะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจับตัวกัน การกระจายตัวไม่เป็นระเบียบ มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างอนุภาค เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 10000 เท่า ในภาพที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZCZ มีการจับตัวเป็นก้อน



ภาพที่ 0.23 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ ดัดแปรด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



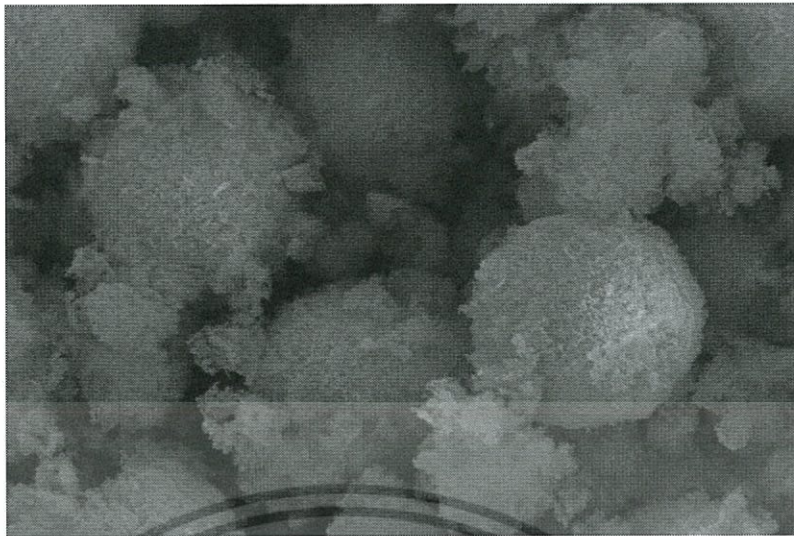
ภาพที่ 0.24 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ ดัดแปรด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM พบว่า มีรูปร่างของอนุภาค เป็นทรงกลมจับตัวกันเป็นกลุ่ม ความเป็นผลึกลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CZ ในภาพที่ 4.4 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ มีความไม่เป็นระเบียบและที่กำลังขยาย 10000 เท่า ในภาพที่ 4.5 จะเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมและความเป็นผลึกจะเห็นได้ ชัดเจน กว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZCZ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ ออกไซด์ ที่ดีกว่า



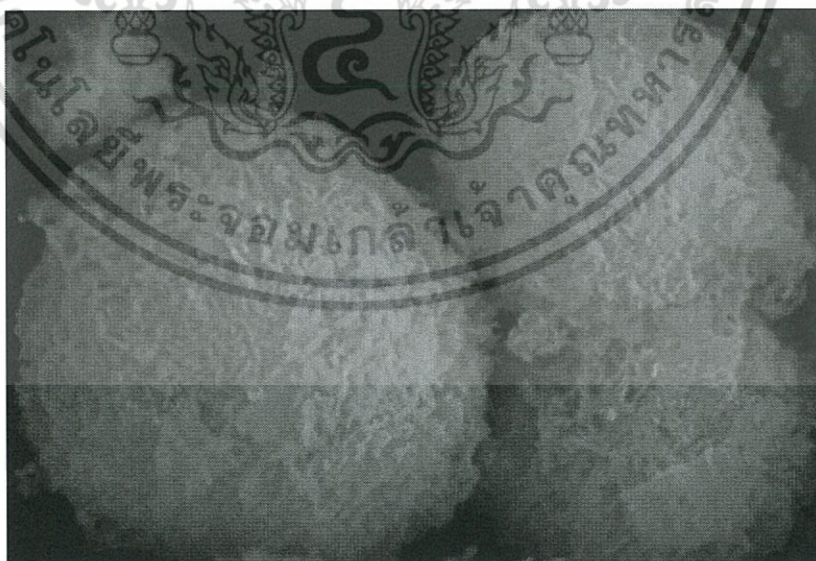
ภาพที่ 0.25 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ ดัดแปรด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 0.26 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ ดัดแปรด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZnO ที่ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM พบว่ามีลักษณะของอนุภาคเป็น ทรงกลมเกาะกลุ่มกันหนาแน่น การกระจายของอนุภาคจะไม่เป็นระเบียบ และความเป็นผลึกของตัวเร่ง ปฏิกิริยาลดลง ในภาพที่ 4.6 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZnO จะเห็นว่า ความเป็น ผลึก ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZnO ลดลง และเมื่อเปลี่ยนกำลังขยายเป็น 10000 เท่า ในภาพที่ 4.7 พบว่า อนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากปริมาณ เซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ที่มีมากเกินไป ส่งผลให้จับตัวรวมกันการกระจายตัวจึงลดลง



ภาพที่ 0.27 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ ดัดแปรด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ .

จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด พบว่ารูปร่างมีลักษณะเป็นทรงกลม เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการตกตะกอนร่วม เกิดตะกอนอย่างช้า ๆ ทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กลง เนื่องจากใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ถูกเจือจางจากการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความเข้มข้นที่ต่ำลงร่วมกับการปั่นกววนที่เกิดขึ้นส่งผลทำให้ตะกอนเกิดการกระจายตัว ไม่จับตัวรวมกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และเมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กส่งผลให้พื้นที่ผิวของอนุภาคมีมากขึ้น และการนำเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ มาทำการตกตะกอนร่วมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่ดีขึ้น เนื่องจากผลของเทคนิค SEM พบว่า ความเป็นผลึกลดลง และเมื่อปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ที่ปริมาณมากไปส่งผลให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ลดลง จากการจับตัวกันเองของเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Akula Venugopal [33]

#### 4.2.2 การตรวจสอบหาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS)

จากการวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่างคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และโซเดียมคาร์บอเนต โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์วัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรมิเตอร์ (EDS) เมื่อวิเคราะห์แล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมมีอัตราส่วนของธาตุที่ประกอบอยู่ ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 0.7 แสดงค่าปริมาณองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

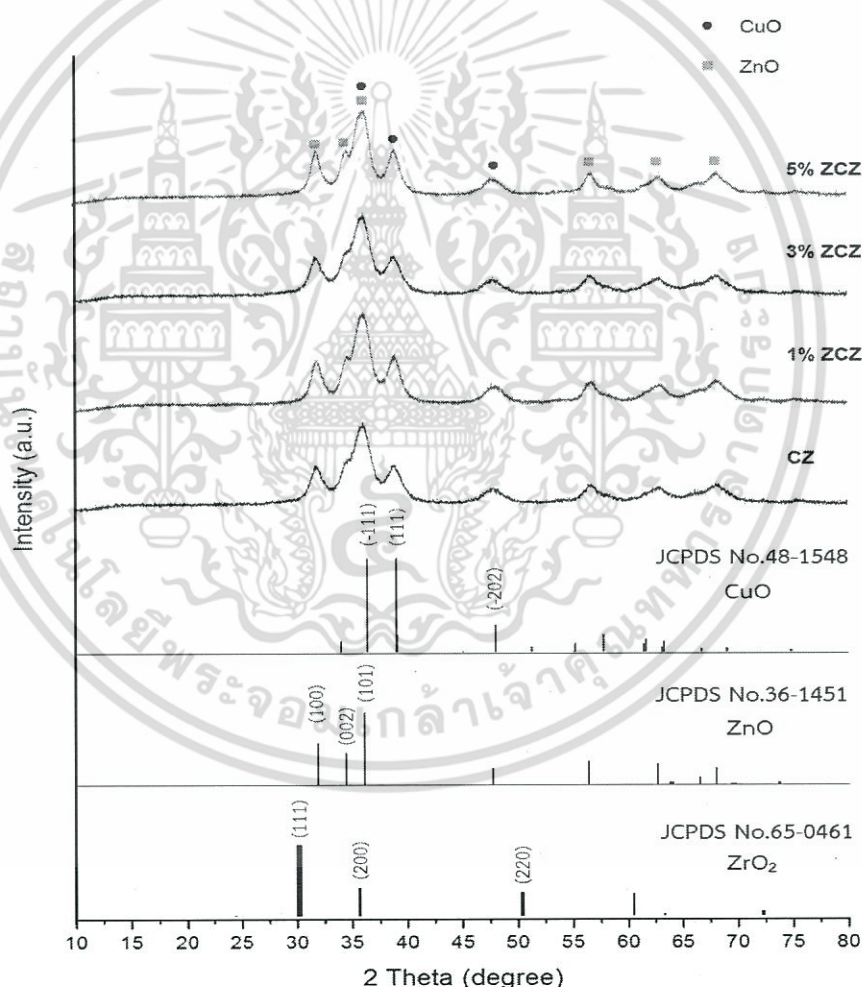
ELEMENTS		%WEIGHT	%WEIGHT IN THEORY	%ATOMIC
1% ZCZ	CuO	50.26	49.5	51.03
	ZnO	49.34	49.5	48.69
	ZrO <sub>2</sub>	0.40	1.00	0.28
3% ZCZ	CuO	48.77	48.5	49.60
	ZnO	47.80	48.5	47.60
	ZrO <sub>2</sub>	3.43	3.00	2.54
5% ZCZ	CuO	47.23	47.5	48.76
	ZnO	46.73	47.5	46.89
	ZrO <sub>2</sub>	6.04	5.00	4.34

จากตารางที่ 4.2 พบว่า ปริมาณของเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับปริมาณทางทฤษฎีทำให้สามารถสรุปได้ว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ ที่สามารถใช้เป็นปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.2.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

ภาพที่ 4.8 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ตัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZCZ) ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบตำแหน่งที่แสดงผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มุม  $2\theta$  (2theta) เท่ากับ  $35.7712^\circ$ ,  $38.7384^\circ$  และ  $47.7876^\circ$  ตามลำดับ แสดงถึงระนาบ (-111), (111) และ (-202) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wensheng [38] ที่มีผลการวิจัยที่ใกล้เคียงกับที่ได้ศึกษาและใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Tenorite (CuO, JCPDS no. 48-1548,  $a = 4.6697 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4121 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.128 \text{ \AA}$ ) ส่วนตำแหน่งที่แสดงซิงค์ออกไซด์ที่มุม  $2\theta$  (2theta) เท่ากับ  $31.8933^\circ$ ,  $34.3385^\circ$ ,  $35.9822^\circ$ ,  $56.6612^\circ$ ,  $62.6185^\circ$  และ  $68.0426^\circ$  ตามลำดับ แสดงถึงระนาบ (100), (002), (101), (103) และ (112) [38]



ภาพที่ 0.28 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS No.48-1548), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS No.36-1451) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>, JCPDS No.65-0461)

จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ พบว่าเมื่อปริมาณ เซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์มากขึ้น ทำให้ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yanqiao Zhao [39] อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวไม่พบ ตำแหน่งของระนาบผลึกเซอร์โคเนียม (IV)ออกไซด์ ซึ่งอาจแสดงให้เห็นว่าเซอร์โคเนียม (IV)ออกไซด์ ที่สังเคราะห์มีปริมาณที่น้อยมาก หรือตำแหน่งที่แสดงผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ถูกบดบังจาก ตำแหน่งของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารด้วย เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS) จากตารางที่ 4.2 ทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) ดังนั้นความคมชัดของตำแหน่ง จึงเด่นชัดเพิ่มขึ้น เล็กน้อย ตำแหน่งที่ได้มีการแสดงผลที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งมาตรฐาน

นอกจากนั้นผลการวิเคราะห์ยังสามารถคำนวณขนาดผลึกจากสมการScherrer โดยตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาZCZ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์(X-ray Diffractometer: XRD) เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ผลึกมีขนาดเล็กลงซึ่งมีค่าเท่ากับ 21.4, 18.2, 9.8 และ 24.2 นาโนเมตร ตามลำดับ ตามปริมาณเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเหมาะสมจะมีอัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ช่วยเพิ่มพื้นผิวสัมผัสระหว่าง สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะ ขนาดผลึกที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ขนาดผลึกที่เล็กลงอาจทำให้มีพื้นผิวที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยที่ขนาดผลึกของตัวเร่ง ปฏิกิริยา 3%ZCZ จะมีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากเซอร์โคเนียมเข้าไปทำให้คอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ ขนาดผลึกของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มากเกินไปทำให้จับตัวกัน เป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (aggregation) และเข้าไปทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง ขนาดของผลึกจึงมีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Faen Song [40]

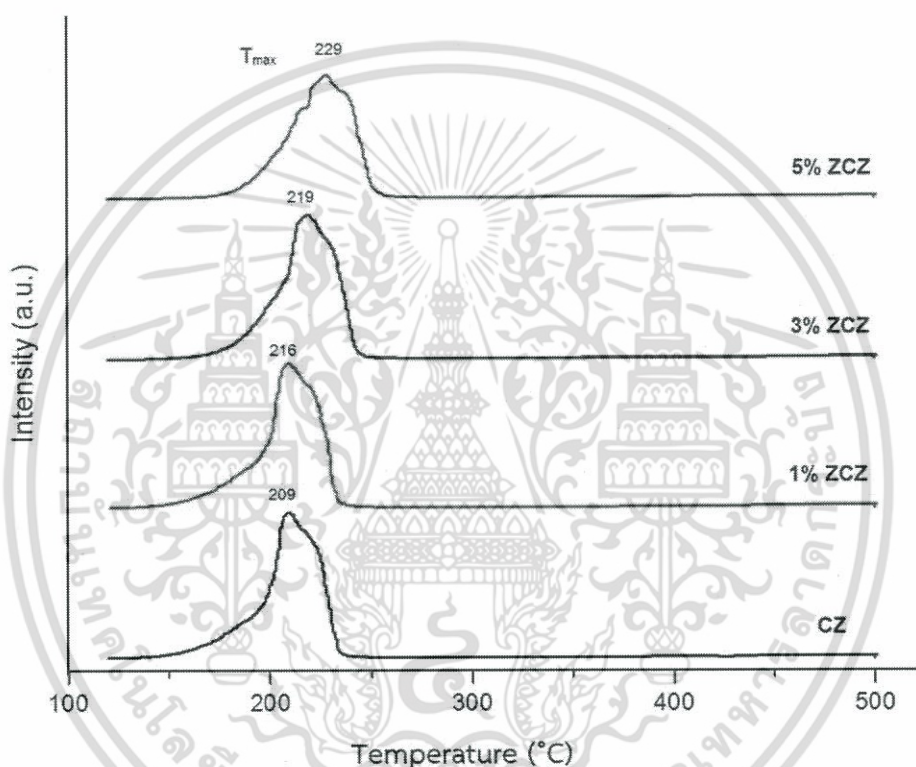
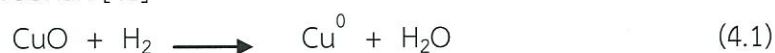
ตารางที่ 0.8 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกของ CuO (นาโนเมตร)
CZ	21.4
1%ZCZ	18.2
3%ZCZ	9.8
5%ZCZ	24.2

#### 4.2.4 การวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR)

ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน หรือความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่ง ที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลในส่วนของการ ปฏิกิริยารีดักชัน ทดสอบได้ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิต่างๆ แสดงใน ภาพที่ 4.7 พบว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา มีตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยในช่วงแรกจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์ ออกไซด์ (CuO) ที่มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวสูง ส่วนการเกิดผิวซ์ของคอปเปอร์ ออกไซด์ (CuO) ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปนั้น อาจเกิดจากการที่ผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) รวมตัวกัน เป็นกลุ่มก้อนซึ่งการเกิด ปฏิกริยา รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์จะแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน โดย ขั้นตอนแรกคือความสามารถในการเปลี่ยน  $\text{Cu}^{2+}$  เป็น  $\text{Cu}^+$  และขั้นตอนที่สองคือ อการรีดิวซ์ เพื่อ เปลี่ยน  $\text{Cu}^+$  เป็น  $\text{Cu}^0$  เนื่องจากโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}^0$  ถือเป็นสถานะที่ว่องไวที่สุดต่อการทำปฏิกิริยา โดยสมการในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์แสดงในสมการที่ 4.1 ซึ่ง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Johan [41]



ภาพที่ 0.29 แสดงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิในการเกิด ปฏิกริยา รีดักชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาในภาพที่ 4.9 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ และ 5%ZCZ มีอุณหภูมิในการเกิด ปฏิกริยา รีดักชัน เท่ากับ 209, 216, 219 และ 229 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่า อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ ตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่สูงขึ้นแสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยา (interaction) ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ กับคอปเปอร์ ออกไซด์ ที่อาจ จะมีการรวมตัวกันหรือมีการสะสมบนพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์

ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yanqiao Zhao [39] สังเกตได้จากเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) พบว่าลักษณะพื้นผิวมีความแตกต่างไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมและใน ส่วนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์(X-ray Diffractometer: XRD) พบว่า การเกิด อันตรกิริยา (interaction) เนื่องจากปริมาณเซอร์โคเนียมที่ใช้ในการ ดัดแปรน้อยมาก ซึ่งอาจส่งผลให้

เกิดการเกิดปฏิกิริยารีดักชันลดลงเช่นกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห่ามีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีดักชันที่สูงที่สุด ทำให้การทดสอบปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิที่ 250 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สมบูรณ์

### 4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดสอบสภาพเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทำได้โดยวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้คอลัมน์ชนิดแคปิลลารี (Capillary column) และดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) และ Flame ionized detector (FID)

ตารางที่ 0.9 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5, 1%ZrO<sub>2</sub>-CuZnO/HZSM-5, 3%ZrO<sub>2</sub>-CuZnO/HZSM-5 และ 5%ZrO<sub>2</sub>-CuZnO/HZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา*	ค่าการเปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)			ค่าผลผลิต DME (%)
		DME	CH <sub>3</sub> OH	By Products	
CZ/H	18.70	96.01	0.66	3.33	17.99
1%ZCZ/H	22.65	95.45	2.53	2.02	21.65
3%ZCZ/H	28.73	95.79	1.05	3.16	27.55
3%ZCZ/H-220	6.17	96.82	1.20	1.98	5.97
5%ZCZ/H	18.47	92.34	5.58	2.08	17.08

\*สถานะในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊ส (CO/H<sub>2</sub>/Ar = 48/48/4) 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม CuZnO/HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H และ 5%ZCZ/H ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยมีอัตราส่วนระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 (CO/H<sub>2</sub>/Ar = 48/48/4) ที่อุณหภูมิ 250 และ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ที่อัตราส่วน CuZnO/HZSM-5 2:1 โดยน้ำหนัก แสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H มีค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เท่ากับ 28.73 จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H มีขนาดเล็กที่สุด ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมาก การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์มาก การเข้าทำปฏิกิริยาจึงทำได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ และนอกจากนี้สถานะในการทำปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิสูงจึงทำให้ค่าการเปลี่ยน คาร์บอนมอนอกไซด์สูง และ ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ/H มีค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุด เท่ากับ 18.47 จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ/H มีขนาดใหญ่ที่สุด ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวน้อย การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ลดลง การเข้าทำปฏิกิริยาจึงทำได้ไม่ดีเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ และจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค H<sub>2</sub>-TPR แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิการรีดิวซ์สูง ส่งผลให้ความว่องไว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการเกิดปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Renfeng [42] และค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H, และ 5%ZCZ/H เท่ากับ 96.01, 95.45, 95.79 และ 92.34 ตามลำดับ ดังนั้นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซึ่งคือออกไซด์ด้วยเซอร์โคเนียมในปริมาณที่เหมาะสมสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เมื่อทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของ 3%ZCZ/H ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส จะพบว่ามีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงและมีค่า ร้อยละการเลือกเกิดของ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จะมี ตำแหน่งกรดแบบ strong acid ซึ่งจะทำให้ไดเมทิลอีเทอร์เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำต่อไปเป็น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนดังสมการ



จึงทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ลดลง แต่ที่อุณหภูมิต่ำจะสามารถยับยั้งการ เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ได้ จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของได เมทิลอีเทอร์ที่สูงขึ้น



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ในอัตราส่วน 1%, 3% และ 5% โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ ไดมethylเอเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM), การหาปริมาณองค์ประกอบของธาตุ(Energy dispersive Spectrometry: EDS), การหาขนาดผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี เอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) การวิเคราะห์โปรแกรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

#### 5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และเซอร์โคเนีย (IV) ไนเตรตไฮเดรต ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ตกตะกอนกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) พบว่าเกิดตะกอนสีฟ้าของคอปเปอร์ หลังจากนั้นนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนตให้เป็นสารประกอบออกไซด์ จะได้ตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะ เป็นสีดำ

เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ เป็น 5.5116 กรัม, 5.9347 กรัม, 5.9831 กรัม และ 5.8647 กรัม ตามลำดับ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปผสมกับไฮโดรเจน ซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM5) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ใช้วิธีการผสมทางกายภาพ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์

#### 5.2 สรุปผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์

1) จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์องค์ประกอบของสาร พบว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ มีปริมาณของเซอร์โคเนียม (IV)ออกไซด์ เป็น 0.40%, 3.43% และ 6.04% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีความใกล้เคียงกับปริมาณทางทฤษฎี จึงสามารถใช้ปริมาณนี้แทนในการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ได้ ผลจากการพิสูจน์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จะส่งผลให้ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ลดลง เนื่องจากอนุภาคของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์เข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ และทำให้เพิ่มการกระจายตัวของเซอร์โคเนีย(IV) ออกไซด์ที่เข้าไปผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์

2) เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า เมื่อทำการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ด้วยเซอร์โคเนีย(IV)ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ แต่เซอร์โคเนียม (IV)ออกไซด์ไม่แสดงตำแหน่งในการตรวจสอบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากมีปริมาณที่น้อยมากจึงไม่ปรากฏตำแหน่ง และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ มีค่าเท่ากับ 21.4, 18.2, 9.8 และ 24.2 นาโนเมตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเติมเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ขนาดของผลึกเล็กลง โดยที่ขนาด ผลึกของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ มีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากเซอร์โคเนียมเข้าไปทำให้คอปเปอร์มีการกระจาย ตัวที่ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มากเกินไป ทำให้ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จับตัวกันและเข้าไปทำให้การกระจายตัวของ คอปเปอร์ออกไซด์ลดลง ผลึก จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น

3) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิด คปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ มีค่าอุณหภูมิในการรีดักชันเท่ากับ 209, 216, 219 และ 229 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อุณหภูมิที่สูงขึ้นเนื่องจากเกิดอันตรกิริยา (interaction) การรวมตัวกันหรือมีการสะสมบนพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์

4) จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปร ด้วยปริมาณเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ที่เหมาะสม ทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ แสดงให้เห็นได้ จากค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละผลผลิตของไดเมทิล อีเทอร์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่ง CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H และ 5%ZCZ/H มีค่าร้อยละผลผลิต เท่ากับ 18.70, 22.67, 28.70 และ 18.47 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H มีค่า ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เนื่องจากการดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ช่วย เพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้ขนาดผลึกเล็กลง พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H ทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่อุณหภูมิต่ำจะ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่าที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำจะสามารถยับยั้ง การเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ได้

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ที่ทำการดัดแปรด้วยโลหะตัวอื่น ๆ เพื่อศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และเปลี่ยน วิธีการสังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการเอ็บซุ่มแบบเปียก (Impregnation) เนื่องจากใช้เวลา ในการสังเคราะห์นาน ขั้นตอนในการสังเคราะห์มีหลายขั้นตอน และความเข้มข้นของสารตั้งต้นในการ สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพื่อให้เกิดการตกตะกอนที่สมบูรณ์ และเปลี่ยน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ความเป็นกรดหรือใช้อัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินา ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ของตัว เร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เนื่องจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Ahmad Reza Keshavarz, MehranRezaei, FereydoonYaripour. “Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis”. *Powder technology*, vol 199, 2010. pp. 176-179.
- [2] Yingying Zhu, Shurong Wang, XiaolanGe, Qian Liu, ZhongyangLuo, Kefa Cen. “Experimental study of improved two step synthesis for DME production”. *Fuel Processing Technology*, vol 91, 2010. pp. 424-429.
- [3] Jung-Han Yoo, Hoo-Gon Choi, Chan-Hwa Chung, Sung Min Cho. “Fuel cells using dimethyl ether”. *Journal of Power Sources*, vol 163, 2006. pp. 103–106.
- [4] MingtingXu, Jack H. Lunsford, D. Wayne Goodman, Alak Bhattacharyya. “Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts”. *Applied Catalysis A : General*, vol 149, 1997. pp. 289-301.
- [5] Solange R. Blaszowski and Rutger A. van Santen. “The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons”. *J. Am. Chem. Soc.*, vol 118, 1996. pp. 5152-5153.
- [6] Niken Taufiqurrahmi, Abdul Rahman Mohamed, Subhash Bhatia. “Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil”. *Chemical Engineering Journal*, vol 163, 2010. pp. 413–421.
- [7] เซอร์โคเนียม. ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ มหาวิทยาลัยรังสิต .[Online]. Available: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [8] คณิต วัฒนวิเชียร. ห้องปฏิบัติการวิจัยเครื่องยนต์สันดาปภายในภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [9] Ohno Y., Komoto M., and Adachi Y. “New-Alternative Fuel Technology for Clean Environment and Sustainable Development”. *International Development Engineering Society*, Japan, 1998.
- [10] สุกัญญา การวิไลโรจนกุล และสุนทร จันทรราชภูร์. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล”. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2551.
- [11] Masayuki otake. “Production technologies for DME, Industrial and pre-industrial processes”. *DIA Research MartechInc*, 2005.
- [12] Yaripour F., Vaghaei F., Schmidt I. and Perregaard J. “Catalytic dehydration of methanol To dimethyl ether (DME) over solid catalysts”. *Catalysis communications*, vol 6, 2005. pp. 147-152.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] ชนิกันต์ วงศ์นาง และรณชัย เนตรหาญ . “ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล เพื่อไ ด์ ไดมethylเอเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ”. สาขาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2549.
- [14] M.R Sun Kou, S Mendioroz, P Salerno, V Muñoz. “Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion”. *Applied Catalysis A: General*, vol 240, 2003. pp. 273-285.
- [15] AndrejaMus̃ic, Jurka Batista, JanezLevec. “Gas-phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO<sub>2</sub> based catalysts, zeolites, and phosphates”. *Applied Catalysis A: General*, vol 165, 1997. pp. 115-131.
- [16] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. Rahimpour, Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chem. Eng. Process.* 82 (2014) 150-172.
- [17] Sameh M. K. Aboul-Fotouh . “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.* vol 42. 2014. pp.350-356.
- [18] [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium\\_dioxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_dioxide)
- [19] Cheng Yang, Zhongyi Ma, Ning Zhao, Wei Wei, Tiandou Hu, Yuhan Sun. “Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas over a ZrO<sub>2</sub> doped CuZnO catalyst”. *Journal of Catalysis Today.* vol 115. 2006. pp.222-227.
- [20] ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ . สมบัติและโครงสร้างของซีโอไลต์ . [Online]. Available: <http://chem.flas.kps.ac.th/01403443/01403443-REPORT-STRUCTURE-ZEOLITE.pdf>
- [21] C. Perego, P. Villa. “Catalyst preparation methods”. *Journal of Catalyst Today*, vol 34. 1997. Pp. 281-305.
- [22] เฉลิมชัย ชัยเจริญเมือง . “การพัฒนาระบบสเปรย์ไพโร ลิซิสสำหรับการสังเคราะห์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน”. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. หน้า 25-39.
- [23] ผลงานความคิด. ผลงานทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมัน . [Online]. Available: [www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main\\_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20\(BTL\).pdf](http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20(BTL).pdf).
- [24] นาโนเทคโนโลยี. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล .[Online].Available:<http://www.il.mahidol.ac.th/emedi/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] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม. การวิเคราะห์องค์ประกอบสาร ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์. คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เกล้าธนบุรี. [Online]. Available: <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction>
- [27] อาทิตย์ อัสวสี. “การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมมอดุลุมมิ”. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2557.
- [28] V.V. Ordonsky, M. Cai, V. Sushkevich, S. Moldovan, O. Ersen, C. Lancelot, V. Valtchev, A.Y. Khodakov “The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas”. *Applied Catalysis A: General*, vol 486. 2014. pp. 266–275.
- [29] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, A. Mezzapica, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri “Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation”. *Catalysis Today*, vol 228. 2014. pp. 51–57.
- [30] G. Bonura, M. Cordaro, L. Spadaro, C. Cannilla, F. Arene, F. Frusteri. “Hybrid Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation”. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 140-141. 2013. pp. 16-24.
- [31] Xu Q.L., Li T.C., Yan Y.J. “Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether”. *J. Fuel Chem. Tech.*, vol 36. 2008. pp. 176-180.
- [32] B.J. Liaw, Y.Z. Chen. “Liquid-phase synthesis of methanol from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over ultrafine CuB catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, vol 206. 2001. pp. 245-256.
- [33] Akula Venugopal, Jelliarko Palgunadi, Jungkwang Deog, Oh-Shim Joe, Chae-Ho Siin. “Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga,La,Y,Zr) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The role of modifier”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol 302. 2009. pp. 20-27.
- [34] K. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati. “Dehydration of methanol to Dimethyl ether Employing modified H-ZSM-5 catalysts”. *Iranian J. Chem. Eng.*, vol 6. 2009. pp. 3-11.
- [35] Jong Wook Bae, Suk-Hwan Kang, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun. “Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content”. *Applied Catalysis B: Environmental*. vol 90. 2009. pp. 426-435
- [36] Ji Woo Jung, Yeong Jun Lee, Soong Ho Um, Pil J. Yoo. “Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas”. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 126. 2012. pp. 1-8.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น. ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [37] G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripor. "Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas". *Journal of Catalysis Communications*. vol 8. 2007. pp. 598-606.
- [38] Wensheng, N., Hangyan, S., and Huazhang, L. "Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Applied Catalysis A: General*. 211 (2001): 153-157
- [39] Yanqiao Zhao, Jixiang Chen, Jiyang Zhang. "Effects of ZrO<sub>2</sub> on the Performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation". *Journal of Natural Gas Chemistry*. 16 (2007) 389-392
- [40] Faen Song, Yisheng Tan, Hongjuan Xie, Qingde Zhang, Yizhuo Han. "Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(x)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts: Effect of Zr-loading". *Fuel Processing Technology*. 126 (2014) 88-94
- [41] Johan, A., Magali, B., Ignacio, M, C., and José, L, G, Fierro. "Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part I. catalyst preparation and characterization". *Applied Catalysis A: General*. 253 (2003): 201-211
- [42] ปวีณสุตา เนตรวงศ์ . "ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์. สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2555.
- [43] Renfeng, N., Hong, L., Saiyong, P., Lina, W., Jinhua, F., and Zhaoyin, H. "core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether". *Fuel* 96 (2012): 419-425



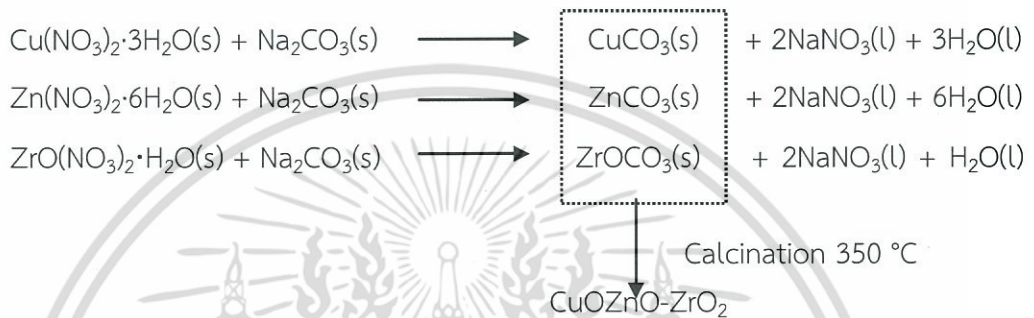
ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก  
ข้อมูลการทดลอง

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO: CZ) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการ ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>-CuO/ZnO:ZCZ)

สมการเคมี



การคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O)	241.60 g/mol.
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	297.48 g/mol.
มวลโมเลกุลของโซเดียมคาร์บอเนต (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	105.99 g/mol.
มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนีย (IV) ไนเตรตไฮเดรต (ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	249.25 g/mol.
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO)	160.94 g/mol.
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	79.55 g/mol.
มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	81.41 g/mol.
มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนีย (IV) ออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> )	123.22 g/mol.

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO) 6 กรัม

การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{l} \text{CuO } 79.55 \text{ g.} \quad \text{จาก } 241.60 \text{ g.} \\ \text{CuO } 3.00 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{3.00 \times 241.60}{79.55} = 9.1113 \text{ g.} \end{array}$$

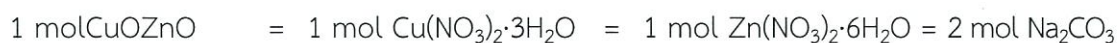
การคำนวณน้ำหนักซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{l} \text{ZnO } 81.41 \text{ g.} \quad \text{จาก } 297.48 \text{ g.} \\ \text{ZnO } 3.00 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{3.00 \times 297.48}{81.41} = 10.9623 \text{ g.} \end{array}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ที่ต้องชั่ง

จากสมการเคมี จะได้ว่า



$$\text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{9.1113}{241.60} = 0.0377 \text{ mol.}$$

$$\text{Mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{10.9623}{297.48} = 0.0368 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Na}_2\text{CO}_3 &= \text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.0377 \text{ g.} + 0.0368 \text{ g.} \\ &= 0.0745 \text{ g.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{CO}_3 & 1 \text{ mol.} \quad \text{จาก} \quad 105.99 \text{ g.} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 0.0745 \text{ mol.} \quad \text{จะได้} \quad \frac{0.0745 \times 105.99}{1} = 7.8963 \text{ g.} \end{array}$$

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำกราดัดแปรด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $5\% \text{ZrO}_2\text{-CuO/ZnO}$ ) 6 กรัม

การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{CuO} & 79.55 \text{ g.} \quad \text{จาก} \quad 241.60 \text{ g.} \\ \text{CuO} & 2.85 \text{ g.} \quad \text{จะได้} \quad \frac{2.85 \times 241.60}{79.55} = 8.6557 \text{ g.} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{ll} \text{ZnO} & 81.41 \text{ g.} \quad \text{จาก} \quad 297.48 \text{ g.} \\ \text{ZnO} & 2.85 \text{ g.} \quad \text{จะได้} \quad \frac{2.85 \times 297.48}{81.41} = 10.4142 \text{ g.} \end{array}$$

การคำนวณน้ำหนักเซอร์โคเนีย (IV) ไนเตรตไฮเดรต ( $\text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{ZrO}_2 & 123.22 \text{ g.} \quad \text{จาก} \quad 249.25 \text{ g.} \\ \text{ZrO}_2 & 0.30 \text{ g.} \quad \text{จะได้} \quad \frac{2.85 \times 25}{123.22} = 0.6068 \text{ g.} \end{array}$$

การคำนวณน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ที่ต้องชั่ง

$$\text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{8.6557}{241.60} = 0.0358 \text{ mol.}$$

$$\text{Mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{10.4142}{297.48} = 0.0350 \text{ mol.}$$

$$\text{Mol ZrO(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{0.6068}{249.25} = 0.0024 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Na}_2\text{CO}_3 &= \text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mol ZrO(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ &= 0.0358 \text{ mol.} + 0.0350 \text{ mol.} + 0.0024 \text{ mol.} \\ &= 0.0732 \text{ mol.} \end{aligned}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 1 \text{ mol.} \quad \text{จาก} \quad 105.99 \text{ g.}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 0.0745 \text{ mol.} \quad \text{จะได้} \quad \frac{0.0732 \times 105.99}{1} = 7.7585 \text{ g.}$$

ตารางที่ 0.10 แสดงการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

%ZrO <sub>2</sub> (กรัม)	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (กรัม)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (กรัม)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (กรัม)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (กรัม)
0	0	9.1113	10.9623	7.8963
1	0.1214	9.0201	10.8527	7.8751
3	0.3641	8.8379	10.6334	7.8221
5	0.6068	8.6557	10.4142	7.7585

## 2. การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี

$$\text{น้ำหนักทางทฤษฎี} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์} \times \text{น้ำหนักสารตั้งต้น}}{\text{มวลโมเลกุลสารตั้งต้น}}$$

ตารางที่ 0.11 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)

สัดส่วนโมล		มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น		มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์	
Cu	Zn	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CuO	ZnO
1	1	241.60	297.48	79.55	81.41

ตารางที่ 0.12 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)

สัดส่วนโมล		น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)		น้ำหนักรวมทางทฤษฎีรวม (กรัม)
Cu	Zn	CuO	ZnO	CuOZnO
1	1	3.00	3.00	6.00

ตารางที่ 0.13 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ ดัดแปรด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>-CuO/ZnO)

มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น			มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub> -CuOZnO
241.60	297.48	249.25	160.95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 0.14 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่แปรรูปด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $ZrO_2-CuO/ZnO$ )

% $ZrO_2-CuO/ZnO$	น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)			น้ำหนักรวมทางทฤษฎีรวม (กรัม)
	CuO	ZnO	$ZrO_2$	
1	2.97	2.97	0.06	6.00
3	2.91	2.91	0.18	6.00
5	2.85	2.85	0.30	6.00

### 3. การคำนวณร้อยละผลผลิต (%Yield)

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{น้ำหนักที่ได้จริง}}{\text{น้ำหนักทางทฤษฎี}} \times 100$$

ตารางที่ 0.15 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่แปรรูปด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ( $ZrO_2-CuO/ZnO$ )

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต (%)
	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
CuOZnO	6.8876	5.5116	6.0000	91.86
1% $ZrO_2-CuO/ZnO$	7.0319	5.9347	6.0000	98.91
3% $ZrO_2-CuO/ZnO$	6.9969	5.9831	6.0000	99.72
5% $ZrO_2-CuO/ZnO$	7.7373	5.8647	6.0000	97.74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ภาคผนวก ข**  
**ข้อมูลการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์**

**สภาวะของการทำปฏิกิริยา**

สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์คาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนต่ออาร์กอน (CO/H<sub>2</sub>/Ar) คือ 48/48/4

อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 20 มิลลิเมตรต่อนาที

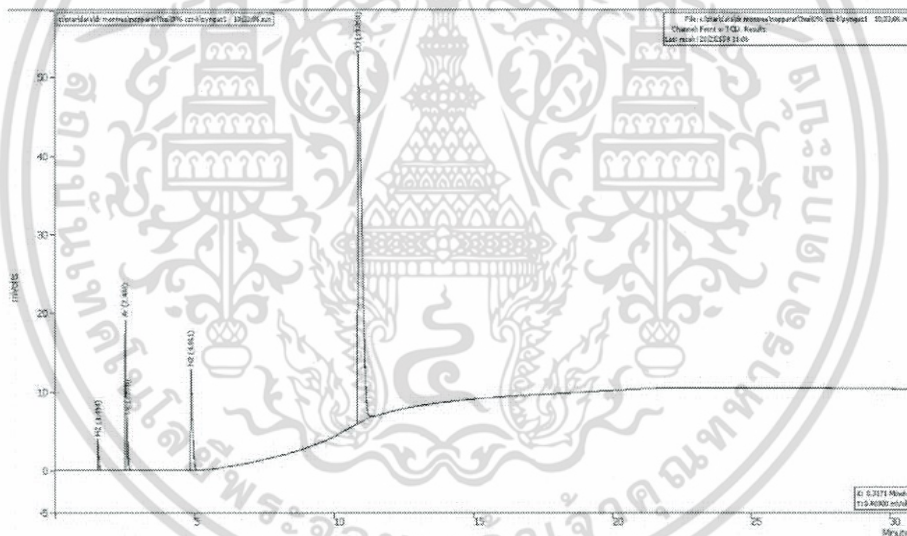
อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ปริมาณ 0.25 กรัม เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ต่อ Quartz sand 0.25 กรัม

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 250 องศาเซลเซียส

ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ 4 เมกะปาสคาล

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Thermal conductivity detector (TCD) และ Flame ionized detector (FID)



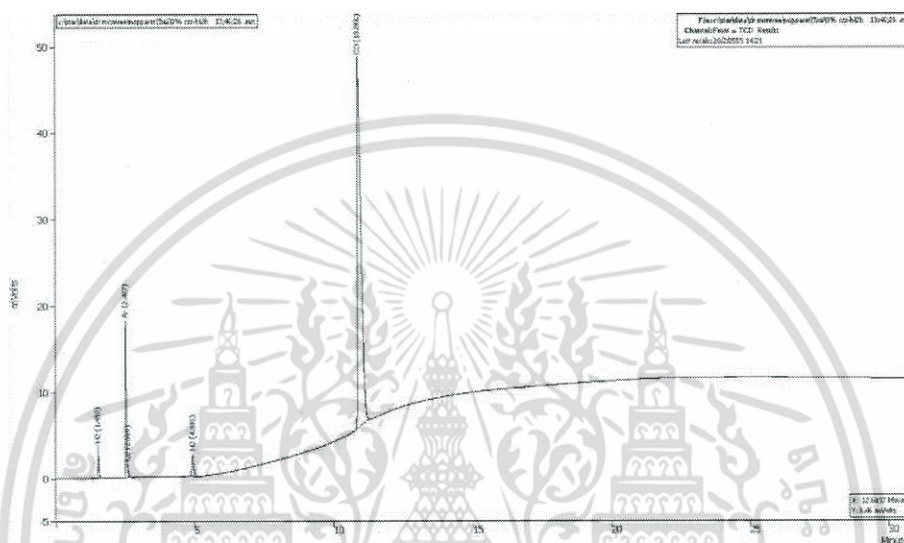
ภาพที่ 0.30 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด (Thermal conductivity detector: TCD)

ตารางที่ 0.16 แสดงรายละเอียดของ ภาพที่ ข.1

Peak name	Result	Ret. time	Area
H <sub>2</sub>	1.6090	1.494	9459
Ar	6.6924	2.488	39343
O <sub>2</sub>	2.8515	2.570	16763
N <sub>2</sub>	10.8119	4.861	63560
CO	78.0352	10.851	458747

ตารางที่ 0.17 แสดงอัตราส่วนของแก๊สตั้งต้น (แก๊สสังเคราะห์)

ครั้งที่	Ar	CO	CO/Ar
1	39250	452505	11.53
2	39928	482022	12.07
3	40339	487550	12.09
AVG	39839.0	474025.7	11.90



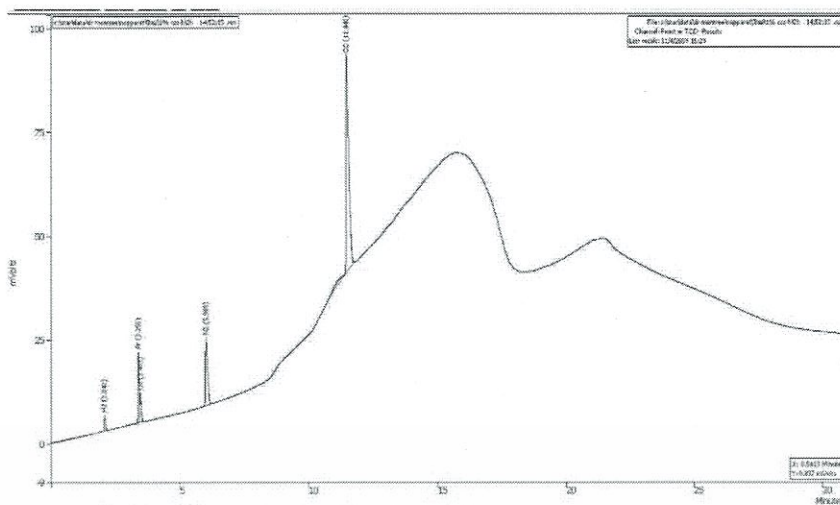
ภาพที่ 0.31 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2

ตารางที่ 0.18 แสดงรายละเอียดของภาพที่ ข.2

Peak name	Result	Ret. time	Area
H <sub>2</sub>	1.7511	1.490	8322
Ar	9.8680	2.487	46897
O <sub>2</sub>	0.1740	2.568	827
N <sub>2</sub>	2.6179	4.905	12441
CO	85.5890	10.866	406753

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้





ภาพที่ 0.33 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจจับชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการ ดัดแปรด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (1%ZrO<sub>2</sub>-CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2

ตารางที่ 0.21 แสดงรายละเอียดของ ภาพที่ ข.4

Peak name	Result	Ret. time	Area
H <sub>2</sub>	0.4039	2.042	2348
Ar	7.4357	3.356	43222
O <sub>2</sub>	4.3963	3.439	25555
N <sub>2</sub>	15.3761	5.988	89379
CO	72.3880	11.440	420780

ตารางที่ 0.22 แก๊สผลิตภัณฑ์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง

ชั่วโมง	แก๊สผลิตภัณฑ์			สัดส่วนแก๊ส
	Ar	CO	CO <sub>2</sub>	CO/Ar
1	40339	370219	1657.8	9.18
2	40339	348780	1499	8.65
3	40339	369764	1523	9.17
4	39928	374469	1603.2	9.38
5	39750	370625	1871	9.32
6	39750	378336	2080.7	9.52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

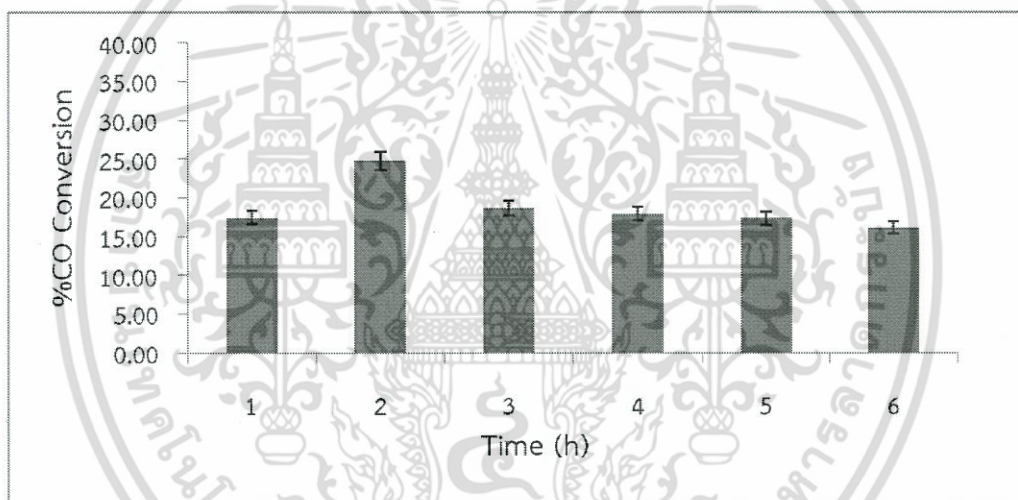


## ภาคผนวก ค

กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 0.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	17.40
2	24.75
3	18.65
4	17.90
5	17.33
6	16.17

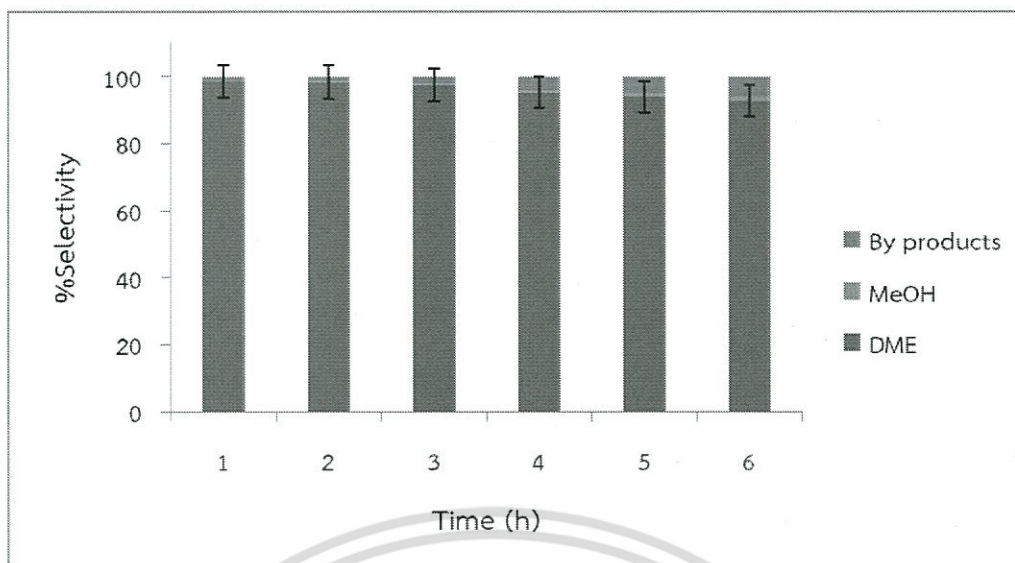


ภาพที่ 0.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	98.58	0.08	1.34
2	98.31	0.30	1.39
3	97.34	0.58	2.08
4	95.17	0.42	4.41
5	93.88	1.24	4.88
6	92.79	1.32	5.89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

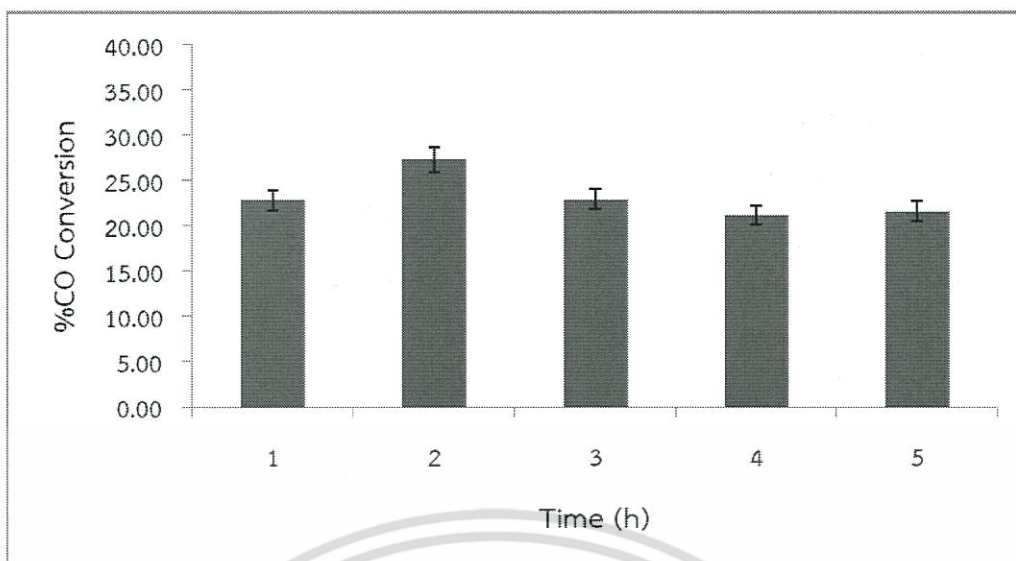


ภาพที่ 0.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	22.85
2	27.32
3	22.94
4	21.16
5	21.62
6	19.99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

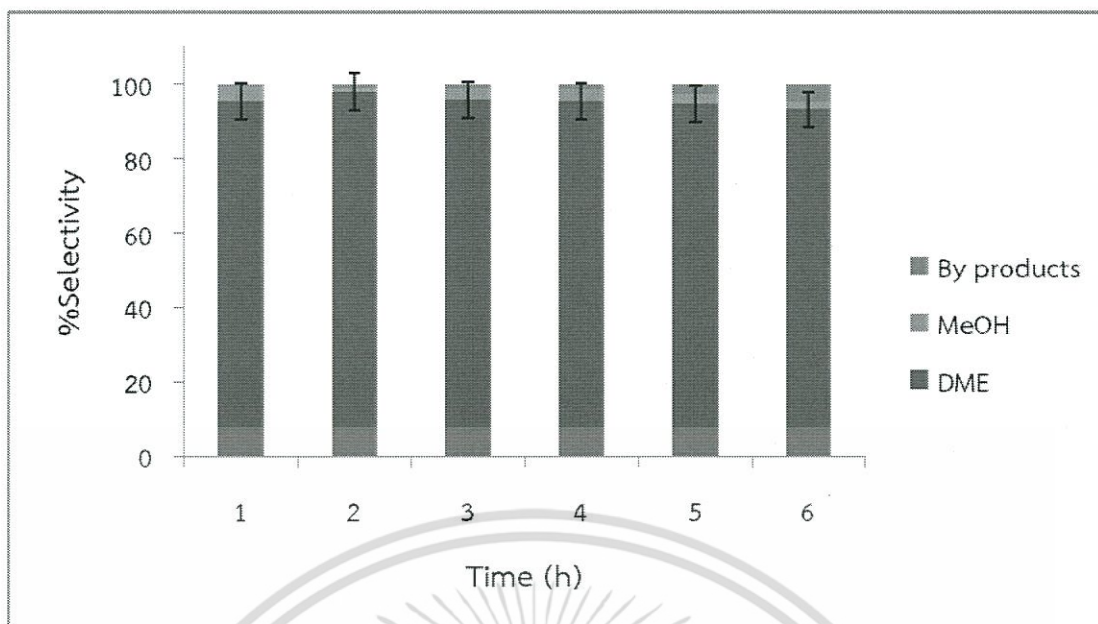


ภาพที่ 0.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพี 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.4 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพี 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	95.46	3.77	0.77
2	98.00	0.85	1.15
3	95.70	3.10	1.20
4	95.49	3.01	1.50
5	94.78	2.52	2.70
6	93.25	1.93	4.82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

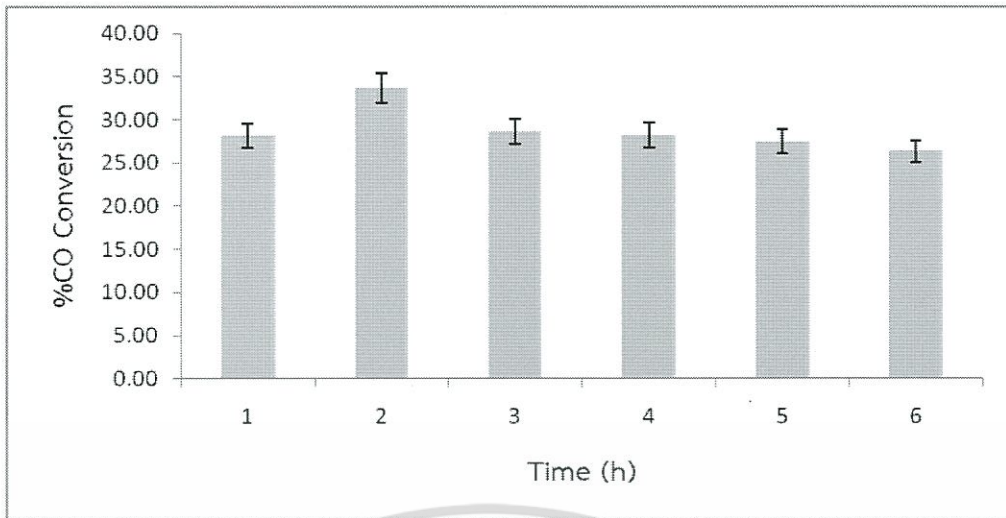


ภาพที่ 0.4 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลิวมินาออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลิวมินาออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	28.18
2	33.67
3	28.58
4	28.21
5	27.45
6	26.30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

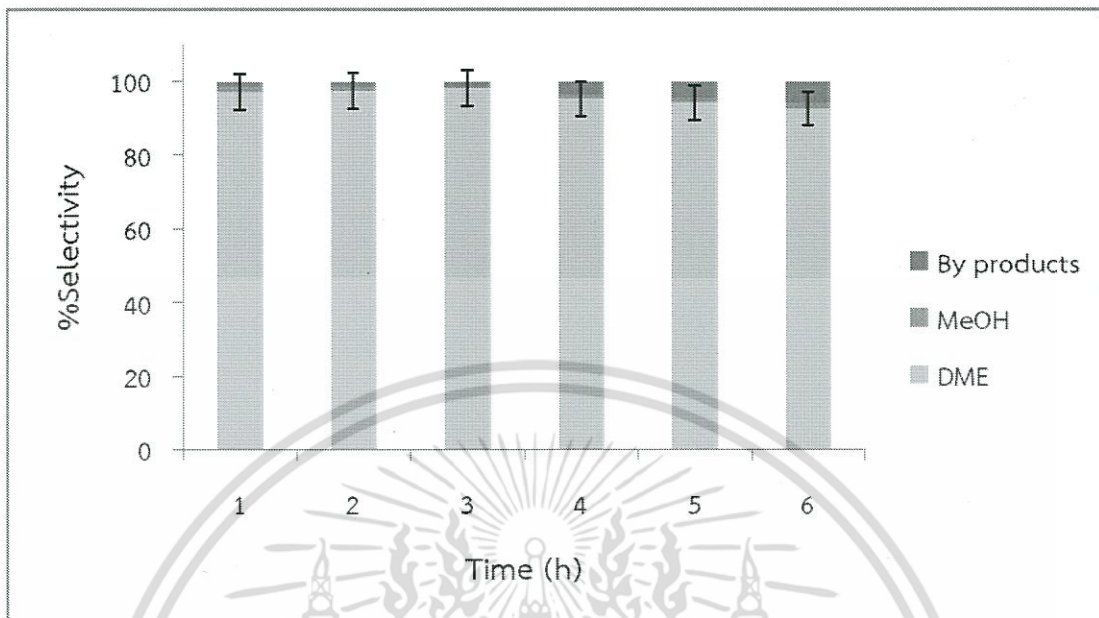


ภาพที่ 0.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของไทเทเนียมที่ดัดแปรด้วย 3% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.6 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของไทเทเนียมที่ดัดแปรด้วย 3% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	97.05	1.38	1.57
2	97.32	1.16	1.52
3	98.18	0.23	1.59
4	95.23	1.21	3.56
5	94.24	1.10	4.66
6	93.06	1.26	6.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

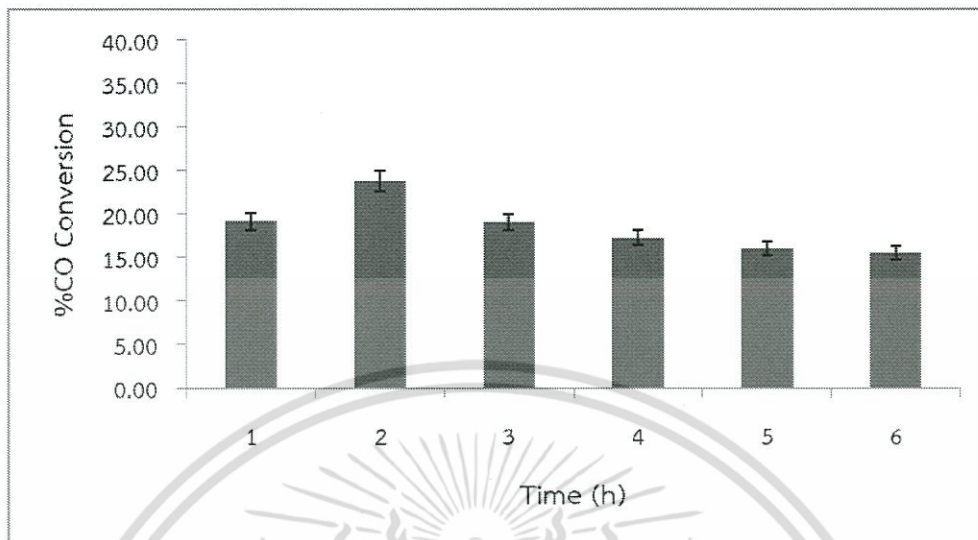


ภาพที่ 0.6 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 3% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	19.14
2	23.76
3	19.10
4	17.27
5	16.02
6	15.54

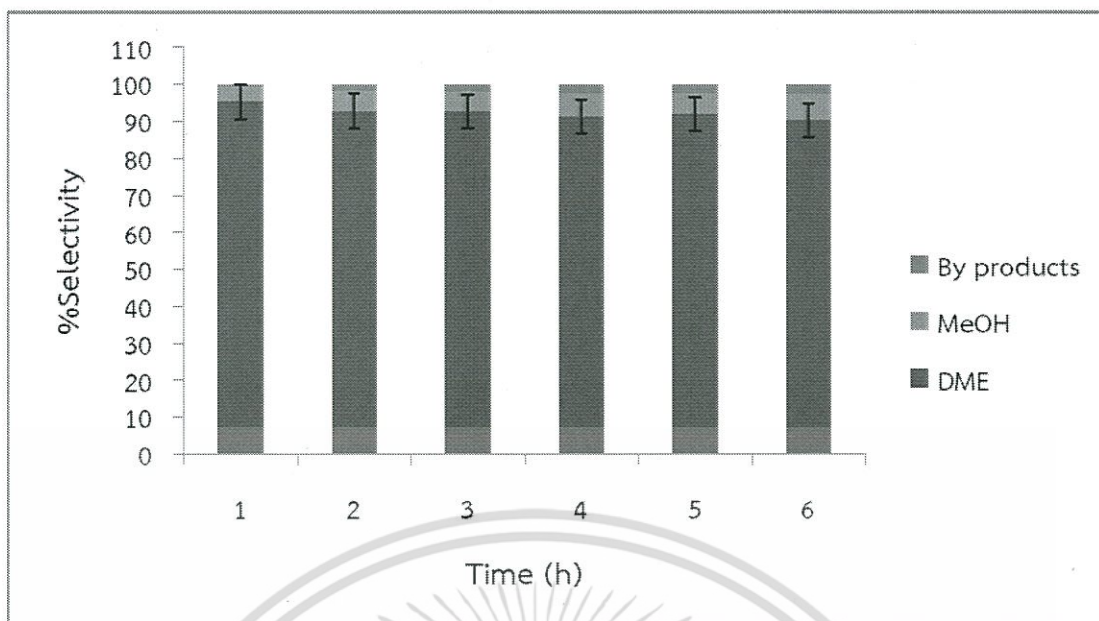
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 0.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของไททาเนียมที่ดัดแปรด้วย 5% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 0.8 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของไททาเนียมที่ดัดแปรด้วย 5% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	95.25	4.10	0.65
2	92.71	5.42	1.87
3	92.62	5.27	2.11
4	91.28	6.32	2.40
5	91.98	5.40	2.62
6	90.17	6.97	2.86



ภาพที่ 0.8 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ดัดแปรด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มพีว 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละ การเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

## 1. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{CO \text{ moles (initial amount)} - CO \text{ moles (final amount)}}{CO \text{ moles (initial amount)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1

## ■ ชั่วโมงที่ 1

ข้อมูล: ขาเข้า  $P = 0.99 \text{ atm}$       ขาออก  $P = 0.99 \text{ atm}$   
 $V_{in} = 20.88 \text{ mL/min}$        $V_{out} = 20.88 \text{ mL/min}$   
 $R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$        $R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$   
 $T = 303 \text{ K}$        $T = 303 \text{ K}$

จากความสัมพันธ์:  $PV = nRT$ ,  $n = \frac{PV}{RT}$

การคำนวณ:

ขาเข้า

$$n_{\text{syngas}} = \frac{0.99 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} = 0.00079633 \text{ mol/min}$$

$$\begin{aligned} n_{in} &= \text{Syngas's standard peak area} \times n_{\text{syngas}} \\ &= 11.53 \times 0.00079633 \text{ mol/min} \\ &= 0.009177874 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

ขาออก

$$n_{\text{syngas}} = \frac{0.99 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} = 0.00079633 \text{ mol/min}$$

$$\begin{aligned} n_{out} &= \text{Syngas's standard peak area of each hours} \times n_{\text{syngas}} \\ &= 19.52 \times 0.00079633 \text{ mol/min} \\ &= 0.00758177 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= \frac{0.009177874 - 0.00758177}{0.009177874} \times 100$$

$$\% \text{CO Conversion} = 17.40\%$$

ตารางที่ 0.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	Syngas's peak area	n <sub>out</sub>	% CO Conversion
1	9.52	0.00758117	17.40
2	8.67	0.00690680	24.75
3	9.38	0.00746611	18.65
4	9.46	0.00753476	17.90
5	9.53	0.00758772	17.33
6	9.66	0.00769416	16.17
ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง			18.70

## 2. การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1

### ■ ชั่วโมงที่ 1

ข้อมูล: ขาเข้า      P = 0.99 atm      ขาออก      P = 0.99 atm  
 V<sub>in</sub> = 20.88 mL/min      V<sub>out</sub> = 20.88 mL/min  
 R = 0.08206 L·atm/K·mol      R = 0.08206 L·atm/K·mol  
 T = 303 K      T = 303 K

$$\text{All product} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{Standard peak (STD)}}$$

(\*All product = CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4i</sub>, C<sub>4n</sub>, DME, MeOH, C<sub>5i</sub>, C<sub>5n</sub>, C<sub>6i</sub>, C<sub>6n</sub>)

$$\begin{aligned} \text{All product} &= \frac{\text{CO}_2 + \text{C}_1 + \text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_{4i} + \text{C}_{4n} + \text{DME} + \text{MeOH} + \text{C}_{5i} + \text{C}_{5n} + \text{C}_{6i} + \text{C}_{6n}}{\text{Standard peak (STD)}} \\ &= \frac{0 + 8099 + 43339 + 0 + 9954 + 0 + 5623896 + 9534 + 1196 + 2389 + 0 + 0}{76113320} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= \frac{5698407}{76113320}$$

$$= 0.07486741 \text{ mol/min}$$

$$2\text{DME} = \left[ \frac{PV}{RT} \times \frac{\text{Area peak}}{\text{Standard peak (STD)}} \times \frac{1}{\text{All product}} \right] \times 2$$

$$2\text{DME} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{5623896}{76113320} \times \frac{1}{0.07486741} \right] \times 2$$

$$= 0.00157183 \text{ mol/min}$$

$$C_i = \left[ \frac{PV}{RT} \times \frac{\text{Area peak}}{\text{Standard peak (STD)}} \times \frac{1}{\text{All product}} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$\text{MeOH} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{9534}{76113320} \times \frac{1}{0.07486741} \right] \times 1$$

$$= 0.00000133 \text{ mol/min}$$

$$\text{CO}_2 = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \times \frac{1}{0.07486741} \right] \times 1$$

$$= 0 \text{ mol/min}$$

$$C_1 = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{8099}{76113320} \times \frac{1}{0.07486741} \right] \times 1$$

$$= 0.00000113 \text{ mol/min}$$

$$C_2 = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{43339}{76113320} \times \frac{1}{0.07486741} \right] \times 2$$

$$= 0.00001211 \text{ mol/min}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$C_3 = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 3$$

$$= 0 \text{ mol/min}$$

$$C_{4i} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{9954}{76113320} \right] \times 4$$

$$= 0.00000556 \text{ mol/min}$$

$$C_{4n} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 4$$

$$= 0 \text{ mol/min}$$

$$C_{5i} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{1196}{76113320} \right] \times 5$$

$$= 0.00000461 \text{ mol/min}$$

$$C_{5n} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{2389}{76113320} \right] \times 5$$

$$= 0.00000012 \text{ mol/min}$$

$$C_{6i} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 0.02 \frac{\text{L}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 6$$

$$= 0 \text{ mol/min}$$

$$C_{6n} = \left[ \frac{0.9 \text{ atm} \times 0.02 \frac{\text{L}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 6$$

$$= 0 \text{ mol/min}$$

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

$$= \frac{0.00157183 \text{ mol/min}}{0.07486741 \text{ mol/min}} \times 100$$

$$\% \text{ DME Selectivity} = 98.58\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 0.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัว เร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อ ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	Area peak ( $\times 10^{-6}$ )											%DME Selectivity
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4i</sub>	C <sub>4n</sub>	C <sub>5i</sub>	C <sub>5n</sub>	C <sub>6i</sub>	C <sub>6n</sub>	MeOH	DME	
1	1.13	12.11	0.00	5.56	0.00	0.84	1.67	0.00	0.00	1.33	1571.83	95.58
2	0.00	10.14	0.00	6.13	0.00	1.25	1.52	2.55	0.53	4.76	1565.18	98.31
3	0.03	11.56	0.00	10.46	0.00	2.06	1.80	6.49	0.72	9.25	1549.65	97.34
4	0.04	19.03	0.00	23.72	0.00	12.61	2.80	11.93	0.81	6.73	1530.24	95.17
5	0.04	17.41	0.00	24.64	0.00	14.01	2.30	17.99	1.68	19.84	1502.31	93.88
6	0.04	21.07	0.00	31.20	0.00	16.60	2.72	20.78	2.07	21.17	1488.28	92.79
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง											96.01



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ



## แบบรายงานการใช้จ่ายเงินโครงการวิจัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 2 รอบ 12 เดือน ประจำปีงบประมาณ 2559

 แหล่งงบประมาณแผ่นดิน (แบบปกติ)  แหล่งเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์

๑ ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ / ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยเซอร์โคเนีย

สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ

(ภาษาอังกฤษ) Modification of CuZnO/HZSM-5 by zirconia for low temperature

Dimethyl Ether synthesis

ชื่อ-สกุลหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน/ผู้วิจัย ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2558 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559

ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2558 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559

## ข้อมูลการรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณโครงการวิจัย

1. การเบิกจ่ายงบประมาณ (กรณีการจ่ายเงินถ้าจ่ายงวดเดียวให้ลบข้อที่ไม่เกี่ยวข้องออก)

งวดที่ 1 255,000 บาท 85 % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ด/ว) 1 ต.ค. 58

งวดที่ 2 45,000 บาท 15 % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ด/ว) 1 ก.ค. 59

2. สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน

สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่ายจากรายงานครั้งก่อน	ค่าใช้จ่ายงวดปัจจุบัน	รวมค่าใช้จ่ายสะสมถึงปัจจุบัน	คงเหลือ (หรือเกิน)
งบบุคลากร :ค่าจ้างชั่วคราว	116,800.00	-	-	116,800.00	-
งบดำเนินงาน					
ค่าตอบแทน	-	-	-	-	-
ค่าใช้สอย	80,000.00	-	-	50,452.00	-
ค่าวัสดุและสารเคมี	103,200.00	-	-	134,890.81	-
ค่าสาธารณูปโภค	-	-	-	-	-
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์	-	-	-	-	-
<b>รวม</b>	<b>300,000</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>302,115.81</b>	<b>-2,115.81</b>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินที่ใช้จ่าย

งวดเงินที่ได้รับ	จำนวนเงินที่ได้รับ(บาท)	เมื่อ (ระบุนัน เดือน ปี)
งวดที่ 1	255,000.00	1 ต.ค. 58
งวดที่ 2	45,000.00	1 ก.ค. 59
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 1	-	-
ฯลฯ		
<b>รวม</b>	300,000.00	<b>1</b>

งวดที่	จำนวนเงินที่ใช้จ่าย (บาท)	
งวดที่ 1	50,452.00	1 ต.ค. 58
งวดที่ 2	134,890.81	1 ก.ค. 59
ค่าจ้างผู้ช่วยวิจัย	116,800.00	-
<b>รวม</b>	302,115.81	<b>2</b>

จำนวนเงินคงเหลือ **1** - **2** .....-2,115.81.....บาท

.....  
ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

.....  
ลงนามเจ้าหน้าที่การเงินโครงการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

### 1.1 ประวัติหัวหน้าโครงการวิจัย

ชื่อ-สกุล นาย มন্ত্রী ทองคำ  
ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.

### ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วทศ.	เคมีเทคนิค	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2009
วทม.	เคมีเทคนิค	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	1999
วทบ.	เคมีอุตสาหกรรม	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล กรุงเทพ	1997

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ(แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

Methanol synthesis, Dimethyl Ether synthesis, Reaction and catalytic engineering

### ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

1. Reviewer (2011), "การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโพแทสเซียม ซิงค์ บนตัวรองรับเมโซพอร์สซิลิกา", วารสารวิจัยพลังงาน, ปีที่ 9 เล่มที่ 2(2555), สถาบันวิจัยพลังงาน, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
2. Reviewer (2009), "การออกแบบโครงสร้างการควบคุมแบบแพลนท์เวสต์สำหรับกระบวนการอัลคิลเลชัน", โครงการบัณฑิตศึกษา, มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร.
3. Reviewer (2009), "การออกแบบโครงสร้างการควบคุมสำหรับกระบวนการฟินอลไฮโดรจีเนชันเป็นไซโคลเฮกซาโนน", โครงการบัณฑิตศึกษา, มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร.
4. Researcher (2007-2008) Department of Applied Chemistry, *University of Toyama* Toyama, Japan
5. Teaching Assistance (2006-2007) Chulalongkorn University
6. Assistant Researcher (1999-2001) Chulalongkorn University

### ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

การสังเคราะห์พลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

โครเมียม(II) ซิงค์(II) ไพโรฟอสเฟต (ทุนวิจัยเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ปีงบประมาณ 2556 : หัวหน้าโครงการวิจัย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์พลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์(II) Ni(II) ไพรอเฟอเตด (Cu(II)Ni(II)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (ทุนวิจัยเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ปีงบประมาณ 2556 : หัวหน้าโครงการวิจัย)

#### งานวิจัยที่กำลังดำเนินการ

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ทุนพัฒนางานวิจัยประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ปีงบประมาณ 2556 : หัวหน้าโครงการวิจัย)

#### ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- 1 M. Thongkam, G. Yang, T. Vitidsant and N. Tsubaki. "Novel three-component zeolite capsule catalyst for direct synthesis of isoparaffin", *Journal of the Japan Petroleum Institute* **52(4)**: 216-219 (2009).
- 2 B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn. "A simple route to synthesize new binary cobalt iron cyclotetraphosphate CoFeP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> using aqueous and acetone media", *Journal of Alloys and Compound*, **486**:689-692(2009).
- 3 B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn. "Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary Co<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O obtained by a rapid solid state route at ambient temperature", *Materials Research Bulletin*, **44**:2206-2210(2009).
- 4 Banjong Boonchom, Chanaiporn Danvirutai and Montree Thongkam. "Non-isothermal decomposition kinetics of synthetic serratbrancaite (MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) precursor in N<sub>2</sub> atmosphere", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **99**:357-362(2010).
- 5 Banjong Boonchom and Montree Thongkam. "Kinetics and thermodynamics of the formation of MnFeP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>", *Journal of Chemical & Engineering Data.*, **55**: 211-216(2010).
- 6 Chesta Ruttanapun, Banjong Boonchom, Montree Thongkam, Samart Kongtaweelert, Chanchana Thanachayanont and Aree Wichainchai, "Electrical and optical properties of p-type CuFe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.03, 0.05) delafossite-oxide ", *Journal of Applied Physics*, **113(2)**:2013.
- 7 Guohui Yang, Montree Thongkam, Tharapong Vitidsant, Yoshiharu Yoneyama, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki. "A double-shell capsule catalysts with core-shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> containing syngas", *Catalysis Today*, **171**: 229-235 (2011).

#### บทความทางวิชาการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. บทความเรื่อง “พลังงานทางเลือกแห่งอนาคต : ไดมethylอีเทอร์ (ดีเอ็มอี)” วารสาร วิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 18 ฉบับที่ 38 กรกฎาคม-ธันวาคม 2552 หน้า 64-70.

#### ผลงานที่นำเสนอในการประชุมนานาชาติ

1. M. Thongkam, B. Boonchom, T. Vitidsant, N. Tsubaki. “Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether from Synthesis Gas overCr/ZnO Capsules Catalysts” The 2<sup>nd</sup> Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering, Phuket, Thailand (2010).
2. M. Thongkam, B. Boonchom, T. Vitidsant. “Synthesis and characterization of binary copper (II) cobalt(II) hydrogen phosphate hydrate” The 24<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering December 2-4, 2011, Hyundai Hotel, Gyeong-ju, Korea.
3. M.Thongkam, P. Suksomkit, S. Thongkam, B. Boonchom. “Synthesis and characterization of magnesium (II) cobalt(II) hydrogen phosphate” The 25<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering December 14-15, 2012, Okinawa Convention Hall, Okinawa, Japan.
4. S.Thongkam, P. Suksomkit, M. Thongkam, B. Boonchom. “Preparation and characterization of copper (II) cobalt(II) hydrogen phosphate hydrate” The 25<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering December 14-15, 2012, Okinawa Convention Hall, Okinawa, Japan.
5. S. Thongkam, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, M. Thongkam. “Low-temperature Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors on the catalytic performance of Ru-Co/SiO<sub>2</sub> catalysts” The 4<sup>th</sup> Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering(ASCON-IEEChE) , November 9-12, 2014, The Ocean Resort, Yeosu, Korea(Rep.)
6. A. Konjareon, S. Thongkam, B. Boonchom, M. Thongkam.” Low-temperature synthesis of DME as a clean fuel over CuZnO/AlPO<sub>4</sub> nanocatalysts” The 4<sup>th</sup> Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering(ASCON-IEEChE) , November 9-12, 2014, The Ocean Resort, Yeosu, Korea(Rep.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการ ภาษาไทย.....การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยเซอร์โคเนียสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ.....

ภาษาอังกฤษ..... Modification of CuZnO/HZSM-5 by zirconia for low temperature Dimethyl Ether synthesis.....

### สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเซอร์โคเนีย ออกไซด์เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างไวต่อปฏิกิริยาเคมี ทนต่อการกัดกร่อน และสามารถใช้เป็นตัวดูดซับที่ดี จึงส่งผลให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงมากขึ้น [7] โดยอัตราส่วนของเซอร์โคเนีย (IV) ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษามีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 0, 1, 3 และ 5 ตามลำดับ สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เซอร์โคเนีย (IV) ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล และใช้ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังได้นำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยเข้าร่วมการประชุมทางวิชาการในระดับนานาชาติ โดยมีรายละเอียดดังนี้

ชื่องาน The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering (ASCON-IEEChE)

จัดขึ้นระหว่างวันที่ 13 – 16 พฤศจิกายน 2559

สถานที่ The Hotel New Grand, Yokohama, Japan

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# ASCON-IEEChE 2016

THE 5TH ASIAN CONFERENCE ON  
INNOVATIVE ENERGY &  
ENVIRONMENTAL CHEMICAL  
ENGINEERING

The 15th Asian Conference on Fluidized-Bed and Three Phase Reactors

November 13-16, 2016  
The Hotel New Grand, Yokohama, Japan



CHIEF EDITOR     Dr. Chihiro Fushimi

EDITORS  
Dr. Hideo Kameyama  
Dr. Ryuji Kikuchi  
Dr. Makoto Sakurai

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Low Temperature Synthesis of Dimethyl ether from Synthesis gas over Zr modified CuZnO/HZSM-5 Catalysts

Suwattana Thongkam<sup>1</sup>, Akapong Kongjaroen<sup>2</sup>, Samart Kongtaweelert<sup>2</sup>,  
Montree Thongkam<sup>2,3</sup> \*

<sup>1</sup>Scientific Instruments Centre, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>3</sup>Functional Phosphate Materials and Alternative Fuel Energies Research Unite (FPM-AFE),  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

\* [ktmontre@kmitl.ac.th](mailto:ktmontre@kmitl.ac.th), [ktmontre@hotmail.co.th](mailto:ktmontre@hotmail.co.th)

## Abstract

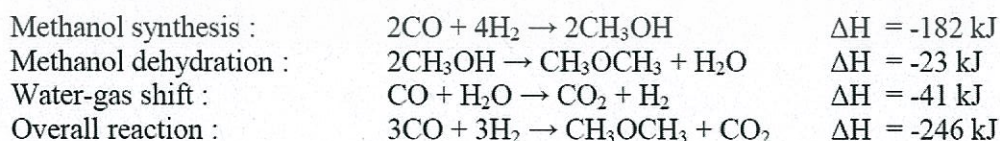
A series of ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalyst with different Zr loading were prepared by co-precipitation method. The catalysts were characterized by SEM-EDS, BET, XRD and H<sub>2</sub>-TPR. The catalysts were mixed with HZSM5 catalyst and the catalytic activity was investigated toward direct conversion of synthesis gas. The reaction was carried out in temperature 493 and 523 K, 4 MPa, W/F 5.18 gh/mol. The 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO/HZSM5 catalyst exhibited highest CO conversion of 28.73% and Dimethyl ether yield of 27.55%. The suitable addition of Zr significantly improved Cu dispersion and reducibility of CuO. At low reaction temperature can be attributed to decrease the dehydration ability of HZSM5 acid catalyst and leading to enhance the dimethyl ether selectivity.

*Keywords: Dimethyl ether synthesis, Gas-to-liquids, ZrO<sub>2</sub>, Clean fuel*

## 1. Introduction

Dimethyl ether is a well-know an alternative fuel for vehicle engines instead of diesel, because of its high cetane number (55-60), lower NOx emission, near-zero smoke amounts, sulfur-free and less engine noise compared with diesel fuels<sup>1</sup>. Dimethyl ether is also used as spray-can propellant, power generation, chemical feed stock, home heating and home cooking<sup>2</sup>. There are two main processes to synthesis dimethyl ether. Firstly, Indirect or two-step synthesis involves production of methanol, purification of methanol and then dehydration of methanol to Dimethyl ether. Secondly, for direct or single-step synthesis, the methanol synthesis and dehydration takes place simultaneously inside the same reactor<sup>3</sup>.

In recent times, direct conversion of syngas to Dimethyl ether has increased in practice due to higher conversion of CO and higher Dimethyl ether yield<sup>3</sup>. Single-step synthesis process requires hybrid catalysts typically composed of Cu-ZnO-based methanol synthesis catalyst and solid acid for methanol dehydration like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or H-ZSM5 zeolite. The STD process is composed of three reactions<sup>3</sup>;



The overall reaction is highly exothermic and generally operated at severe conditions (250-300 °C, 3-10 MPa) leading to deactivation of catalyst. The causes of deactivation are coke deposition on the active sites and sintering of the metallic function<sup>4,5</sup>. Copper catalyst modified with zirconia has been report to enhance the catalytic activity because of its high

specific surface, mechanical and thermal stability, and also inhibiting effect on the sintering of CuO particles<sup>6,7</sup>.

In this study, CuZnO catalyst modified with different ZrO<sub>2</sub> content were investigated. The catalysts were characterized by XRD, SEM-EDX and H<sub>2</sub>-TPR, and their catalytic performance was tested for direct synthesis of dimethyl ether from syngas.

## 2. Experimental

### 2.1 Catalysts Preparation

A series of CuZnO catalysts with different ZrO<sub>2</sub> contents from 0-5 wt% was prepared by co-precipitation method. The aqueous solutions of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were mixed with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution at 343 K under vigorous mixing, keeping the pH value of mixture at 7 by controlling the flow rates of two solutions. After precipitation, the suspension was stirred at the same temperature for 1 h, and aged overnight. The precipitate was washed and then dried at 393 K for 12 h, and calcined in air at 623 K for 3 h. After calcination the catalysts were mixed with HZSM-5 (Si/Al = 40) at a fixed weight ratio of ZrO<sub>2</sub>CuZnO:HZSM-5 = 2 :1.

### 2.2 Characterization methods

Scanning electron image and surface composition of catalysts were collected on ZEISS model EVO MA10 equipped with energy dispersive spectroscopy. XRD patterns were obtained on a D8 Advance X-ray diffractometer using monochromatic Cu K $\alpha$  radiation, scanning 2 $\theta$  from 20° to 80°, and operated at 30 kV and 30 mA. The copper crystallite size was calculated by Scherrer's formula:  $D = K\lambda/(\beta \cos\theta)$ , where D is the average dimension of crystallites, K is Scherrer's constant 0.89,  $\lambda$  is the wavelength of X-ray (Cu K $\alpha$  = 0.154 nm), and  $\beta$  is the width of the peak at half height. H<sub>2</sub>-TPR was carried out using an AutoChem II 2920 V1.00. H<sub>2</sub>-TPR, the catalysts were pretreated at 393 K, cooled down and then exposed to a diluted H<sub>2</sub> atmosphere and heated up to 773 K with 10 K/min. The H<sub>2</sub> uptake was recorded employing a thermal conductivity detector (TCD).

### 2.3 Catalytic activity test

The DME synthesis reaction was carried out in a fixed-bed flow reactor with a catalyst loading of 0.25 g. The catalyst was reduced in situ with H<sub>2</sub> at 493 K for 2 h. Thereafter the temperature was changed to reaction temperature (493, 523 K) and the catalyst was exposed to a feeding gas mixture (CO/H<sub>2</sub>/Ar = 48/48/4) with W/F = 5.18 ghmol<sup>-1</sup>, then the pressure in the reactor was raised to 4.0 MPa. The products were analyzed by an on-line gas chromatograph using a thermal conductivity detector (TCD) to analyze Ar, CO and CO<sub>2</sub>, and a flame-ionized detector (FID) to analyze hydrocarbons, alcohol and oxygenate produced.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Catalyst characterization

SEM micrographs and the EDS analysis of catalysts were compared in Fig.1. The images of these three catalysts were nearly the same. The particle size was about 1-2  $\mu$ m. The surface element was measured by EDS and the result was show in Fig. 1b,1d and 1f. The weight ratio of Zr element was about 0.92%, 3.43% and 6.04% for 1%, 3% and 5% Zr doped catalyst, which was nearly the same as catalyst design.

BET surface area, pore volume and average pore diameter of CuOZnO and CuOZnOZrO<sub>2</sub> catalysts are given in Table 1. The CuOZnO synthesized in this work shows a surface area of 79 m<sup>2</sup>/g. Its surface area and pore volume decreased considerably after modified with Zr. The decrease of surface area and increase of pore diameter of CuOZnOZrO<sub>2</sub> 1% catalyst is probably due to its deposition or blockage of small pore by the formation of ZrO<sub>2</sub> particles

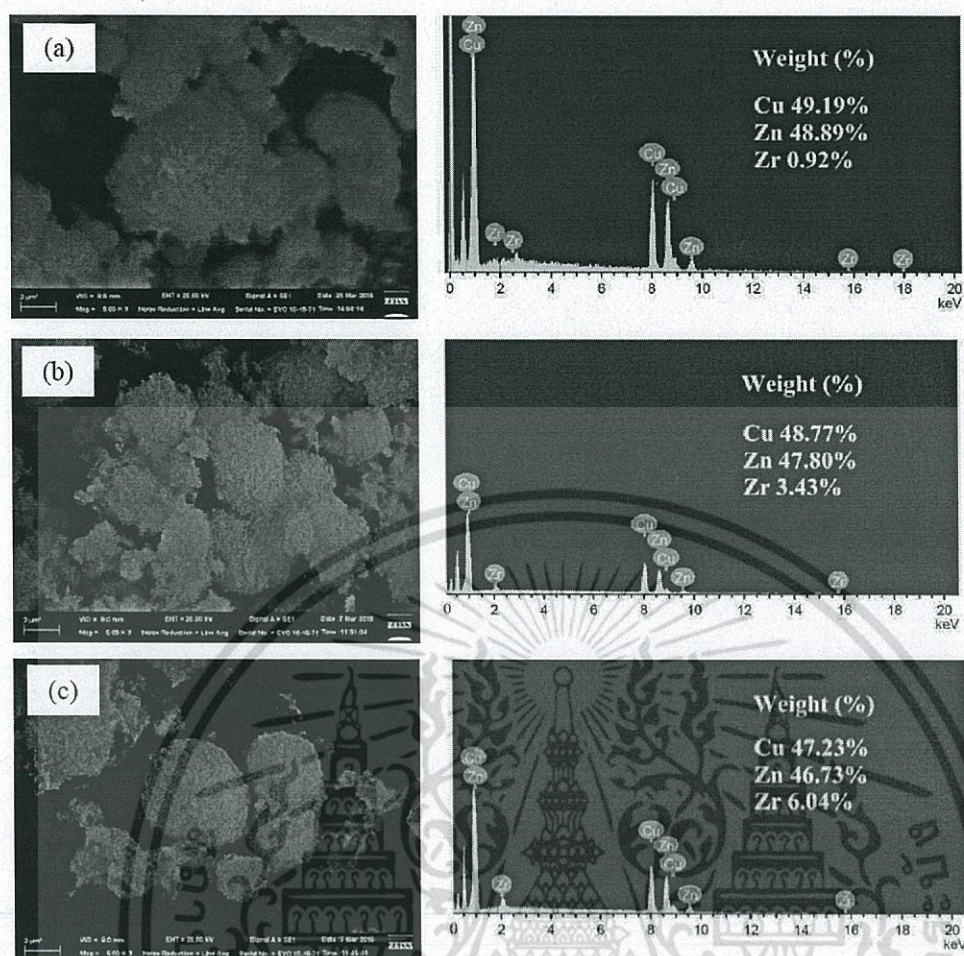


Fig.1 SEM-EDS analysis of  $ZrO_2CuOZnO$  catalysts (a) 1% $ZrO_2CuOZnO$ , (b) 3% $ZrO_2CuOZnO$ , (c) 5% $ZrO_2CuOZnO$ .

Table 1. Physical properties of  $ZrO_2CuOZnO$  catalysts

Catalysts	Surface area ( $m^2/g$ )	Pore volume ( $cm^3/g$ )	Pore size (nm)	CuO crystal size (nm)
CuOZnO	79	0.41	20.7	21.4
1% $ZrO_2CuOZnO$	56	0.33	23.5	18.2
3% $ZrO_2CuOZnO$	44	0.22	19.4	9.8
5% $ZrO_2CuOZnO$	38	0.09	9.5	24.2

during preparation steps<sup>8</sup>. However, well-dispersed of  $ZrO_2$  particles on 3% $ZrO_2CuOZnO$  and 5% $ZrO_2CuOZnO$  catalysts decreased the pore diameter by deposited  $ZrO_2$  in the inside pore of CuOZnO.

Fig.2 shows the x-ray diffraction patterns of CuOZnO and  $ZrO_2CuOZnO$  with different of Zr loading. In the XRD pattern only exhibited diffraction line of CuO (JCPDS 89-2531) and ZnO (JCPDS 36-1451) and all catalysts without detection of Zr oxide suggesting low loading

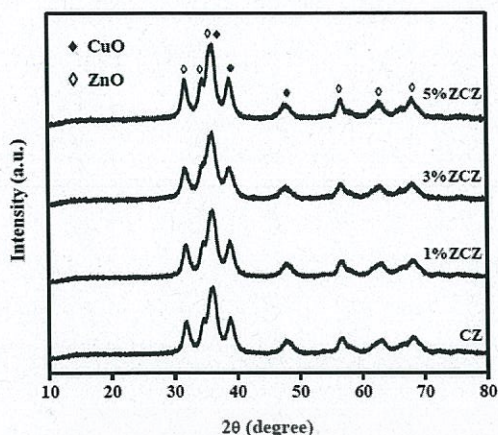


Fig.2. XRD patterns of CuOZnO and ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalysts.

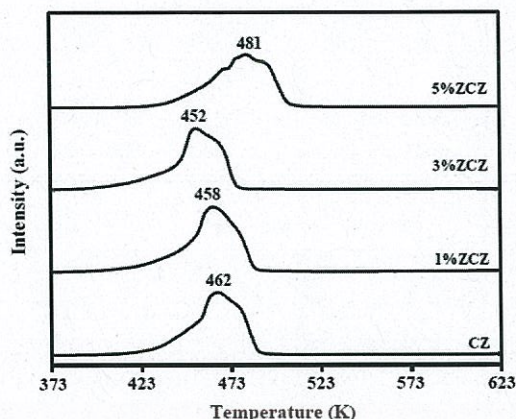


Fig.3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of CuOZnO and ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalysts.

or a good dispersion with small size particles. The crystallite size of CuO calculated by the Scherrer's equation using the peak at  $2\theta \approx 38.30^\circ$  in the XRD patterns and the results are listed in Table 1. The crystallite size of CuO decreased with increasing Zr loading from 0 to 3 %weight and further addition of Zr to 5%weight increased the CuO crystallite size. The smallest CuO crystallite of 9.8 nm was achieved over 3%weight Zr loading. Smaller CuO crystallites are expected to result in improved Cu dispersion and catalytic activity of catalyst<sup>7</sup>.

To investigate reducibility, H<sub>2</sub>-TPR of CuOZnO and ZrO<sub>2</sub>CuOZnO with different of Zr loading are shown in Fig.3. All catalysts shown only one reduction peak in the range of 452-481 K, and the maximum peak changed slightly with the increasing of Zr loading. The CuOZnO catalyst exhibits reduction peak at 462 K. The reduction peak of 5%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO are shifted to higher temperature and the reduction peak of 1%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO and 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalysts are shifted to lower temperature. The lowest reduction temperature was observed for 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalyst is probably due to the high dispersion and formation of small particles of CuO. These results are in good agreement with the crystallite size of CuO in Table 1, the small crystallite size could lead to increase reducibility of CuO and increase the catalytic activity of catalyst<sup>7</sup>.

Table 2. Reaction results on the ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalysts.

Catalysts	CO conv. (%)	Selectivity(C-mol %)			Yield (%) DME
		DME	MeOH	HCs+CO <sub>2</sub>	
CuOZnO/HZSM5	18.70	96.01	0.66	3.33	17.99
1%ZrO <sub>2</sub> CuOZnO/HZSM5	22.65	95.45	2.53	2.02	21.65
3%ZrO <sub>2</sub> CuOZnO/HZSM5	28.73	95.79	1.05	3.16	27.55
3%ZrO <sub>2</sub> CuOZnO/HZSM5-493K	6.17	96.82	1.20	1.98	5.97
5%ZrO <sub>2</sub> CuOZnO/HZSM5	18.47	92.34	5.58	2.08	17.08

Reaction condition: temperature = 523 K, P = 4 MPa, W<sub>cat</sub> (CuZnO/HZSM5 = 2:1) = 0.25 g, CO/H<sub>2</sub> = 1, W/F<sub>(CO+H<sub>2</sub>+Ar)</sub> = 5.18 ghmol<sup>-1</sup>, reaction time = 6 h.

### 3.2 Catalytic activity

Table 2. summarized reaction results of CuOZnO and ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalysts with different of Zr loading. The major products were DME methanol and byproducts were CO<sub>2</sub> and light hydrocarbons (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). The conversion of CO exhibited a volcano variation trend with the increasing weight ratio of ZrO<sub>2</sub> from 0 to 5. The highest CO conversion of 28.73% was achieved over 3%ZrO<sub>2</sub> loading, whereas the lowest CO conversion of 18.47% was achieved over 5%ZrO<sub>2</sub> loading. These results are in good agreement with copper oxide crystallite size and reducibility of copper oxide, the high activity on 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO/HZSM5 catalyst because of its smaller copper oxide crystallite size and lowest reducing peak temperature. The high dispersion of CuO copper oxide leading to small copper oxide crystallite size and high copper oxide surface area<sup>1,2,9</sup>. These factor could enhances the CO conversion and increase catalytic activity for methanol synthesis, which is known as the rate determining step inter tandem reaction of synthesis gas to dimethyl ether. The result indicates the suitable added amount of ZrO<sub>2</sub> enhance the activity of catalyst<sup>9</sup>. At low reaction temperature the 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO/HZSM5 catalyst showed higher dimethyl ether selectivity and lower hydrocarbons selectivity than at high reaction temperature. The strong acidic sites on HZSM5 catalyst were believed to promote the further dehydration of dimethyl ether to hydrocarbons, resulting low selectivity of dimethyl ether. However, at low reaction temperature can be attributed to decrease the dehydration ability of HZSM5 acid catalyst and suppress the generation of undesired hydrocarbons leading to enhance the dimethyl ether selectivity<sup>10</sup>.

### 4. Conclusion

In this study, a series of ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalyst with different Zr loading were prepared for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. The 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO/HZSM5 catalyst exhibited highest CO conversion and highest dimethyl ether yield. Its can be contributed to the improved copper oxide dispersion which leading to small copper oxide crystallite size and high reducibility of copper oxide. The result indicates the appropriate added amount of Zr enhance the catalytic activity of ZrO<sub>2</sub>CuOZnO catalyst. At low reaction temperature the 3%ZrO<sub>2</sub>CuOZnO/HZSM5 catalyst showed higher DME selectivity than at high reaction temperature because decreases the dehydration ability of acid catalyst.

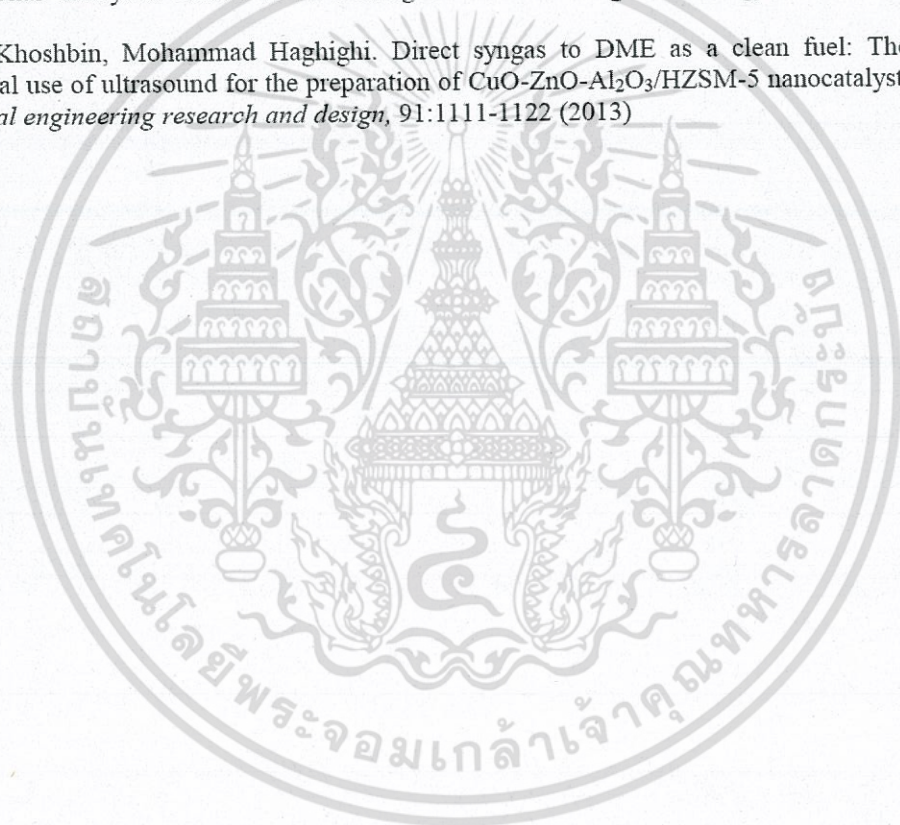
### Acknowledgements

This work is financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang research (KMIL research) and Faculty of science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang research.

### References

1. G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripor. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catalysis communications*, 8:598-606 (2007).
2. Chunyang Zeng, Jian Sun, Guohui Yang, Issei Ooki, Kohei Hayashi, Yoshiharu Yoneyama, Akira Taguchi, Takayuki Abe, Noritatsu Tsubaki. Highly selective and multifunctional Cu/ZnO/Zeolite catalyst for one-step dimethyl ether synthesis: Preparing catalyst by bimetallic physical sputtering. *Fuel*, 112:140-144 (2013).
3. Zoha Azizia, Mohsen Rezaeimanesh, Tahere Tohidian, Mohammad Reza Rahimpour. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing*, 82:150-172 (2014).
4. Prasert Reubroycharoen, Suwattana Teppood, Tharapong Vitidsant, Chaiyan Chaiya, Suchada Butnark, Noritatsu Tsubaki. A Novel, Low Temperature Synthesis Method of

- Dimethyl Ether Over Cu–Zn Catalyst Based on Self-Catalysis Effect of Methanol. *Topics in Catalysis*, 52:1079-1084 (2009).
5. Lei Shi, Kai Tao, Ruiqin Yang, Fanzhi Meng, Chuang Xing, Noritatsu Tsubaki. Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 401:46-55 (2011).
  6. Cheng Yang, Zhongyi Ma, Ning Zhao, Wei Wei, Tiandou Hu, Yuhua Sun. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas over a ZrO<sub>2</sub> doped CuZnO catalyst. *Catalysis Today*, 115:222–227 (2006)
  7. Zhuo Li, Jianqing Li, Meng Dai, Yongqiang Liu, Dezhi Han, Jinhu Wu. The effect of preparation method of the Cu–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel*, 121:173–177 (2014).
  8. Zhuo Li, Jinhu Wu, Jianqiang Yu, Dezhi Han, Liyang Wu, Jianqing Li. Effect of incorporation manner of Zr on the Co/SBA-15 catalyst for the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424:384–392 (2016).
  9. Faen Song, Yisheng Tan, Hongjuan Xie, Qingde Zhang, Yizhuo Han. Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>(x)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts: Effect of Zr-loading. *Fuel Processing Technology*, 126:88–94 (2014).
  10. Reza Khoshbin, Mohammad Haghighi. 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 (2013)





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้