

การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์  
ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์  
สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CuO-ZnO-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 HYBRID CATALYST FOR PRODUCING  
DIMETHYL ETHER



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์  
ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไพร์  
สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CuO-ZnO-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 HYBRID CATALYST FOR PRODUCING  
DIMETHYL ETHER



T149495

พิมพ์วรรณ สุวรรณสวัสดิ์

ภัคจิรา ชื่นศิริ

มงคล จันทร์ขุ่ม

b. 1288396๗  
i.

สงทม... 149495  
เลขทะเบียน...  
รับเดือนปี ๕-8 ส.ค. 2561

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CuO-ZnO-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 HYBRID CATALYST FOR PRODUCING  
DIMETHYL ETHER**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2016**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งค้อออกไซด์ลูมิเนียมออกไซด์/เอซซีเอสเอ็มไพร์สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์	
ชื่อนักศึกษา	นางสาว พิมพ์วรรณ สุวรรณสวัสดิ์	รหัสนักศึกษา 56050552
	นางสาว ภัคจิรา ชื่นศิริ	รหัสนักศึกษา 56050561
	นาย มงคล จันทร์ชุ่ม	รหัสนักศึกษา 56050569
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2559	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ประธานกรรมการ	
ดร.การุณย์ สาดอ่อน กรรมการ	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อ	การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพิมพ์วรรณ สุวรรณสวัสดิ์	รหัสนักศึกษา 56050552
	นางสาวภัคจิรา ชื่นศิริ	รหัสนักศึกษา 56050561
	นายมงคล จันทร์ชุ่ม	รหัสนักศึกษา 56050569
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2559	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาเกี่ยวกับผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม และผลของอัตราส่วนระหว่าง คอปเปอร์:ซิงค์:อลูมิเนียม (Cu:Zn:Al) ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์:เอชซีเอสเอ็มไฟว์ เป็น 2:1 แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย 4 เทคนิคคือ ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนหรือป้อนีที (BET) ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและมีอัตราส่วนของ คอปเปอร์:ซิงค์:อลูมิเนียม (Cu:Zn:Al) เป็น 6:3:1 จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีดังกล่าวจะมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เล็กที่สุดและมีเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวที่มากที่สุด

คำสำคัญ : คอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์, อลูมิเนียมออกไซด์, เอชซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 HYBRID CATALYST FOR PRODUCING DIMETHYL ETHER	
<b>Students</b>	Miss. PIMPAWAN SUWANSAWAT	Student ID 56050552
	Miss. PHAKJIRA CHUENSIRI	Student ID 56050561
	Mr. MONGKOL CHANCHOOM	Student ID 56050569
<b>Degree</b>	Bachelor of Science Major Industrial Chemistry	
<b>Department</b>	Chemistry	
<b>Faculty</b>	Science	
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
<b>Academic Year</b>	2016	
<b>Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam	

### Abstract

This special project was studied about the effect of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalyst preparation by physical mixing method, co-precipitating impregnation method and the effect of the Cu:Zn:Al ratio on physical properties of catalyst by using 2:1 ratio of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5. The catalyst were characterized by 4 techniques included crystallinity determination by X-ray diffraction technique (XRD), measurement of the surface area and pore volume by adsorption of nitrogen gas (BET), analyze the surface area and dispersion by scanning electron microscope (SEM) and identify the functional group of catalyst by infrared absorption technique (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR). The result showed that the catalyst which prepared by physical mixing method and Cu:Zn:Al ratio was 6:3:1 gives the highest surface area and pore volume. In addition, the aforementioned catalyst has the smallest CuO crystallite size and the highest percent dispersion.

**Keywords :** CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือและความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลหลายท่านดังมีรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆด้วยความเอาใจใส่ทำให้โครงการพิเศษฉบับนี้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล และดร.การุณย์ สาดอ่อน ที่ให้คำแนะนำ และความรู้ รวมถึงช่วยตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณคุณอาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำ จนสามารถนำความรู้ที่ได้มาประยุกต์ใช้ในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์และอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้คณะผู้จัดทำขอขอบคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัวทุกท่าน รวมถึงเพื่อนๆทุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจตลอดการทำงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้อย่างดี

พิมพ์วรรณ

ภักจिरา

มงคล

สุวรรณสวัสดิ์

ชินศิริ

จันทร์ชুম

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 วิธีการดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>4</b>
2.1 ไดมethylอีเทอร์	4
2.1.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของ DME	5
2.1.2 กระบวนการผลิต DME	5
2.1.3 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์	7
2.1.4 การเผาไหม้ของ DME	9
2.1.5 ข้อดีและข้อเสียของDMEในการใช้งานเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล	9
2.1.6 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม	10
2.2 เมทานอล	11
2.2.1 สมบัติทางกายภาพ	11
2.2.2 สมบัติทางเคมี	12
2.3 การสังเคราะห์ DME	14
2.3.1 การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์	14
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.4.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalytic reaction)	17
2.4.2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
2.4.3	เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา	22
2.5	ซีโอไลต์	24
2.5.1	ความเป็นมาของซีโอไลต์	24
2.5.2	องค์ประกอบ ขนาดรูพรุน โครงสร้างรูพรุน และตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์	24
2.5.3	สมบัติของซีโอไลต์	27
2.5.4	ประโยชน์ของซีโอไลต์	27
2.6	เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	28
2.6.1	เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation)	28
2.6.2	เทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel)	29
2.6.3	เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)	30
2.7	การพิสูจน์เอกลักษณ์	31
2.7.1	X-ray Diffractometer (XRD)	31
2.7.2	Surface Area and Porosity Analyzer (BET)	32
2.7.3	Scanning Electron Microscope (SEM)	35
2.7.4	Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)	36
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	38
<b>บทที่ 3</b>	<b>วิธีการดำเนินงานวิจัย</b>	<b>41</b>
3.1	อุปกรณ์และเครื่องมือ	41
3.2	สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้	42
3.3	วิธีการทดลอง	42
3.3.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cu:Zn:Al = 6:3:1) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม	42
3.3.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 6:3:1) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ	43
3.3.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 6:3:1) ด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม	43
3.3.4	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cu:Zn:Al = 2:1:1) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม	44
3.3.5	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 2:1:1) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 2:1:1) ด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม	45
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	47
3.4.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค (SEM)	47
3.4.2 การวิเคราะห์พื้นผิว (BET)	47
3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐาน (XRD)	48
3.4.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)	48
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล</b>	<b>49</b>
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	49
4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	49
4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ /เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5)	50
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	52
4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)	52
4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)	54
4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET	58
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับ อนุภาค (SEM)	59
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	<b>61</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย	61
5.2 ข้อเสนอแนะ	62
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	<b>63</b>
<b>ภาคผนวก</b>	<b>67</b>
<b>ภาคผนวก ก</b>	<b>68</b>
<b>ภาคผนวก ข</b>	<b>73</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
2.1	สมบัติทางกายและทางเชื้อเพลิงของDMEและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	5
2.2	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน	10
2.3	สมบัติทางกายภาพของเมทานอล	11
2.4	สมการการเกิดปฏิกิริยาและค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์DME	14
2.5	การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน	26
3.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์	46
4.1	ร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50
4.2	ร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	51
4.3	ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม	57
4.4	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ด้วยเทคนิค BET	58
ข.1	ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73
ข.2	ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	73
ข.3	ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณหาขนาดผลึกและการกระจายตัวของCuO	73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์	4
2.2	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration)	6
2.3	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)	6
2.4	แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.5	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์มาเกี่ยวข้อง	19
2.6	แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ TO4 (SiO <sub>4</sub> และ AlO <sub>4</sub> ) และ T-O-T	25
2.7	โครงข่ายรูพรุน (porous network) ของซีโอไลต์FAU (ก.) BEA (ข.) และ MOR (ค.)	26
2.8	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	32
2.9	การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ	33
2.10	การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ	33
2.11	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์	34
2.12	หลักการทำงานของเครื่อง SEM	36
2.13	ลักษณะการทำงานของเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	36
2.14	ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FT-IR Spectroscopy	37
3.1	การจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา	46
4.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ก่อนนำไปเผา (ก.) และตัวเร่งปฏิกิริยาหลังนำไปเผา (ข.)	50
4.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปผสมกับHZSM-5 (ก.) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการผสมกับ HZSM- 5 แล้ว (ข.)	52
4.3	FT-IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HZSM-5 CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical mixing) และ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating impregnation)	53
4.4	โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานอัตราส่วนระหว่างCu:Zn:Al เป็น 6:3:1	55

## สารบัญ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.5	โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน อัตราส่วนระหว่างCu:Zn:Al เป็น 2:1:1	56
4.6	รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่กำลังขยาย 5,000 (ก.) และ 10,000 เท่า (ข.)	59
4.7	รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก.) และ 10,000 เท่า	60
4.8	รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (ก.) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (ข.) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	60



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันโลกของเรามีการใช้พลังงานกันมากทั้งในภาคอุตสาหกรรม การคมนาคม และในครัวเรือน ส่งผลให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงานโดยเฉพาะพลังงานเชื้อเพลิงเนื่องจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักมีปริมาณลดลงอย่างต่อเนื่องแม้ว่าจะเริ่มมีการใช้พลังงานจากแหล่งอื่น เช่น แก๊สธรรมชาติหรือถ่านหินแต่ก็ยังไม่อาจรองรับวิกฤตการณ์ที่อาจเกิดขึ้นได้ ทำให้มีการคิดค้นหาแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อแก้ปัญหาวิกฤตการณ์ขาดแคลนพลังงานซึ่งพลังงานทดแทนที่กล่าวถึงจะต้องเป็นพลังงานทดแทนที่หาได้ง่าย มีประสิทธิภาพที่ดี ต้นทุนไม่สูงและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ทำให้นานาประเทศให้ความสนใจต่อการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทน ไม่ว่าจะเป็นพลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เซลล์เชื้อเพลิง หรือเชื้อเพลิงทางเลือก ซึ่งเชื้อเพลิงทางเลือกเป็นทางเลือกที่เหมาะสมกับสถานการณ์ปัจจุบันมากที่สุด โดยพลังงานทดแทนที่มีการศึกษาวิจัยกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ ไดมethylอีเทอร์[1]

ไดเมทิลอีเทอร์ หรือ ที่รู้จักกันในชื่อ ดีเอ็มอี (Dimethyl Ether : DME) มีสูตรทางเคมีคือ  $C_2H_6O$  เป็นสารเคมีในกลุ่มอีเทอร์ ไม่มีสี ไม่มีพิษ มีจุดเดือดที่  $-25.1$  องศาเซลเซียส สามารถนำไปผลิตสารตั้งต้นหลากหลายประเภทและเป็นสารเคมีที่รู้จักกันดีในแง่ของการใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ หรือ สารหล่อเย็นที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้เนื่องจากมีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55-60 มีความสามารถในการเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดสูงมากเพราะเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดเขม่า (soot) หรือฝุ่นละออง (particulate matter หรือ PM) และไม่มีควันดำ (black smoke) รวมถึงปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $SO_2$ ) และไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $NO_2$ ) ในปริมาณต่ำเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงปัจจุบัน นอกจากนั้นมันยังมีสมบัติที่คล้ายกับแก๊สหุงต้ม (LPG) จึงสามารถนำมาใช้ทดแทนแก๊สหุงต้มได้ นอกจากนั้นยังใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า หรือ ในเซลล์เชื้อเพลิง และเมื่อไม่นานนี้ได้มีการทดสอบ และพบว่า การนำดีเอ็มอีมาผสมในไบโอดีเซลจะช่วยลดความหนืด และเพิ่มจุดไหลเททำให้สามารถนำไปโอดีเซลไปใช้งานในประเทศที่มีอากาศเย็นได้ [1]

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้ 2 กระบวนการคือกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ (syngas) และกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล แต่การผลิตไดเมทิลอีเทอร์ด้วยกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอลนั้นจะใช้ค่าใช้จ่ายที่สูงเนื่องจากเมทานอลนั้นเป็นสารที่มีราคาแพง ราคาของไดเมทิลอีเทอร์จึงขึ้นกับเมทานอลเป็นหลักจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน อย่างไรก็ตามไดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถผลิตได้จากสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สสังเคราะห์อีกด้วยซึ่งมีความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์มากกว่าการผลิตจากเมทานอล ดังนั้นในปัจจุบันโดเมทิลเอเทอร์จึงถูกผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สสังเคราะห์คือ แก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่สามารถผลิตด้วยกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ หรือชีวมวล โดยสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 1:1 เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โดเมทิลเอเทอร์ [2]

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.2.4 เพื่อศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีสถานะที่ต้องควบคุมดังนี้
  - สารตั้งต้นที่ใช้คือคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), ซิงค์ไนเตรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) และอลูมิเนียมไนเตรต (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)
  - สารช่วยตกตะกอนคือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
  - อัตราส่วนของ Cu:Zn:Al คือ 6:3:1 และ 2:1:1
  - ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอนคือ อุณหภูมิในการตกตะกอน 70 องศาเซลเซียสและค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7
  - อุณหภูมิในการเผาคือ 350 องศาเซลเซียส

- 1.3.2 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มมีสถานะที่ต้องควบคุมดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้คือคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), ซิงค์ไนเตรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) และอลูมิเนียมไนเตรต (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)
- สารช่วยตกตะกอนคือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- อัตราส่วนของ Cu:Zn:Al คือ 6:3:1 และ 2:1:1

- ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอนคือ อุณหภูมิในการตกตะกอน 70 องศาเซลเซียสและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โฆษณาหรือใช้ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความเป็นกรด-ต่างเท่ากับ 7

- อุณหภูมิในการเผาคือ 350 องศาเซลเซียส
- มีอัตราส่วนระหว่าง CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5 เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

#### 1.3.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยวิธีต่อไปนี้

- ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)
- ตรวจสอบพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค BET
- ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวด้วยเทคนิค SEM
- ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

### 1.4 วิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์
- 1.4.2 วางแผนการทดลอง จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง วัสดุดิบและสารเคมี
- 1.4.3 ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามอัตราส่วนที่กำหนด
- 1.4.4 ตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ
- 1.4.5 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 รู้และเข้าใจกระบวนการในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม
- 1.5.2 รู้และเข้าใจกระบวนการในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีต่างๆ
- 1.5.3 รู้และเข้าใจลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 และ HZSM-5

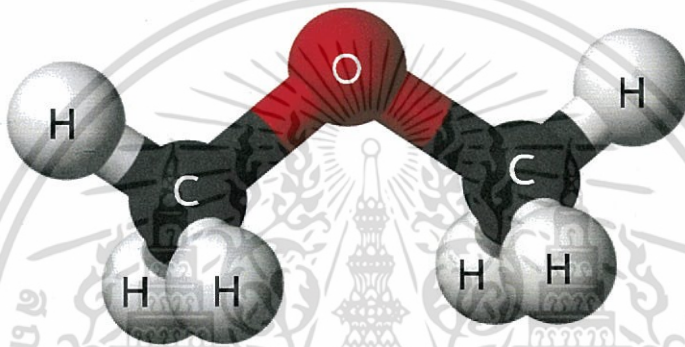
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ [3],[4],[5],[6]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) หรือ DME เป็นก๊าซกลุ่มอีเทอร์ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุดมีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  หรือเขียนเป็น  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  มีการเรียงตัวในโมเลกุลดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ [3]

DME ปรากฏอยู่ในอุตสาหกรรมกลุ่มการทำสเปรย์แบบแอโรซอล ซึ่งถูกนำมาแทนที่การใช้สารกลุ่มซีเอฟซี (CFC: Chlorofluorocarbons) เนื่องจากคลอโรฟลูโอโรคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายชั้นโอโซนในบรรยากาศ ใช้เป็นสารทำความเย็นแทนการใช้สารฟรีออน เมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป และไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจึงมีการนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเครื่องกังหันแก๊ส นอกจากนี้ DME ยังสลายตัวไปได้เองในบรรยากาศ มีจุดเดือดที่  $-25$  องศาเซลเซียส และมีความดันไอ 6 บาร์ สามารถลุกติดไฟได้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว โดยไม่ต้องสร้างโครงสร้างพื้นฐานขึ้นมาใหม่ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งส่วนประกอบหลัก คือ โพรเพน และ บิวเทน จึงสามารถใช้โครงสร้างพื้นฐานของแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เช่น บรรจุใส่ถังแก๊สกระป๋อง นอกจากนั้นยังมีคุณสมบัติบางอย่างที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลด้วย โดยไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนเท่ากับ 55 – 60 และน้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนเท่ากับ 44 – 45 ในขณะที่เมทานอลมีค่าซีเทนเท่ากับ 5

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของDMEและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [1]

สมบัติ	ดีเอ็มอี	มีเทน	โพรเพน	น้ำมันดีเซล	เมทานอล
โครงสร้างทางเคมี	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C10-C20	CH <sub>3</sub> OH
ค่าซีเทน	55-60	0	5	40-55	5
ค่าพลังงานความร้อน (kcal/kg)	6,900	12,000	11,100	10,000	4,800
ความถ่วงจำเพาะ (20°C)	0.67	0.42	0.49	0.832 (10°C)	0.79
จุดเดือด (°C)	-25	-161	-42	180-273	65
ความดันไอ (atm, 25°C)	6.1	26	9.3	-	-

### 2.1.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของ DME [5]

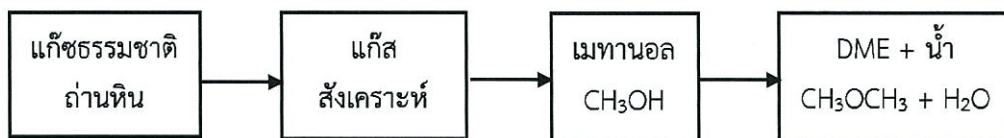
สมบัติทางกายภาพของ DME มีความใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเหลว เช่น โพรเพน (Propane) และบิวเทน (Butane) มีค่าซีเทนอยู่ในช่วง 55-60 ซึ่งมีความมากกว่าน้ำมันดีเซลเล็กน้อย การเผาไหม้ของ DME จึงดีกว่าดีเซล DMEจะอยู่ในสถานะก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ในการนำ DMEไปใช้งานสามารถทำให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ -25 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศหรือเมื่อถูกอัดที่ความดันประมาณ 6 เท่าของความดันบรรยากาศ (6 bar) ที่อุณหภูมิห้อง

### 2.1.2 กระบวนการผลิต DME [6]

ในการผลิต DME วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต DME ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

#### 2.1.2.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการไฮโดรเจนของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการ แก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติจะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็น DME และน้ำ



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration) [6]

แต่เดิม DME ผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์โดยมีกระบวนการผลิตที่ประกอบด้วยสองขั้นตอนคือการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอล (Methanol Synthesis) หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME ด้วยกระบวนการกำจัดน้ำออกจากเมทานอล (Methanol Dehydration)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบสองขั้นตอนนี้มีความยุ่งยาก ใช้เวลานานและต้นทุนในการผลิตสูงประกอบกับเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนนี้เป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกายจึงมีการวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิต DME อย่างต่อเนื่องเพื่อลดต้นทุนและระยะเวลาการผลิตให้น้อยลง

#### 2.1.2.2 กระบวนการผลิต DME แบบทางตรง

การผลิต DME วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นมาใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็น DME ได้โดยตรง



รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) [6]

สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่แตกต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำจะส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ



ส่วนการสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น DME และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



### 2.1.3 การนำโดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [4]

#### 2.1.3.1 เชื้อเพลิงสำหรับกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้เวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทนแต่เกิดปัญหาคือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีเถ้าที่เกิดจากการเผาถ่านหินด้วย ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นโดเมทิลอีเทอร์ต่อไป ซึ่งจากการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย

นอกจากค่าใช้จ่ายในการผลิตโดเมทิลอีเทอร์จะต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวแล้วการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ซึ่งเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้งสองชนิดคือ ถ่านหิน น้ำมัน แก๊สปิโตรเลียมเหลว และโดเมทิลอีเทอร์

ในปัจจุบันมีโรงผลิตโดเมทิลอีเทอร์ เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการค้า โดยใช้กระบวนการการขจัดน้ำของเมทานอลหลายแห่ง ตัวอย่างเช่น Mitsubishi chemical (MCC) Mitsubishi gas chemical (MGC) Toyo engineering chemical (TEC) เป็นต้น

#### 2.1.3.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยค่าซีเทนของโดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนประมาณ 40-55 ดังนั้นถ้าหากใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซลนอกจากนี้โดเมทิลอีเทอร์ยังไม่มีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบ จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน

การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์และฝุ่น ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวได้มีการศึกษาและใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่นพบว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ขณะเผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
2. การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน
3. ลดร้อยละการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ร้อยละ 20-30
4. ลดระยะเวลาในการเผาไหม้และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์มากขึ้น

เครื่องยนต์ที่ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ซูซู มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

### 2.1.3.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านหินและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะที่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยพบว่าไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวและสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายกว่า เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดสูงกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวคือ  $-25$  องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดคือ  $-42$  องศาเซลเซียสทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่ายและด้วยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันจึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถใช้โรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

### 2.1.3.4 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ทำงานโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้เลยโดยไม่มีการสันดาป จึงมีประสิทธิภาพมากในการลดโอเอเซีย หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน แล้วให้กำเนิดไฟฟ้าและความร้อน

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอลและแก๊สโซลีน แต่ มีเทน เอทานอลและแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ร้อยละการแปลงผันเป็นไฮโดรเจนสูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเมทานอล

#### 2.1.4 การเผาไหม้ของ DME [5]

ในกระบวนการเผาไหม้ ออกซิเจนในอากาศจะเป็นตัวทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิง ส่วนประกอบอื่นๆ ในอากาศ เช่น อาร์กอน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนจะไม่เข้าร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณปฏิกิริยาการเผาไหม้ DME กับอากาศ จึงจะนิยามไนโตรเจนในบรรยากาศ (atmospheric nitrogen) หรือไนโตรเจนที่ปรากฏขึ้น (apparent nitrogen) ซึ่งจะประกอบด้วยไนโตรเจนและแก๊สอื่นๆ ในอากาศที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยาเผาไหม้ ดังนั้นในการคำนวณจะพบว่าในปริมาณอากาศประกอบด้วยแก๊ส 2 ส่วนคือ ส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยา คือ ออกซิเจน และส่วนที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยา คือ ไนโตรเจนบรรยากาศ โดยอัตราส่วนของแก๊สชนิดต่างๆ ที่ผสมในอากาศแห้งได้ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าของดีเซล (มีค่าประมาณ 0.0690-0.0697) และแก๊สโซลีน (มีค่าประมาณ 0.0685) จะเห็นได้ว่า ไม่ต้องใช้ส่วนผสมมากกว่าสำหรับการผสมที่ส่วนผสมพอดี (Stoichiometric Mixture) หรือกล่าวอีกทางหนึ่งได้ว่า ในปริมาณเชื้อเพลิงเดียวกัน DME สามารถเผาไหม้ได้ดีในที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่า นี่เป็นเหตุผลแรกที่สนับสนุนว่าทำไม DME จึงเป็นเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับค่าส่วนผสมที่จะทำให้ DME ติดไฟได้อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.0555 ไปจนถึง 0.294

จากการศึกษาต่อไปพบว่า นอกจากจะสามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์โดยให้ค่าปริมาณเขม่า คาร์บอนและคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำมากแล้ว การปล่อยมลพิษอื่นๆ ก็น้อยตามไปด้วย เช่น การปล่อยแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) อยู่ในปริมาณที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ดีเซล เนื่องจากอุณหภูมิสุดท้ายของการเผาไหม้มีค่าต่ำกว่า และนอกจากนี้ เนื่องจาก DME ไม่มีการเจือปนของธาตุกำมะถัน (sulfur) ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงไม่มีแก๊สกลุ่มซัลเฟอร์ออกไซด์ถูกปลดปล่อยออกมาจาก กระบวนการเผาไหม้ แก๊สมลพิษที่กล่าวถึงทั้งสองกลุ่มนี้เป็นแก๊สที่เมื่อรวมตัวกับไอน้ำในอากาศแล้วจะได้เป็นไอกรด ซึ่งเป็นต้นเหตุของการเกิดฝนกรดได้ หรือไอของแก๊สมลพิษทั้งสองกลุ่มนี้จะมีผลโดยตรงต่อเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต โดยเฉพาะเนื้อเยื่ออวัยวะบริเวณโพรงจมูกและดวงตา ดังนั้นการลดปริมาณแก๊สทั้งสองชนิดจึงเป็นเรื่องที่มีความสำคัญมาก เชื้อเพลิง DME จึงเป็นตัวเลือกที่ดีตัวหนึ่ง เมื่อพิจารณาถึงประเด็นของการเกิดมลภาวะและความเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต

#### 2.1.5 ข้อดีและข้อเสียของ DME ในการใช้งานเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล [5]

ข้อดีของการใช้ DME แทนน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล ประกอบไปด้วยการลดลงของไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในไอเสีย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของ DME มีออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) เป็นองค์ประกอบอยู่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนจึงไม่ได้จับยึดกันโดยตรง ดังนั้นการเผาไหม้ของ DME จะไม่เกิดเขม่า (soot) หรือฝุ่นละออง (particulate matters หรือ PM) นอกจากนี้ DME ไม่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงไม่ก่อให้เกิด  $\text{SO}_x$  และไม่มีควันดำ (black smoke) จากการทดสอบกระบวนการเผาไหม้ของ DME พบว่ามีอุณหภูมิต่ำกว่ากระบวนการเผาไหม้ของดีเซล จึงทำให้  $\text{NO}_x$  ลดลง ต่ำกว่าการใช้น้ำมันดีเซล นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้ DME กับ

เครื่องยนต์ดีเซลชนิดฉีดเชื้อเพลิงโดยตรง จะให้เสียงที่เกิดจากการทำงานที่เงียบกว่าการใช้ conventional diesel

ข้อเสียของการใช้ DME แทนน้ำมันดีเซลคือ เนื่องจากค่าความร้อนของ DME มีค่าต่ำกว่าของเชื้อเพลิงดีเซล ดังนั้นพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ของ DME ก็จะมีค่าต่ำกว่า ซึ่งส่งผลให้อัตราการสิ้นเปลืองปริมาณเชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้น และความหนืดของ DME ที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ก่อให้เกิดการรั่ว (leakage) ที่ปั๊ม (pumps) และหัวฉีด (fuel injectors) ต้องมีการเติมสารหล่อลื่นเข้าไปผสมกับ DME เพื่อป้องกันการสึกกร่อนและการขัดข้องของปั๊ม (pumps) และหัวฉีด (fuel injectors) มีการนำสารปรุงแต่ง (Additive) มาช่วยเพิ่มการหล่อลื่นให้กับ DME โดยปกติจะใช้สารปรุงแต่ง (Additive) ที่มีการพัฒนามาจาก reformulated diesel

### 2.1.6 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม [6]

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่เป็นสารที่ปลอดภัย ไม่เป็นพิษ และก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งยังมีค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global Warming) ที่น้อยกว่าสารชนิดอื่นๆ ดังแสดงตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน [6]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน		
	20 ปี	30 ปี	500 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.2 พบว่า ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่นๆ โดยในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 ในเวลา 30 ปีเท่ากับ 0.3 และลดลงเหลือเพียง 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่า ไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไดไนโตรเจนออกไซด์ ซึ่งช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดไนโตรเจนออกไซด์เท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็ว ทำให้ไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ เช่น ปรากฏการณ์เรือนกระจก และการทำลายชั้นโอโซน เป็นต้น

## 2.2 เมทานอล [3],[4]

### 2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{CH}_3\text{OH}$  ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการรวมกันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ภายใต้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากแก๊สมีเทนที่มาจากแก๊สธรรมชาติซึ่งนับได้เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวได้ในน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นอ่อนๆ มีฤทธิ์กัดกร่อนรวมถึงฤทธิ์ทำลายประสาท และเป็นอันตรายถึงชีวิตได้ถ้ารับประทานเข้าไปภายในร่างกาย เช่น การดื่มเครื่องดื่มที่มีเมทานอลผสมอยู่ อาจทำให้เป็นอันตรายต่อชีวิต ซึ่งเมทานอลมีจุดเดือดที่ประมาณ 64.6 องศาเซลเซียส มีค่า octane number สูง และเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ในขณะที่เกิดการเผาไหม้ ดังนั้นจึงสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่จะเห็นว่าค่าซีเทนของเมทานอลมีค่าต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 ตามที่แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล [4]

สมบัติ	เมทานอล
สูตรโครงสร้างทางเคมี	$\text{CH}_3\text{OH}$
น้ำหนักโมเลกุล (kg/mol)	32.042
จุดเดือด ( $^{\circ}\text{C}$ )	64.6
จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}\text{C}$ )	-97.7
Relative density	0.79
ความหนาแน่นของเหลว ( $\text{kg}/\text{m}^3$ @20 $^{\circ}\text{C}$ )	791
Heat of formation (MJ/kmol)	-201.3
Explosion limit (%)	5.5-30
Gibbs free energy (MJ/kmol)	-162.62
ค่าซีเทน	5

## 2.2.2 สมบัติทางเคมี [3],[4]

### 2.2.2.1 Combustion of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดการเผาไหม้ได้ โดยเมื่อเกิดการเผาไหม้จะฟอร์มตัวอยู่ในรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แสดงได้ดังสมการ 2.1



### 2.2.2.2 Oxidation of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ โดยการทำให้เป็นกรดโดยโพแทสเซียมไดโครเมต ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), โซเดียมไดโครเมต ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) หรือโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KmnO}_4$ ) โดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของฟอร์มัลดีไฮด์ แสดงได้ดังสมการที่ 2.2



ถ้ามีออกซิไดซิงเอเจนต์เกินพอ ฟอร์มัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์กับออกซิไดซิงเอเจนต์ได้เป็นฟอร์มิกแอซิด และเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำต่อไป ดังแสดงในสมการที่ 2.3



### 2.2.2.3 Catalytic Oxidation of Methanol

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สามารถทำได้โดยการใช้เส้นลวดแพลทินัม ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ เช่น ในเครื่องยนต์ของเครื่องบินจำลอง โดยการใช้แทนหัวเทียนสำหรับการจุดระเบิด เนื่องจากความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาสามารถใช้แทนได้อย่างเพียงพอ

### 2.2.2.4 Dehydrogenation of Methanol

เมทานอลสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์ โดยการทำให้เมทานอลกลายเป็นเฟสไอบนคอปเปอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจน 2 อะตอมจะถูกกำจัด (eliminate) กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า Dehydrogenation ดังสมการ 2.5



### 2.2.2.5 Dehydration of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่าย โดยการแทนที่ด้วยกรดซัลฟิวริก (sulphuric acid) ในปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลซัลเฟต (dimethylsulphate) แสดงได้ดังสมการที่ 2.6



### 2.2.2.6 Esterification of Methanol

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์เกิดเป็นสารที่อยู่ในรูปของเอสเทอร์ ดังสมการ 2.7



### 2.2.2.7 Substitute of Methanol with Phosphorus Pentachloride

เมทานอลทำปฏิกิริยากับโซเดียมที่อุณหภูมิห้องได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในสมการ 2.8 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานี้คล้ายกับการเกิดปฏิกิริยาของโซเดียมกับเมทานอล



### 2.2.2.8 Substitute of Methanol with Phosphorus Pentachloride

เมทานอลทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ เกิดเป็นกรดไฮโดรคลอริก เมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน) และฟอสฟอริวคลอไรด์ ดังสมการ 2.9



### 2.2.2.9 Substitute of Methanol with Hydrogen Chloride

เมทานอลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ เกิดเป็นเมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน) และน้ำ โดยใช้ Dehydrating agent (เช่น ซิงค์คลอไรด์) ดังสมการ 2.10



## 2.3 การสังเคราะห์ DME [3],[4]

การสังเคราะห์DMEสามารถดำเนินโดยมีสารตั้งต้นมาจากแก๊สสังเคราะห์คือ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะได้มาจากถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และสารชีวมวล เป็นต้น ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในพวก Gas turbine ใช้แทนน้ำมันดีเซล ใช้แทน LPG และนอกจากนี้ยังสามารถใช้ แทน gasoline ได้ เนื่องจากมีค่า octane number สูง โดยที่ค่า octane number นี้เป็นตัวบอกถึงความสามารถในการต้านทานการพังของเครื่องยนต์

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตDME สามารถนำมาได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel processing ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ อาจเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้น ของเหลว และแก๊ส โดยมีจุดประสงค์หลักคือ เพื่อนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเชื้อเพลิงและการใช้ในพลังงานต่างๆ

### 2.3.1 การสังเคราะห์DMEจากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์DME จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยา ได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมการการเกิดปฏิกิริยาและค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์DME[7]

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา	ค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา (kcal/mol- DME)
$3\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	- 58.8 (2.11)
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 49.0 (2.12)
$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	- 43.4 (2.13)
$2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 5.6 (2.14)
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	- 9.8 (2.15)

(2.11), (2.12) การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ( $\text{H}_2$  ,  $\text{CO}$ )

(2.13) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

(2.14) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเมทานอล

(2.15) Water gas shift reaction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยา(2.11)และ(2.12)เป็นปฏิกิริยาแสดงการสังเคราะห์DMEจากแก๊สสังเคราะห์ โดยปฏิกิริยา(2.11)และ(2.12) เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์DMEจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ส่วนปฏิกิริยาที่(2.12) อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 2 แต่ในทางปฏิบัติจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาที่ (2.13), (2.14)และ(2.15) เกิดขึ้นในขณะเดียวกันด้วย ปฏิกิริยา(2.13)ซึ่งมีสารตั้งต้นคือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล2โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละโมเลกุลดังปฏิกิริยา(2.14) น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา(2.14)จะถูกเปลี่ยนให้เป็นไฮโดรเจนดังแสดงในปฏิกิริยา(2.15) แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา(2.13)ซึ่งมีความสำคัญทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ และจะเห็นว่าเมื่อรวมปฏิกิริยา(2.13), (2.14)และ(2.15)เข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยา(2.11)นั่นเอง ถ้าหากปฏิกิริยา(2.15)หรือshift reactionเกิดช้า ปฏิกิริยา(2.13)และ (2.14)สามารถรวมกันเป็นปฏิกิริยา(2.12)ได้ ดังนั้นในการสังเคราะห์DME จึงสามารถผลิตได้จากทั้งปฏิกิริยา(2.11)และ(2.12) ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าไปนั่นเอง

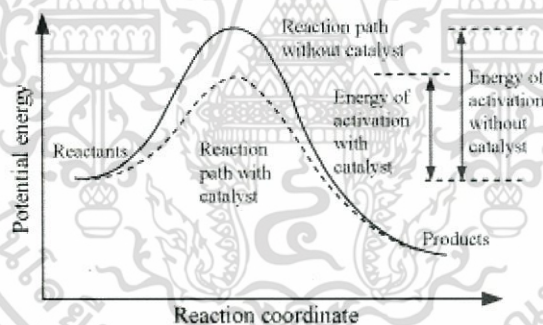
การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินโดยให้ถ่านหินนั้นแห้งก่อนแล้วทำการบดเป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นทำการขนส่งโดยใช้ Carrier gas คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วจึงป้อนเข้าสู่ส่วนของการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนถ่านหินเป็นแก๊สที่อุณหภูมิสูง โดยการใช้แก๊สออกซิเจนและไอน้ำซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน หรือที่เรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas) และกากแร่ที่เป็นของเหลวนอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ไอน้ำที่มีความดันสูงซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์คือ สามารถใช้เป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จากนั้นจะทำให้แก๊สสังเคราะห์เย็นตัวลงแล้วป้อนเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอย (Slurry phase Reactor) แล้วจึงทำการกลั่นแยกของผสม เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ สำหรับเมทานอลจะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง

จากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอย เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดการคายความร้อนสูงมาก ดังนั้นจึงต้องควบคุมอุณหภูมิที่เกิดขึ้นมากกว่าการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล ถ้าหากใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งจะทำให้ไม่สามารถควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้นได้นอกจากนี้ยังทำให้เกิด Hot spot บนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา [3],[4],[8],[9]

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คตะ (Aata) หมายถึง เล็กลง (Down) และไลซีน (Lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (Split or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” นั้น จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหรือแยกให้มีขนาดเล็กลงของแรงหรือพลังงานบนโมเลกุลตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งปฏิกิริยาเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจจะเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (Transition-state-Theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจนทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

#### 2.4.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalytic reaction)

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยเฉพาะปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์ หากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอทำให้ลดเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalytic reaction) ซึ่งโดยทั่วไปมีลักษณะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักจะผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในสถานะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์อาจทำได้โดยการกลั่น สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สนั้นสารตั้งต้นจะผ่านเข้าไปทางปลายด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในเบด (bed) เกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวซึ่งอาจเป็นการจับตัวกันของสารตั้งต้นบนพื้นผิว หรือมีการเปลี่ยนโครงสร้างแล้วได้ผลิตภัณฑ์หลุดออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านออกทางด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์

##### 2.4.1.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [3],[4]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว (active component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (support) หรือตัวพา (carrier) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสาร ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยา อาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว รวมถึงโลหะฟอสเฟตที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ ตัวอย่างสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่าตัวสนับสนุนหรือโปรโมเตอร์ (promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ไปในปริมาณน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.4.1.2 สารว่องไว [3],[4]

สารว่องไวแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะและกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 1) โลหะ [3],[4]

มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น นิกเกิล แพลลาเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว บนโลหะเหล่านี้ได้และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลลาเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่ ทรานซิชันเท่านั้น ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลลาเดียม ออสเมียม เอร์เบียม แพลทินัม ทอง และเงิน ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุดแต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก

#### 2) โลหะออกไซด์ [3],[4]

โลหะออกไซด์แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนโมลิบดีนัม และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกจากโครงสร้างผลึกได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออก ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์ โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันจะไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออก

#### 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด [3],[4]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดมักประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา สารประกอบซีโอไลต์ชนิดต่างๆ รวมถึงสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้คือ สารประกอบโลหะฟอสเฟต เพื่อเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการในภาวะกรดอย่างเช่น ปฏิกิริยาขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรดมักเตรียมได้จากการจับไอออนของธาตุเฮโลเจน ไวโนโครงสร้างอะลูมินา ชนิดของกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือแบบบรอนสเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับและเปลี่ยนไอออน เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต Methyl tert-butyl ether (MTBE) ในอดีต หรือ  $H_3PO_4$  บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ  $SiO_2-Al_2O_3$  และซีโอไลท์ในรูปของกรดเพื่อเร่งปฏิกิริยาแตกโมเลกุล

#### 4) โลหะและกรด [3],[4]

โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ 2 อย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรดทั้งสอง องค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแต่อาจเร่งในขั้นตอนที่แตกต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน และแพลลาเดียมบนซีโอไลท์ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

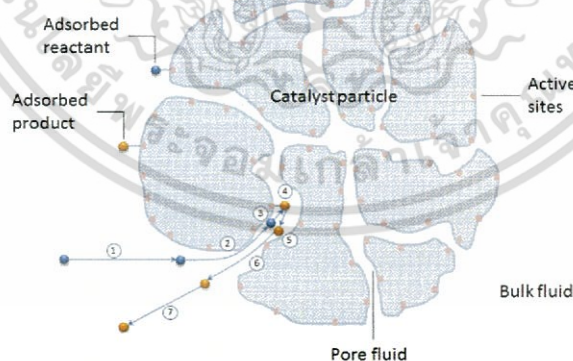
#### 2.4.1.3 ตัวรองรับหรือตัวพา [3],[4]

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหลายวัฏภาค โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา อลูมินา ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลท์และไทเทเนียม เป็นต้น

#### 2.4.1.4 ขั้นตอนของปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [3],[4]

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน

ดังรูปที่ 2.5



#### รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง [4]

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (external diffusion of reaction)
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (internal pore diffusion of reaction)
3. การดูดซับ (adsorption of reaction)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction)
5. การคายซับ (desorption of product)
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (internal pore diffusion of product)
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (external diffusion of product)

#### 2.4.1.5 การดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) [3],[4]

สำหรับขั้นตอนการดูดซับและการคายซับ เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (absorbent) กับตัวถูกดูดซับ (adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (active site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไป เช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์กล่าวคือ มีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมา ซึ่งจะเหมือนกับปฏิกิริยาการแตกตัว (dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

การก่อกัมมันต์ (activation) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีความหมายหลายอย่าง อาจหมายถึงการทำให้โมเลกุลต่างๆ ที่จับอยู่บนผิวหน้าหลุดออกไป เช่น การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากผิวหน้าของอลูมินา หรืออาจหมายรวมถึงการเตรียมตำแหน่งกัมมันต์โดยปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยารีดักชันเพื่อเปลี่ยนอนุภาคของโลหะออกไซด์เป็นโลหะก่อนการทำปฏิกิริยา การดูดซับของแก๊สเฉื่อยหรือแก๊สที่ไวต่อปฏิกิริยาขึ้นกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุการดูดซับแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) หรือฟิสิกซอพชั่น (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) หรือ เคมิซอพชั่น (chemisorption)

##### 1) การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) [3],[4]

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้าของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ คือ แรงแวนเดอวาลส์ (Van der waals) มีค่าความร้อนของการดูดซับน้อยกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) และไม่มี การแตกของพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางผ่านมาผิวหน้าของตัวดูดซับ แต่ในกรณีที่ตัวถูกดูดซับมีความพรุนสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลง เนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ ปริมาณของการดูดซับแบบนี้เป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือ ขึ้นอยู่กับจุดเดือดของแก๊สแต่ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของพื้นผิวและชนิดของแก๊ส หลังการดูดซับแก๊สบนผิวหน้าไม่เป็นชั้นเดียว (multi-layer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2) การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) [3],[4]

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่าง ตัวดูดซับ กับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการดูดซับมีค่าประมาณ 60-85 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจง กล่าวคือขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สและพื้นที่ผิวหน้าตัวดูดซับ หลังการดูดซับแก๊สที่ผิวหน้าจะเป็นชั้นเดียว (mono-layer) การที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องใช้เวลานานโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นกับชนิดของระบบ ปริมาณไอของสารที่ถูกดูดซับจะมีค่ามากกว่าอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารนั้นมาก ปริมาณการดูดซับจะคงที่ในช่วงอุณหภูมิต่ำซึ่งผิวหน้าของตัวดูดซับเกิดการอิ่มตัว

### 2.4.2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [3],[4],[8]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามเวลา จึงจะต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 ทิศทาง คือ สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจนเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงสภาพของเฟส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

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

สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัตินั้นว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน

ชนิดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

#### 1) การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

แม้ว่าเม็ดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น

## 2) การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิง (Poisoning)

พอยซันนิงเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารพอยซันบนพื้นที่ กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorptions) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป และไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซันจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้นสารพอยซันจึงหมายถึงสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

## 3) การเสื่อมสภาพจากการเกิดถ่านโค้ก (Coking)

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นที่กัมมันต์แบบกายภาพ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือ การเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20% บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา การสะสมของกลุ่มคาร์บอนบนโลหะออกไซด์คล้ายกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์เช่นแบบควบแน่น ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและทิศทางเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นถ่านโค้กได้ง่าย

## 4) การเสื่อมสภาพจากการซินเทอริง (Sintering)

ซินเทอริงเป็นการลดลงของพื้นที่ผิวกัมมันต์ โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อนและทางกายภาพสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับซึ่งเป็น การเคลื่อนมารวมกันทำให้เป็นผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพ คือ การกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สภาวะดำเนินการ สารปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ เป็นต้น

## 5) การเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงในสภาวะของแข็ง (Solid state transformation)

เป็นการเสื่อมสภาพที่เป็นผลต่อเนื่องและรุนแรงขึ้นจากกระบวนการซินเทอริงที่อุณหภูมิสูงมากขึ้น คือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกระตุ้นกับตัวรองรับ การรวมตัวกันย่อมทำให้พื้นที่ผิวกัมมันต์มีค่าน้อยลง

### 2.4.3 เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา [9]

2.4.3.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency) ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยตรงจากค่าความถี่ผืนเวียน (Turnover frequency) ซึ่งแสดงโดยค่าคงที่ปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งกัมมันต์ หรือ เลขผืนเวียน (Turnover number) ซึ่งหมายถึงจำนวนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**2.4.3.2 วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle)** วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาครบรอบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา และสามารถหาอัตราการของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา ในการหากลไกปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หาจากสมมูลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ส่วนการหากลไกปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวมหาจากไอโซเทอร์มของการดูดซับบนโลหะ

**2.4.3.3 การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (Energetics)** ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้โดยเปลี่ยนแปลงวิถีของปฏิกิริยา โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ต่ำกว่าเดิมแต่ไม่ต่ำกว่าค่าของสารผลิตภัณฑ์ถ้ามีค่าต่ำกว่าแสดงว่าเกิดพอยชันนิง จะทำให้วัฏจักรของปฏิกิริยาถูกทำลาย และเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

**2.4.3.4 กัมมันตภาพ (Activity)** คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล เป็นการวัดเชิงปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มากเพียงใดในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ การหาละเอียดของกัมมันตภาพแบบที่ง่ายที่สุดหาได้ ดังสมการนี้

$$\%Activity = \frac{(\text{Input reactant} - \text{Output reactant})}{\text{Input reactant}} \times 100$$

**2.4.3.5 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity)** คือ ความสามารถในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการโดยเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reactions) น้อยที่สุด การหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาหาจากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction) หารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด (All reactions)

$$\%Selectivity = \frac{(\text{Desired reaction})}{\text{All reactions}} \times 100$$

**2.4.3.6 อายุการใช้งาน (Life time)** ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคำนึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเปลี่ยนไปเป็นอยู่ในรูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก คือ เปลี่ยนเป็นสารกัมมันต์ (Inactive) หรือ เสื่อมสภาพ (Deactivated)

**2.4.3.7 การทำให้คืนสภาพ (Regeneration)** การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้ว หลังจากการใช้งานมาทำให้อยู่ในสภาพที่ว่องไวและการทำงานได้ดังเดิม

**2.4.3.8 ตัวยับยั้ง (Inhibitor)** คือ สารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดช้าลง และทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เรียกว่า เกิดพอยชัน (Poison)

## 2.5 ซีโอไลต์ [9],[10],[11]

### 2.5.1 ความเป็นมาของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ เป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต ซีโอไลต์หมายถึงหินที่เดือดได้ เป็นชื่อที่ตั้งขึ้น โดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดน หลังจากพบว่าถ้าได้รับความร้อนจะเกิดฟองอากาศพุ่งขึ้นมาคล้ายกับว่าแร่เดือดได้ ในปีค.ศ. 1845เวย์ (Way) ได้ศึกษาพบว่ามิดินบางชนิดสามารถดูดจับแอมโมเนียมได้ซึ่งเบรค (Brack) ได้อธิบายว่าเป็นเพราะมีองค์ประกอบของซิลิเกตที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างดิน จึงทำให้สามารถดูดจับเกลือแอมโมเนียมได้ นับได้ว่าเป็นการทดลองครั้งแรกในการทดสอบสมบัติของการแลกเปลี่ยนไอออน

ต่อมาในปี ค.ศ. 1925 ไวน์เกล และสไตน์โฮฟ (Weigal and Steinhoff) ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับสมบัติในการเลือกจับโมเลกุลของสารอินทรีย์ของซีโอไลต์ ชนิดซาบาไซต์ (Chabazite) ในช่วงสองทศวรรษหลังต่อมา ค.ศ. 1940-1960 บาร์เรอร์ (Barrer) ได้ทำการศึกษาชนิดของซีโอไลต์และศึกษาสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งเบรค ก็ได้ยืนยันผลการสังเคราะห์อะแนลซิม (Analcime) ของบาร์เรอร์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction) ในช่วงแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำได้ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่ต่ำลงมา

ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เป็นต้นมาพบว่ามีซีโอไลต์ในรูปที่ปรากฏในธรรมชาติและในรูปใหม่มากมาย สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการเลือกจับหรือดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด โดยเฉพาะที่สังเคราะห์ขึ้นมายังมีสมบัติในการเลือกเฉพาะ (Selectivity) สูง

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นผลึกมีรูพรุนแบบสามมิติ ประกอบด้วยรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต ( $\text{SiO}_4$ ) และอะลูมิเนต ( $\text{AlO}_4$ ) เกิดการจัดเรียงตัว โดยการเชื่อมต่อผ่านอะตอมออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้ในสภาวะที่ก่อให้เกิดการตกผลึกซึ่งมีน้ำ ความร้อน และความดัน เรียกว่า การตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal crystallization) เป็นการเกิดเจลที่ประกอบด้วยซิลิกา อะลูมินา สารกำหนดโครงสร้าง (Template) และน้ำ ซึ่งซิลิที่ต่างชนิดกันก็จะส่งผลให้ได้ซีโอไลต์แตกต่างกัน แม้จะเกิดจากสารที่มีส่วนผสมเดียวกัน

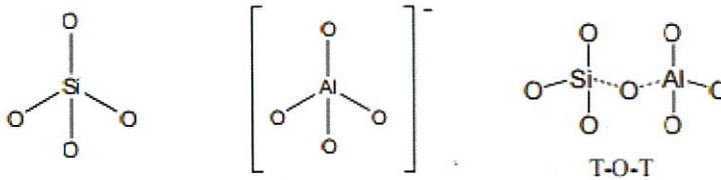
### 2.5.2 องค์ประกอบ ขนาดรูพรุน โครงสร้างรูพรุน และตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์

#### 2.5.2.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์ (zeolite compositions)

สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์ คือ  $M_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$  เมื่อ n คือประจุของไอออนบวก M  $x+y$ คือจำนวนหน่วยเตตระฮีดรอลต่อ หน่วยเซลล์  $y/x$  คืออัตราส่วน Si/Al แปรผันได้จาก 1 ถึงประกอบด้วยโครงสร้างหน่วยปฐมภูมิเตตระฮีดรอล (tetrahedral structure) ของ  $\text{TO}_4$  เมื่อ  $\text{TO}_4$  แทน  $\text{SiO}_4$  และ/หรือ  $\text{AlO}_4^-$  เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจน เขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย  $\text{TO}_4$  หลายหน่วย จัดเรียงตัวกันซ้ำๆ จะก่อตัวเป็นผลึกพอลิเมอร์ (polymeric crystalline) ดังแสดงในรูปที่ 1 กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก  $\text{TO}_4$  ก่อตัวเป็นหน่วยย่อย (subunit) และขยาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างใหญ่ขึ้น เป็นแลตทิซ (lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็กที่สุด หรือเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) ได้เป็นผลึกที่สมบูรณ์ ที่มีโครงสร้างเป็นสองมิติหรือสามมิติ



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ  $TO_4$  ( $SiO_4$  และ  $AlO_4$ ) และ T-O-T [8]

### 2.5.2.2 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์

1. รูพรุนขนาดเล็ก (Microporous) มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 5 อังสตรอม ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 8 อะตอม เช่น ซีโอไลต์เอ (Zeolite A)
2. รูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) มีรูพรุนขนาด 5-6 อังสตรอม ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 10 อะตอม เช่น ซีโอไลต์ ZSM-5
3. รูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous) มีรูพรุนขนาด 7-8 อังสตรอม ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 12 อะตอม เช่น ซีโอไลต์ฟูจาไซต์ (Zeolite Faujasite)

### 2.5.2.3 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (pore structure)

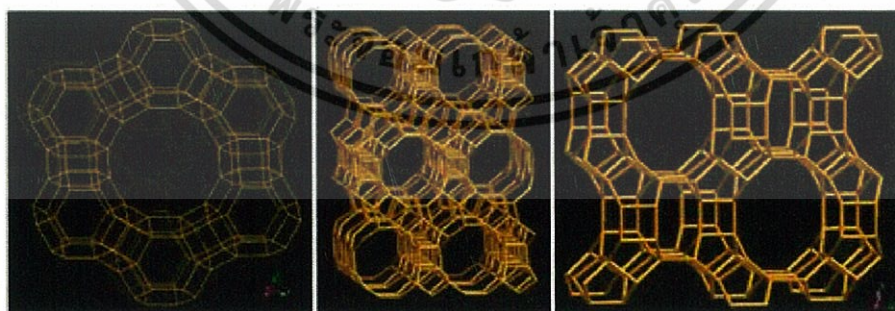
การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับ หรือการเร่งปฏิกิริยาต้องอาศัยหลักการแพร่ของโมเลกุลสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ซึ่งขนาดรูพรุนของ ซีโอไลต์จะหาได้จากการพิจารณา โพรงเปิด (aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้าง เทตระฮีดรอล  $TO_4$  โดยขนาดโพรงเปิดที่เล็กที่สุดที่สารสามารถแพร่ผ่านได้ ต้องประกอบด้วย T 8 หน่วย (8T) หรือเรียกว่า 8-membered ring (8MR) โดยโครงสร้าง ซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุน ได้เป็น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน [10]

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

นอกจากนี้ ยังพบซีโอไลต์บางชนิดที่มีรูพรุนขนาดใหญ่พิเศษ (ultralarge pore zeolites) ตัวอย่างเช่น Cloverite (20MR) ขนาดโพรงเปิด 0.60 × 1.32 นาโนเมตร VPI-5 (18MR) ขนาดโพรงเปิด 1.27 นาโนเมตร AIPO4-8 (14MR) ขนาดโพรงเปิด 0.79 × 0.87 นาโนเมตร นอกจากนี้ความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลผ่านรูพรุนของซีโอไลต์จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนแล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิด้วย โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของโมเลกุลที่แพร่ผ่านและเปิดปากโพรงของซีโอไลต์ให้ช่วยต่อการแพร่

การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งกำหนดโดย Commission of the International Zeolite Association (IZA) (<http://www.iza-online.org>) โครงสร้างซีโอไลต์ ให้เขียนแทนด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษ 3 ตัว เช่น โครงสร้าง Faujasite เขียนแทนด้วย FAU ได้แก่ ซีโอไลต์ X และ Y โครงสร้าง Beta เขียนแทนด้วย BEA โครงสร้าง Mordenite เขียนแทนด้วย MOR เป็นต้น โครงข่ายรูพรุนของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR แสดงดังรูปที่ 2.7



ก.

ข.

ค.

รูปที่ 2.7 โครงข่ายรูพรุน (porous network) ของซีโอไลต์ FAU(ก.) BEA(ข.) และ MOR(ค.) [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.5.2.4 ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์ (active site) [10]

องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการสังเคราะห์และการผ่านกรรมวิธีบำบัด (treatment) หลังการสังเคราะห์รวมถึงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบภายในรูพรุนของ 1.27 นาโนเมตร AlPo<sub>4</sub>-8 (14MR) ขนาดโพรงปิด 0.79 × 0.87 นาโนเมตร นอกจากความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลผ่านรูพรุนของซีโอไลต์จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนแล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิด้วย โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของโมเลกุลที่แพร่ผ่านและเปิดปากโพรงของซีโอไลต์ให้ง่ายต่อการแพร่ การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งกำหนดโดย Commission of the International Zeolite Association (IZA) (<http://www.iza-online.org>) โครงสร้างซีโอไลต์ให้เขียนแทนด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษ 3 ตัว เช่นโครงสร้าง Faujasite เขียนแทนด้วย FAU ได้แก่ ซีโอไลต์ X และ Y โครงสร้าง Beta เขียนแทนด้วย BEA โครงสร้าง Mordenite เขียนแทนด้วย MOR เป็นต้น โครงข่ายรูพรุนของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR ซีโอไลต์ก็สามารถทำได้ ซึ่งเหล่านี้ทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงสมบัติเป็นได้ทั้ง กรด เบสกรด-เบส รีดออกซ์หรือไบฟังก์ชัน (bifunction) ซึ่งส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปรกรดหรือไบฟังก์ชัน

#### 2.5.3 สมบัติของซีโอไลต์ [11]

- 1) มีโครงสร้างผลึกและสามารถกำหนดขนาด ผลึกได้
- 2) สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่าง ทางเรขาคณิตได้
- 3) มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (Shape selectivity)
- 4) มีสมบัติความเป็นกรดที่แรงและสามารถ ปรับค่าความแรงกรดได้
- 5) มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
- 6) โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถปรับปรุงได้ หลังจากการสังเคราะห์

#### 2.5.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์ [11]

ซีโอไลต์มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากมาย โดยได้ถูกไปใช้งานในด้านของการแลกเปลี่ยนไอออนและด้านของการดูดซับ เช่น การนำไปเป็นส่วนผสมของผงซักฟอก เพื่อลดความกระด้างของน้ำ นำไปบำบัดน้ำเสียโดยแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักหรือแอมโมเนียที่มีอยู่ในน้ำ การดูดซับก๊าซที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิต เป็นต้น และนอกจากนี้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซีโอไลต์ยังมีประโยชน์ในด้านการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## ประโยชน์ของซีโอล์ต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.4.1 การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)

ใช้ในการแตกพันธะของโมเลกุลของน้ำมันดิบที่มีสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนที่ยาว ให้แตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เบากว่า (C1-C6) และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

### 2.5.4.2 การแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (Hydrocracking)

เป็นการแลกเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก โดยการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนโดยใช้ไฮโดรเจนช่วย

### 2.5.4.3 รีฟอร์มมิง (Reforming)

ทำการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทอะลิฟาติกเป็นอะโรมาติก

### 2.5.4.4 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ C5 และ C6 (C5/C6 isomerization)

เป็นการเปลี่ยนเฮกเซนและเพนเทนที่มีค่าออกเทนต่ำให้เป็นไอโซเพนเทนและไดเมทิลบิวเทนซึ่งมีค่าออกเทนสูงกว่า

### 2.5.3.5 กำจัดไขในน้ำมัน (Dewaxing)

### 2.5.3.6 การเติมหมู่อัลคิลในเบนซีน (Benzene alkylation)

เช่น การผลิตเอทิลเบนซีนจากเอทิลีนและเบนซีน หรือการผลิตคิวมินจากเบนซีนและโพรพิลีน เป็นต้น

### 2.5.4.7 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีน (Xylene isomerization)

เป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ o-Xylene ให้เป็น p-Xylene ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น ในการเตรียมกรด terephthalic เพื่อผลิตพอลิเอสเตอร์

## 2.6 เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา [12],[13]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์มีอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนในการเตรียมและข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันไป

### 2.6.1 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation) [12]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภท ปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) แบบเปียกและนิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่างๆการตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกมาจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน (Precipitant) ที่เหมาะสมอย่างช้าๆในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อลดขีดความสามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการละลายลงทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้น ซึ่งการตกตะกอนจะประกอบด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) ของโมเลกุลหรือไอออนของสาร แผลงปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่บนพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้อยู่เสมอ และนอกจากนี้การเติบโตของ ตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกันจะทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบ ขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy)

การควบคุมการตกตะกอนนั้นสามารถทำได้ด้วยการควบคุมอัตราการผสมกับอุณหภูมิของ สารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่นๆเช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าความเป็นกรด-ด่าง อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้นจำเป็นจะต้องมีการทิ้ง สารละลายไว้ช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการตกตะกอนสามารถ ให้วัสดุผงที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก

### 2.6.2 เทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) [12]

การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล เป็นวิธีหนึ่งที่มีความนิยมมากเนื่องจากเป็นเทคนิคที่มี ประสิทธิภาพในการเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับ โมเลกุล และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบเช่น วัสดุดูด ซ้ำบ (Absorbent) แผ่นฟิล์มบาง (Thin film) การเคลือบวัสดุ (Coating) และวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) เป็นต้น ซึ่งการเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจลประกอบด้วยขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้

1) เตรียมโซลจากการผสมสารตั้งต้นขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตรชนิด ต่างๆในปริมาณที่เหมาะสมในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคมีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

2) ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือ ปลดปล่อยทิ้งไว้เป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (Electrolyte) ที่เหมาะสมลงไปเพื่อเหนี่ยวนำให้ เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) จะเป็นกลไกที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วย ป้องกันไม่ให้เกิดการแยกออกไปทางด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (Gelation) จะ อาศัยกลไกการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

3) ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัว เจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดแยกไปจากกันในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้ การกำจัดของเหลวออกไปจากตัวเจลภายใต้สภาวะยิ่งยวด (Supercritical state) หรือภาวะวิกฤตมิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิน (Hypercritical state) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัว ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดย่อยเจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

4) การทำแคลไซน์เจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการ ผงที่เตรียมได้ด้วยวิธีโซล-เจลจะมีขนาดอนุภาคที่เล็กละเอียดมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 – 50 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวมาก การเผาผนึกให้เกิดการเกาะตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

### 2.6.3 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [13]

เป็นกระบวนการที่จะนำสารโลหะมากกว่าสองชนิดเข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตทิซภายในโครงสร้างทำให้เกิดสารประกอบใหม่ ซึ่งหลักการจะคล้ายกับการตกตะกอนธรรมดา คือ เตรียมสารละลายโลหะสองชนิดแล้วนำไปผสมกันพร้อมทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เหมาะสมเพื่อให้เกิดตะกอน

การตกตะกอนร่วมแบ่งเป็น 3 แบบคือ แบบแทนที่ในแลตทิซผลึก แบบดูดซับที่ผิว และแบบดูดซับสารอื่นไว้ในผลึก

#### 2.6.3.1 การตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก

เป็นการตกตะกอนร่วมที่เกิดขึ้นโดยตะกอนที่เกิดขึ้นมีสารปนเปื้อนเข้าไปอยู่ในแลตทิซผลึกของตะกอนโดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป การตกตะกอนร่วมแบบนี้ตะกอนและสารปนเปื้อนจะต้องมีสูตรโครงสร้างหรือโครงสร้างของผลึกที่เหมือนกัน ไอออนของสารประกอบชนิดหนึ่งสามารถไปแทนที่ไอออนของสารประกอบอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ในโครงสร้างโดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป เราเรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันว่า ไอโซมอร์ฟัส (Isomorphous) และเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่าภาวะรูปร่างเหมือนกัน (Isomorphism) ในการแก้ไขปัญหการตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก สามารถทำได้โดยแยกไอออนที่เป็นสารปนเปื้อนออกไปก่อนหรือไม่ใช้สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้

#### 2.6.3.2 การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับที่ผิว

การตกตะกอนร่วมแบบนี้ผิวของตะกอนจะมีชั้นดูดซับปฐมภูมิ ที่มีไอออนที่เป็นไอออนร่วมของตะกอนและไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สองหรือชั้นทุติยภูมิ จะเป็นแคตไอออนไอออนซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีสภาพการละลายได้น้อยที่สุดกับไอออนในชั้นดูดซับปฐมภูมิ สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้จะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้

- 1) พื้นที่ผิวของตะกอน สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะมีมากถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมาก และถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวน้อยสารปนเปื้อนจะถูกดูดซับไว้ได้น้อย สำหรับตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนขนาดเล็กต่อจำนวนน้ำหนักของตะกอนเท่ากันดังนั้นตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะดูดซับสารปนเปื้อนไว้ได้น้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็ก

2) ประจุของตะกอน ตะกอนที่มีประจุบวก สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแอนไอออน แต่ตะกอนจะมีประจุลบ สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแคตไอออน ทั้งนี้ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ทำให้สารประกอบที่มีสภาพการละลายต่ำได้

3) ionic strength ของแลตทิซไอออนกับไอออนของสารปนเปื้อน ถ้ามีค่ามากจะทำให้เกิดการปนเปื้อนน้อย แต่ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้เกิดการปนเปื้อนมาก

4) ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่าน้อย ปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่ามาก ปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่ามาก แต่เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับถึงจุดๆหนึ่ง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าคงตัว เพราะไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีก

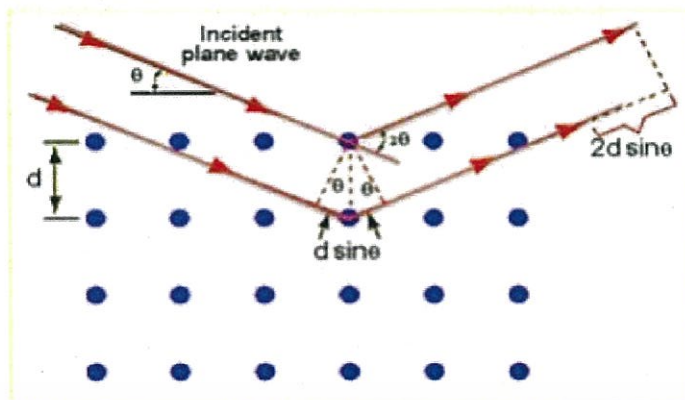
### 2.6.3.3 การตกตะกอนร่วมแบบจับสิ่งอื่นไว้ในผลึก

การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารปนเปื้อนเข้าไปสอดแทรกภายในผลึกของตะกอนในกระบวนการตกตะกอนเนื่องจากข้างในผลึกมีโพรงมาก ผลึกโตเร็วเกินไปหรือตกตะกอนเร็วเกินไป การย่อยตะกอนจะช่วยให้สารปนเปื้อนหลุดออกมาได้บ้าง ส่วนการล้างตะกอนไม่สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกได้แต่การตกตะกอนซ้ำโดยการละลายตะกอนแล้วให้ตกตะกอนใหม่ซ้ำอีกครั้งหนึ่งจะทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

## 2.7 การพิสูจน์เอกลักษณ์

### 2.7.1 X-ray Diffractometer (XRD) [14],[15]

เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ  $2d \sin \theta = n\lambda$  ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยังผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณ หรือ หาดองค์ประกอบตัวอย่าง ที่เป็น Amorphous ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.8 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [15]

### ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการส่งเพื่อทดสอบ

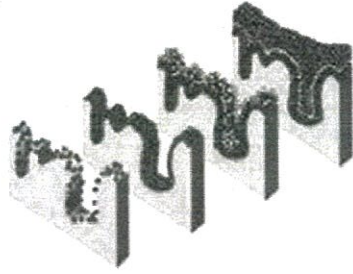
เครื่อง XRD สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็ง หรือตัวอย่างที่เป็น powder ได้ ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบ ส่วนในกรณีตัวอย่างที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 mesh หรือ ประมาณ 40 micron (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง จะอยู่ประมาณ 1-2 กรัมในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อน ต้องมีขนาดกว้างยาว ไม่เกิน 10cm ทั้งนี้ พื้นที่ที่จะทำการทดสอบ จะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 mm เท่านั้น กรณีที่ตัวอย่าง มีปริมาณน้อยมากๆ ก็อาจทำการทดสอบได้ โดยทางห้องปฏิบัติการจะใช้แผ่น Zero Background ในการวางตัวอย่าง เพื่อทำการทดสอบ

### 2.7.2 Surface Area and Porosity Analyzer (BET) [16]

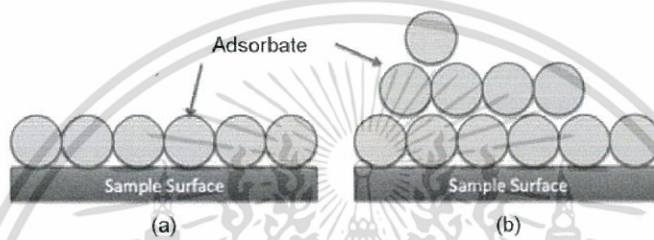
พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธีแต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/Po) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ[16]



รูปที่ 2.10 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ[16]

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

$W$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพันธ์  $P/P_0$

$W_m$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

$P$  = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$P_0$  = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$C$  = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

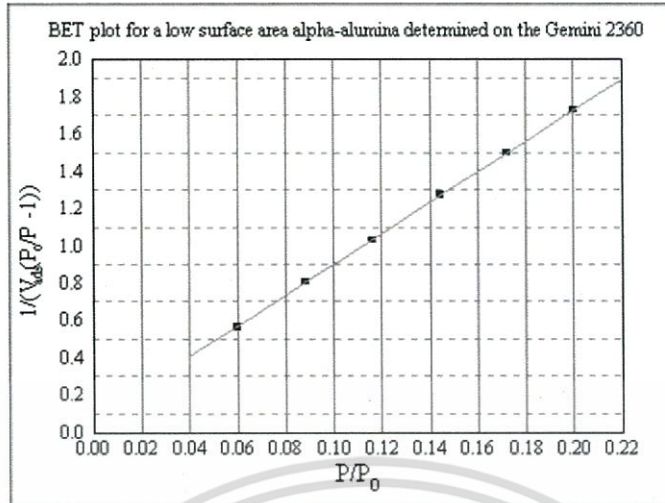
จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\frac{1}{W} \left[ \frac{P_0}{P} - 1 \right]$  กับ  $\frac{P}{P_0}$  จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในภาพที่ 3 มีความชัน (slope,  $s$ ) ดังสมการ

$$S = \frac{C - 1}{W_m C}$$

และจุดตัดแกน  $y$  ( $y$ -intercept,  $i$ ) ดังสมการ

$$i = \frac{1}{W_m C}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $W_m$ ) คำนวณโดยนำ  $s$  และ  $i$  แทนค่าในสมการ[16]

$$W_m = \frac{1}{S + i}$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ

คำนวณโดยนำ  $W_m$  แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

$S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

$N$  = เลขอาโวกราโดร ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

$M$  = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

$A_{cs}$  = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-23}$ ) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า  $S_t$  ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ ( $w$ ) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{W}$$

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

คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$V_p = \frac{W_s}{\rho}$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t}$$

$W_s$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์  $\frac{P}{P_0} \approx 1$

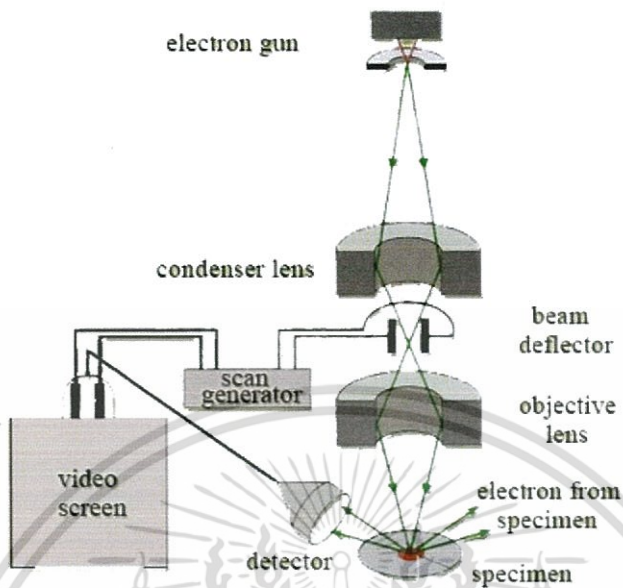
$\rho$  = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์  $\frac{P}{P_0} \approx 1$

$S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

### 2.7.3 Scanning Electron Microscope (SEM) [17]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนหรือที่เรียกกันย่อๆว่า SEM ซึ่งใช้แหล่งภาพจากอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนในกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกน ซึ่งตัวสารจะถูกสแกนในลักษณะสัญญาณด้วยลำแสงอิเล็กตรอน มีประโยชน์ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) หรือโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนจะใช้ดูรายละเอียดของพื้นผิวหรือชิ้นส่วนที่เล็กมากๆบนผิวของวัตถุหรือวัตถุโดยรวมทั้งหมด

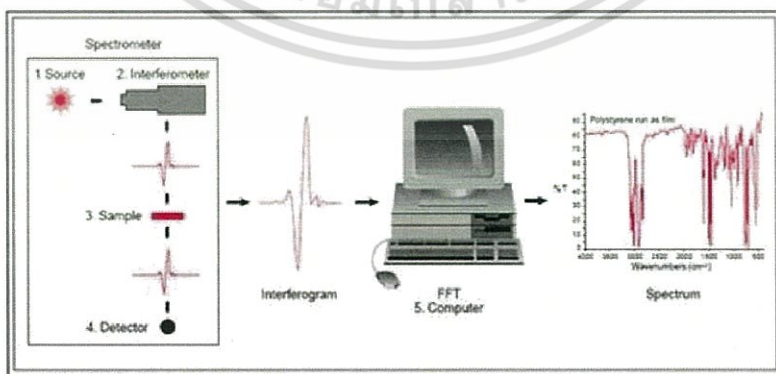
หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตีพิมพ์ได้เลย



รูปที่ 2.12 หลักการทำงานของเครื่อง SEM [17]

2.7.4 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) [18],[19],[20],[21]

Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมี โมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิดโดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Infrared Radiation) ซึ่งการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุล เทคนิค FT-IR นี้มีความไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ



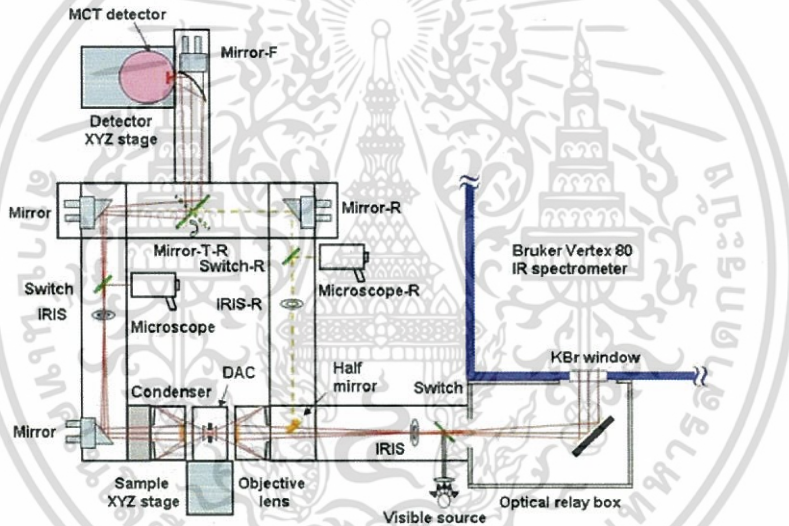
รูปที่ 2.13 ลักษณะการทำงานของเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

[18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.7.4.1 การทำงานของเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR Spectroscopy)

เครื่อง FT-IR Spectroscopy มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ เมื่อรังสีอินฟราเรดที่มีหลายความถี่จากแหล่งคลื่นรังสีอินฟราเรด ผ่านเข้าไปยังอินเทอร์โพโรมิเตอร์ ลำแสงจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่เป็น beamsplitter ลำแสงครึ่งหนึ่งจะผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และกระจกที่เคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วคงที่เมื่อลำแสงสะท้อนกลับมาที่ beamsplitter จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือการแทรกสอดแบบหักล้างของแต่ละความยาวคลื่น เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างไปยังตัววัดสัญญาณ ที่อ่านได้ทุกความถี่พร้อมกันกับช่วงสแกนของกระจก โดยที่อัตราการสแกนสัญญาณและความเร็วของกระจกที่เคลื่อนที่ได้จะถูกควบคุมให้มีความถูกต้องและคงที่เรียกสัญญาณอ้างอิงจากตัววัดสัญญาณที่เกิดจากหลอด He - Ne Laser ว่า Internal Reference Laser สัญญาณที่ตัววัดสัญญาณ อ่านได้จะอยู่ในรูปอินเทอร์โพแกรมถูกเก็บไว้



รูปที่ 2.14 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FT-IR Spectroscopy [20]

#### 2.7.4.2 การเตรียมสารตัวอย่าง

กรณีสารตัวอย่างเป็นของแข็ง

1) ใช้วิธีอัดและรีดเป็นแผ่นบางๆ ด้วยโลหะบนแผ่นโลหะเรียบหรือแผ่นพลาสติกหรือบนแผ่นโลหะที่ฉาบด้วยพอลิเมอร์ที่ทนความร้อน เทคนิคนี้เหมาะที่จะใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นพลาสติก

2) เทคนิคมัลล์ (Mull Technique) เป็นวิธีการเตรียมสารโดยการบดสารในมินเนอรัล ออยล์ (Mineral oil) หรือ นูจอล (Nujol) เตรียมได้โดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 2-3 มิลลิกรัมบดในโกรง์จากนั้นหยดนูจอลลงไป 1-2 หยดแล้วบดต่อจนเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารตัวอย่างที่บดได้ใส่ลงในโซเดียมคลอไรด์วินโดว์ แล้วนำอีกแผ่นมาประกบโดยที่นูจอลจะไม่รบกวนสเปกตรัมที่ได้ เทคนิคนี้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรียกว่าสปลิทมัล (Split mull Technique) การเตรียมสารที่เป็นของแข็งมักมีปัญหาเกี่ยวกับการกระเจิงแสง จึงแก้ปัญหาได้โดยการบดสารตัวอย่างให้เป็นผงละเอียดและให้แขวนลอยในของเหลวที่มีดัชนีหักเหใกล้เคียงกับของแข็งเพื่อลดการกระเจิงแสง

3) วิธีการอัดเม็ด (KBr Pallet Method) วิธีนี้ให้ของแข็งแขวนลอยในเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ เตรียมโดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 2.0 มิลลิกรัมผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ในโกร่ง บดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน ตามปกติเทคนิคนี้ควรให้สารตัวอย่างเข้มข้นประมาณ 0.1-2.0 เปอร์เซ็นต์แล้วนำไปอัดด้วยความดันสูงด้วยเครื่องไฮดรอลิก จะได้สารเป็นแผ่นใสโปร่งแสง

4) เทคนิคฟิล์ม (Film Technique) ทำได้โดยตัดวางตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆโดยใช้เครื่องตัดหรือหลอมสารตัวอย่างแล้วทิ้งให้แห้งจนได้เป็นแผ่นฟิล์ม

5) วิธีเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นสารละลาย ใช้สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยให้สารตัวอย่างละลายในตัวทำละลายที่ระเหยได้ง่าย แล้วนำสารละลายนั้นเทลงบนแผ่นกระจกหรือแผ่นพลาสติก ทิ้งให้ตัวทำละลายระเหยออกไปจนได้เป็นแผ่นฟิล์มแล้วใช้มีดตัดแผ่นฟิล์ม

#### กรณีสารตัวอย่างเป็นของเหลว

ตัวอย่างที่เป็นของเหลววิเคราะห์ได้ในสภาพของเหลวที่บริสุทธิ์โดยเตรียมใส่เซลล์ที่มีความหนาพอประมาณ ถ้าใช้ตัวทำละลายต้องเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเพื่อป้องกันไม่ให้ตัวทำละลายดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

#### กรณีสารตัวอย่างเป็นแก๊ส

ตัวอย่างที่เป็นแก๊สใส่ในเซลล์บรรจุแก๊สที่เป็นหลอดแก้วคล้ายท่อมีหน้าต่างทำด้วยโซเดียมคลอไรด์โพแทสเซียมโบรไมด์ หรือ แคลเซียมฟลูออไรด์

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.8.1 C. Baltès และคณะ (2551) [22] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ซึ่งคอกซ์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้สภาวะในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดจะถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิง โดยใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกตะกอนภายใต้สภาวะที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 6-8 อุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอน 70 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเท่ากับ 250-300 องศาเซลเซียส

ศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่แตกต่างกัน ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค BET พบว่า สภาวะที่ใช้ในการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ pH เท่ากับ 6-8 อุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอน 70 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเท่ากับ 250-300 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวและประสิทธิภาพสูงสุด นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนั้น เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะพบโครงสร้างของคอปเปอร์ซิงค์ไฮดรอกซีคาร์บอเนตเหลืออยู่หลังจากการเผา ซึ่งมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น

**2.8.2 J.-L. Li และ T. Inui (2539) [23]** ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม มีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ และ pH ที่แตกต่างกัน จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Infrared Spectroscopy และ XRD พบว่า เมื่อทำการตกตะกอนที่ pH เท่ากับ 7 และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะพบ malachite-like phase ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยจะให้ Selectivity เท่ากับ 99.4% และ BET Surface Area เท่ากับ  $65.9 \text{ m}^2/\text{g}$

**2.8.3 A. García-Trenco และคณะ (2555) [24]** ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl/HZSM-5 ด้วยวิธีที่แตกต่างกันสามวิธีคือ grinding method, slurry method และ physical mixing method เพื่อตรวจสอบผลของอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วนที่มีต่อกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา XRD เพื่อศึกษาลักษณะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา BET เพื่อศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา FT-IR เพื่อศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและ H<sub>2</sub>-TPR เพื่อศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย grinding method และ slurry method จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ไอออนและโปรตอนของ HZSM-5 ทำให้ความเป็นกรดของ HZSM-5 ลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลต่ำลง ทำให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ลดลงด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จาก physical mixing method

**2.8.4 Ki-Won Jun และคณะ (2541) [25]** ศึกษาผลของโซเดียมที่เหลืออยู่หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า โซเดียมไนเตรดที่หลงเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการนำไปเผา จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากโซเดียมไนเตรดจะไปยับยั้งการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ และยังส่งผลให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ลดลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลงด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าหากมีโซเดียมเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดักชัน จะทำให้กระบวนการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดได้ยากขึ้นด้วย

**2.8.5 Mengdie Cai (2558) [26]** ศึกษาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ และนำไปสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลนั้นมีบทบาทสำคัญต่ออัตราการการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์

ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ TOS (Time on stream) เพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพลดลง เนื่องจากเกิดการหลอมรวมกัน (Sintering) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ และเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างคอปเปอร์ไอออนกับโปรตอนของซีโอไลต์ ทำให้ปริมาณ acid site ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ลดลง

ศึกษาผลของขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่ออัตราการเกิดไดเมทิลอีเทอร์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึกของซีโอไลต์ที่เล็ก (60-100 nm) จะมีอัตราการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึกใหญ่กว่า

**2.8.6 Ying Weia และคณะ (2558) [27]** ศึกษาผลของการเติมอัลคาไลน์เพื่อปรับปรุงความเป็นกรดของ ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนของ Si/Al ที่แตกต่างกันเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเมทานอล โดยความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD, SEM, NH<sub>3</sub>-TPD, elemental analysis และ online-GC จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เท่ากับ 300 องศาเซลเซียสและ WHSV เท่ากับ 13 g g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่มีการปรับปรุงด้วยอัลคาไลน์และไม่ได้ผ่านการปรับปรุงมีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์และค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยอัลคาไลน์จะทำให้มีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่มากขึ้น เนื่องจากเกิดรูพรุนแบบ mesoporous มากขึ้น และยังลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เป็นไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆได้

**2.8.7 Reza hshbin, Mohammad Haghghi (2556) [28]** ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้อิ่มตัว (Impregnation) การตกตะกอนร่วมผสมทางกายภาพ (Co-precipitation physically mixing) และการตกตะกอนร่วมด้วยคลื่นอัลตราซาวด์ (Combined Co-precipitation Physically mixing) โดยอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 โดยโมล และอัตราส่วนระหว่าง CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: HZSM-5 เป็น 2:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสและทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมงแล้วนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FESEM, BET และ FTIR พบว่าขนาดอนุภาคที่เตรียมได้จาก วิธีการทำให้อิ่มตัว (Impregnation) การตกตะกอนร่วมผสมทางกายภาพ (Co-precipitation physically mixing) และการตกตะกอนร่วมด้วยคลื่นอัลตราซาวด์ (Combined Co-precipitation Physically mixing) คือ 22.5 nm, 20.7 nm และ 11.1 nm พื้นที่ผิวของ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5 เป็น 102.3 m<sup>2</sup>/g, 171.2 m<sup>2</sup>/g และ 142.7 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

การทดลองนี้เป็นการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 เพื่อใช้ในการผลิตโดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม การผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆคือ การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาคด้วยเทคนิค SEM การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิค XRD การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR โดยอุปกรณ์ที่ใช้ประกอบด้วย

#### 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. Water Bath: Memmert: WNB 14
2. ปีกเกอร์ แท่งแก้วคนสาร ขวดน้ำกลั่น
3. กรวยแยก
4. มอเตอร์และใบกวน
5. ชุดอุปกรณ์การกรอง
6. เครื่องวัดค่า pH : Denver Instrument : UltraBASIC UB-10
7. กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 2
8. ตู้อบ : Memmert : UNB 300
9. เต้าเผา : Chavachote : L9/12P
10. ครูชีเบิล
11. ชุดขาคั่ง แคลมป์จับ และโอริง
12. X-ray Diffractometer (XRD) : Siemen: SR3400
13. Surface Area and Porosity Analyzer (BET) : ASAP2020
14. Scanning Electron Microscope (SEM) : LEO , 1455VP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 15. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) : PerkinElmer

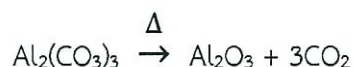
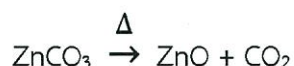
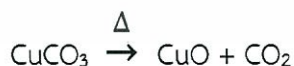
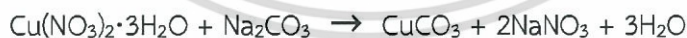
## 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. น้ำปราศจากไอออน
2. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เกรดการค้า (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) บริษัท อังกอร์ เคมีคอล จำกัด ประเทศไทย
3. คอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
4. ซิงค์ไนเตรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
5. อลูมิเนียมไนเตรต (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
6. โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์

## 3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu:Zn:Al = 6:3:1) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต 18.22 กรัม ซิงค์ไนเตรต 10.96 กรัม และอลูมิเนียมไนเตรต 7.36 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายโลหะผสมปริมาตร 750 มิลลิลิตร

2. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 45.58 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 750 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสมลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

5. ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยจะต้องรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7 และปั่นกวนที่ 600 รอบ/นาที

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมให้ปั่นกวนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7. นำบีกเกอร์มาปิดด้วยฟอยล์ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน

8. นำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 10 ครั้ง

9. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

10. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส/นาที

**3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 6:3:1) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ**

1. ชั่ง HZSM-5 ตามอัตราส่วน CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5 เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

2. นำไปบดผสมกับ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ได้ในโรงบดสาร

**3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 6:3:1) ด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม**

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต 18.22 กรัม ซิงค์ไนเตรต 10.96 กรัม และอลูมิเนียมไนเตรต 7.36 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายโลหะผสมปริมาตร 750 มิลลิลิตร

2. ซังโซเดียมคาร์บอเนต 45.58 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 750 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสมลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

5. ซังสาร HZSM-5 5.00 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตรที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน

6. ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยจะต้องรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7 และปั่นกวนที่ 600 รอบ/นาที

7. เมื่อสารละลายโลหะหมดให้ปั่นกวนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

8. นำบีกเกอร์มาปิดด้วยฟอยล์ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน

9. นำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 10 ครั้ง

10. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

11. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส/นาที

**3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu:Zn:Al = 2:1:1) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม**

1. ซังคอปเปอร์ไนเตรต 6.07 กรัม ซิงค์ไนเตรต 3.65 กรัม และอลูมิเนียมไนเตรต 7.36 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

2. ซังโซเดียมคาร์บอเนต 20.46 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสมลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร

5. ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุ น้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยจะต้องรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7 และปั่นกวนที่ 600 รอบ/นาที

6. เมื่อสารละลายโลหะหมดให้ปั่นกวนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7. นำบีกเกอร์มาปิดด้วยฟอยล์ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน

8. นำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 10 ครั้ง

9. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

10. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส/นาที

### 3.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 2:1:1) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ

1. ชั่งHZSM-5 ตามอัตราส่วน CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5 เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

2. นำไปบดผสมกับ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ที่สังเคราะห์ได้ในโรงบดสาร

### 3.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (Cu:Zn:Al = 2:1:1) ด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต 6.07 กรัม ซิงค์ไนเตรต 3.65 กรัม และอลูมิเนียมไนเตรต 7.36 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายโลหะผสมปริมาตร 250 มิลลิลิตร

2. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 20.46 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 250 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสมลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร

5. ชั่งสาร HZSM-5 2.00 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตรที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน

6. ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายโลหะผสมลงในปิกเกอร์ที่บรรจุ น้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยจะต้องรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7 และปั่นกวนที่ 600 รอบ/นาที

7. เมื่อสารละลายโลหะหมดให้ปั่นกวนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

8. นำปิกเกอร์มาปิดด้วยฟอยล์ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน

9. นำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 10 ครั้ง

10. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

11. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส/นาที



รูปที่ 3.1 การจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีมาตรวจสอบเอกลักษณ์เพื่อวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

ตารางที่ 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์

Cu:Zn:Al	ตัวเร่งปฏิกิริยา	SEM	BET	XRD	FT-IR
6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical Mixing)	✓	✓	✓	✓
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating Impregnation)	✓	✓	✓	✓
2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	✓	✓	-
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical Mixing)	-	✓	✓	-
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating Impregnation)	-	✓	✓	-
-	HZSM-5	✓	✓	✓	✓

#### 3.4.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค (SEM)

ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ลงไปบนพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์แล้วเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่างทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมาซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดและแสดงเป็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารนั้นๆ

#### 3.4.2 การวิเคราะห์พื้นผิว (BET)

ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน หรือ N<sub>2</sub> Adsorption โดยใช้ Quantachrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัมซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การคำนวณด้วยวิธี BET (Bet Calculating Method)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน (XRD)

ศึกษาลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer (3.1)

$$\text{Crystallite size (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_B} \quad (3.1)$$

เมื่อ K คือ Unit cell geometry dependent constant

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของ X-ray

$\beta_{1/2}$  คือ ค่าความสูงกึ่งกลางของพีค (FWHM)

$\theta_B$  คือ Bragg angle

### 3.4.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม โดยมีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในบทนี้ นำเสนอผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 และ HZSM-5 โดยทำการวิเคราะห์หิวเคราะห์ 4 เทคนิคคือ การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET) การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน (XRD) และการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR) โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ วิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) โดยมีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

##### 4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เริ่มจากการเตรียมสารละลายโลหะประกอบด้วยคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต อลูมิเนียมไนเตรต โดยอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 โดยน้ำหนัก โดยมีสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 70 องศาเซลเซียส และความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 หลังจากการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงสีดำของ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Method	Cu:Zn:Al ratio	Sample	Theoretical weight (g)	Actual Weight (g)	% Yield
Co-precipitation	2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	3.99	99.75
	6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.00	9.66	96.60



(ก.)



(ข.)

รูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ก่อนนำไปเผา (ก.) และตัวเร่งปฏิกิริยาหลังนำไปเผา (ข.)

#### 4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5)

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ เริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยการตกตะกอนร่วมของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และอลูมิเนียมไนเตรต โดยอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยในการตกตะกอน ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 70 องศาเซลเซียสและความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 หลังจากการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงสีดำของ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แล้วจึงนำไปผสมกับ HZSM-5 มีอัตราส่วนระหว่าง CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่ม เริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยการตกตะกอนร่วมของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และอลูมิเนียมไนเตรด โดยอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยในการตกตะกอน และจะมีการเติม HZSM-5 ลงไปในปฏิกิริยาที่ทำการตกตะกอนด้วย อัตราส่วนระหว่าง CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 70 องศาเซลเซียสและความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 หลังจากการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีฟ้าจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงสีดำของ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5

Method	Cu:Zn:Al ratio	Sample	Theoretical weight (g)	Actual Weight (g)	% Yield
Physical mixing	2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	6.00	5.99	99.75
	6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	15.00	14.49	96.60
Co-precipitating impregnation	2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	6.00	5.09	84.83
	6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	15.00	14.74	98.26

จากตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 แสดงร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 พบว่ามีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไป ซึ่งอาจเกิดระหว่างการทำการทดลองคือ ในขั้นตอนของการล้างตะกอนซึ่งต้องใช้น้ำปราศจากไอออนล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประมาณ 10 ครั้ง เพื่อกำจัดโซเดียมไอออนซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ในขั้นตอนนี้เองอาจทำให้เกิดการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไป ส่งผลให้ร้อยละของผลผลิตที่ได้จริงนั้นมีค่าน้อยกว่าร้อยละของผลผลิตตามทฤษฎี



(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปผสมกับ HZSM-5 (ก.) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการผสมกับ HZSM-5 แล้ว (ข.)

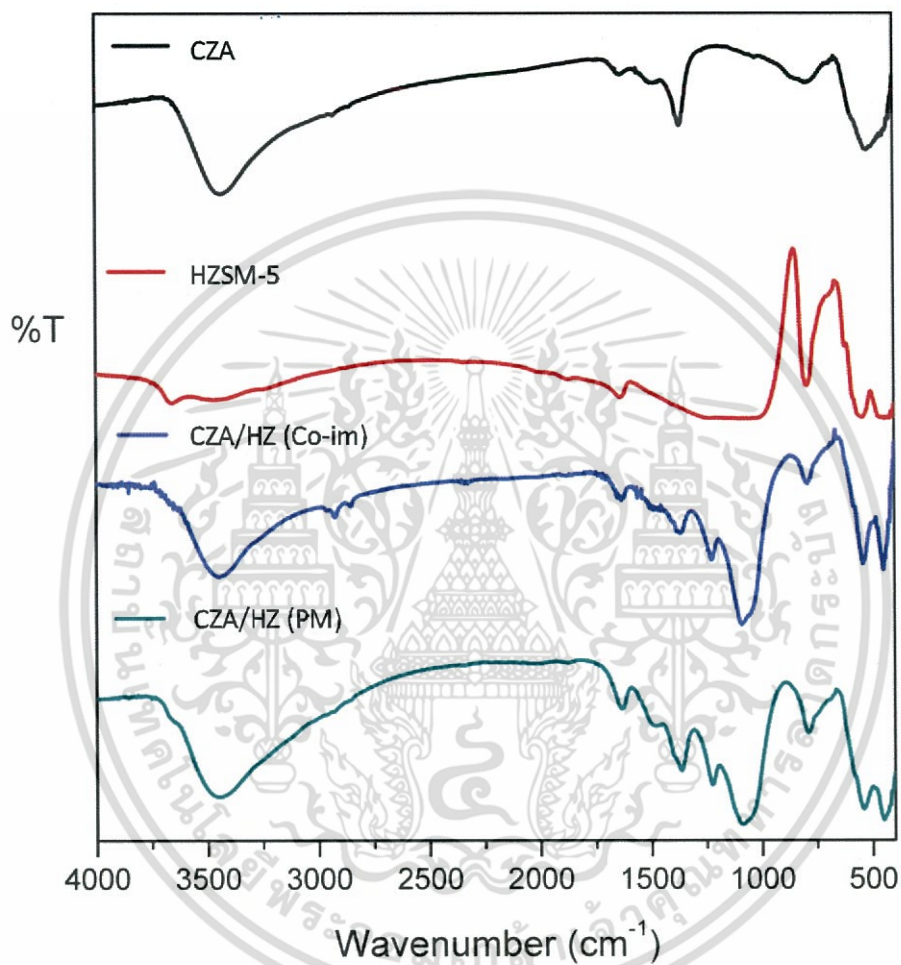
## 4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ วิธีการผสมทางกายภาพและวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม โดยมีอัตราส่วนของ  $\text{Cu:Zn:Al}$  เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วย 4 เทคนิคด้วยกันคือ การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET), การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาค (SEM) และการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)

### 4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)

จากรูปที่ 4.3 แสดง FT-IR Spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  HZSM-5 และ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  เกิดการซ้อนทับกันของพีคของ  $\text{CuO}$  และ  $\text{ZnO}$  แต่เมื่อนำไปผสมกับ HZSM-5 จะทำให้สามารถมองเห็นพีคของ  $\text{CuO}$  และ  $\text{ZnO}$  แยกออกจากกันได้ชัดเจนเนื่องจาก  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  เกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีนั้นปรากฏพีคในช่วงการดูดกลืนใกล้เคียงกัน โดย metal oxide ปรากฏพีคของการดูดกลืนในช่วง  $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  ประกอบด้วยพีคของ  $\text{CuO}$  ซึ่งปรากฏพีคที่การดูดกลืนประมาณ  $540\text{ cm}^{-1}$   $\text{ZnO}$  ปรากฏพีคของการดูดกลืนประมาณ  $450\text{ cm}^{-1}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ปรากฏพีคของการดูดกลืนประมาณ  $790\text{ cm}^{-1}$  ในส่วนของ HZSM-5 จะพบพีคปรากฏในช่วงการดูดกลืนประมาณ  $1090\text{ - }1225\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ  $\text{Si(Al)-O}$  สำหรับพีคการดูดกลืนที่ปรากฏเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขึ้นในช่วง  $3500\text{ cm}^{-1}$  นั้นเป็นพีคของหมู่  $\text{-OH}$  (Hydroxy) ของน้ำที่อาจปะปนมาในขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างเพื่อทำการตรวจวิเคราะห์ จาก FT-IR pattern ดังกล่าวทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบของ  $\text{CuO}$   $\text{ZnO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{HZSM-5}$  อยู่จริง [28]

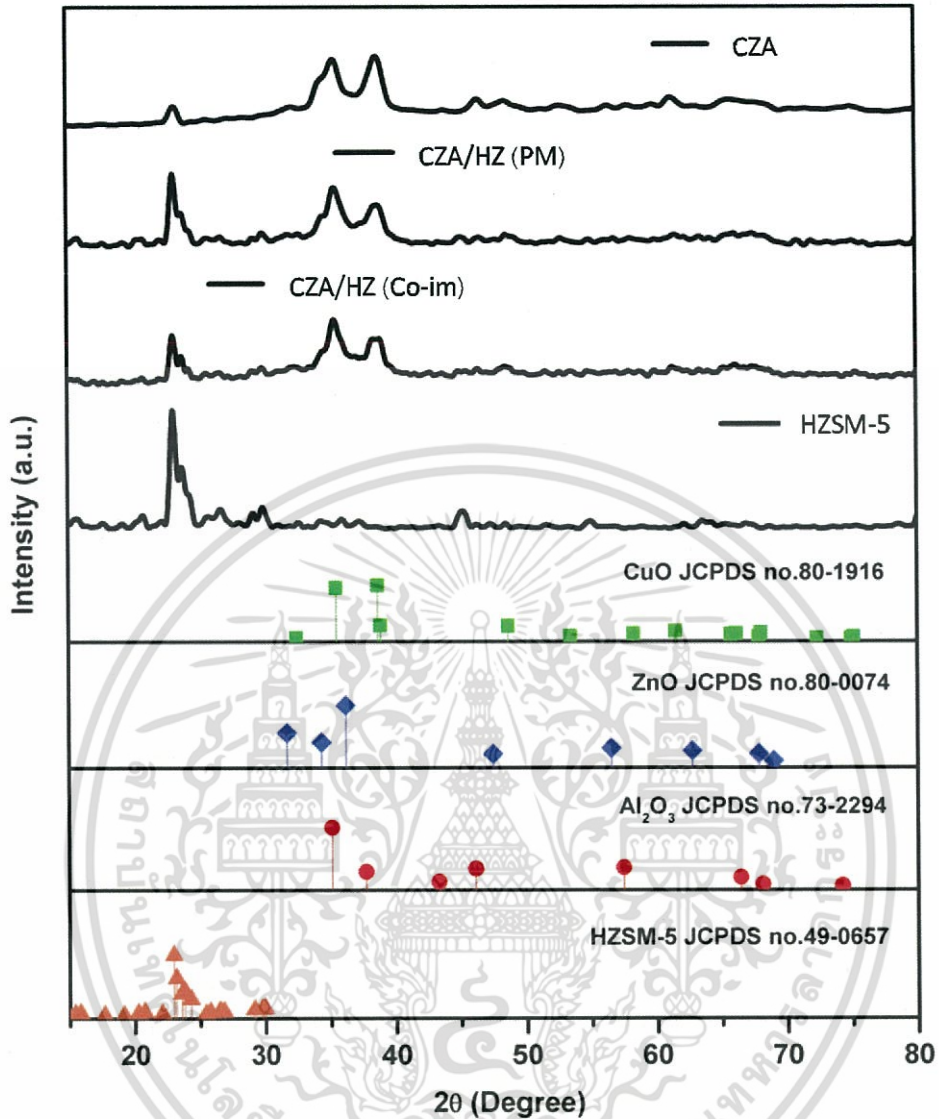


รูปที่ 4.3 FT-IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$   $\text{HZSM-5}$   $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  (Physical mixing) และ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  (Co-precipitating impregnation)

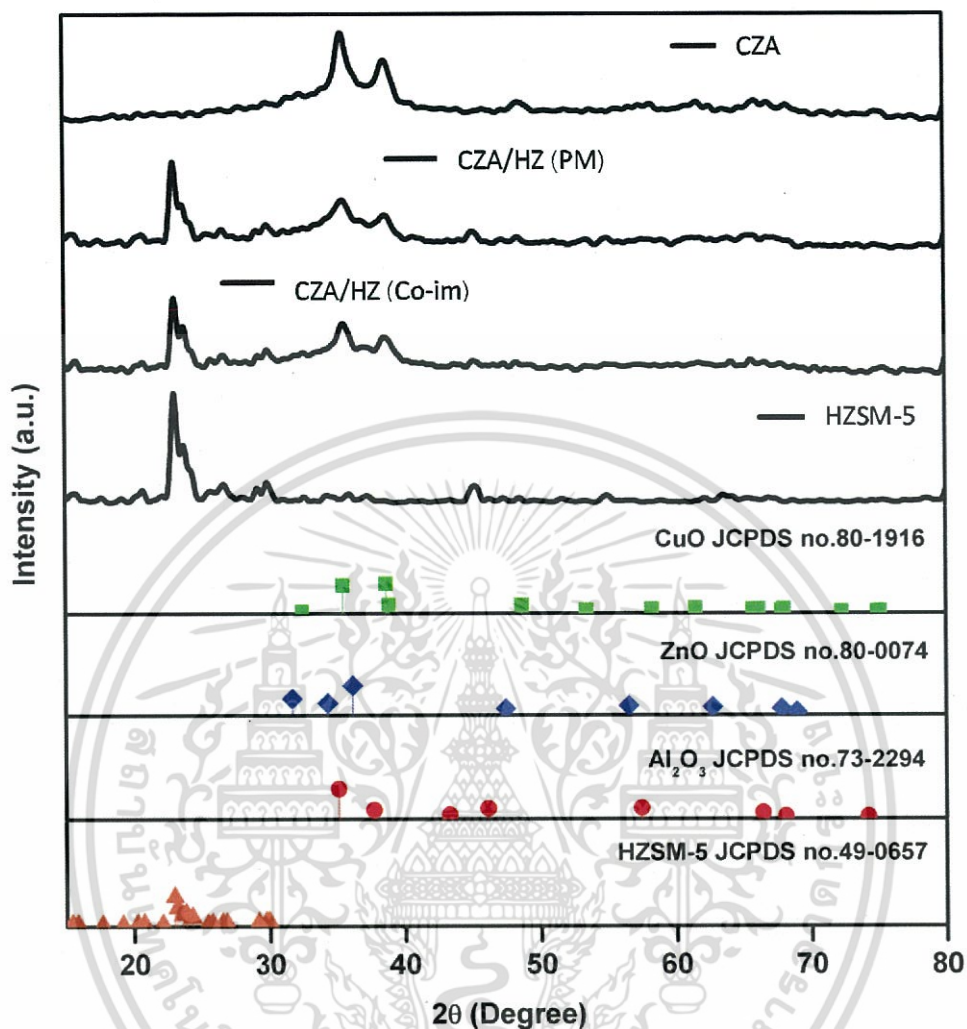
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

XRD-pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HZSM-5 และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนและวิธีที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 พีกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.49° และ 38.69° มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Monoclinic (CuO, JCPDS no.80-1916) พีกของ ZnO ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 34.36° และ 36.21° มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Hexagonal (ZnO, JCPDS no.80-74) เนื่องจากปริมาณของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อย ทำให้มีความเข้มของพีกต่ำ จึงทำให้พีกที่ปรากฏใน XRD-pattern ไม่สามารถมองเห็นได้อย่างชัดเจน ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีพีกหลักปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22.99° (HZSM-5, JCPDS no.49-0657) โดยพีกของ HZSM-5 ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการผสมทางกายภาพจะมี Intensity ที่สูงกว่าพีกของ HZSM-5 ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพจะมี Intensity ของพีก CuO ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม เนื่องจากมีขนาดผลึกของ CuO ที่เล็กกว่าและมีการกระจายตัวที่ดีกว่า จาก XRD-pattern ดังกล่าวทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนั้นมีสมบัติที่คล้ายกันกับ CuO ZnO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 จริง [29]



รูปที่ 4.4 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน อัตราส่วนระหว่างCu:Zn:Al เป็น 6:3:1



รูปที่ 4.5 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน อัตราส่วนระหว่างCu:Zn:Al เป็น 2:1:1

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่ต่างกันนั้น จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่แตกต่างกัน สามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer :  $D = K\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$ , โดยที่ค่า K คือค่าคงที่ Scherrer,  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของ x-ray,  $\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงพีค (Full width half maximum, FWHM) และ D คือ ขนาดผลึกที่ต้องการหา

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองอัตราส่วนนั้นมีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากมีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn ที่เหมือนกันคือ 2:1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึก CuO เฉลี่ย เท่ากับ 18.6 nm และ 17.8 nm สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Cu:Zn:Al เป็น 2:1:1 และ 6:3:1 ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการผสมทางกายภาพที่มีขนาดผลึกของ CuO เฉลี่ยเท่ากับ 13.3 nm และ 13.2 nm สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Cu:Zn:Al เป็น 2:1:1 และ 6:3:1 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการผสมทางกายภาพ มีการกระจายตัวของ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าคือประมาณ 7 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มซึ่งมีค่าการกระจายตัวของ CuO ประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มนั้น อนุภาคของคอปเปอร์ ซิงค์และอลูมิเนียม จะเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของ HZSM-5 ทำให้มีขนาดผลึกของ CuO ที่ใหญ่กว่า

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

Sample	Cu : Zn :Al Ratio	Average CuO Crystallite size (nm)*	Average CuO Dispersion (%)
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Co-precipitation)	2:1:1	14.2	6.8
	6:3:1	15.3	6.3
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical mixing)	2:1:1	13.3	7.2
	6:3:1	13.2	7.3
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating impregnation)	2:1:1	18.6	5.2
	6:3:1	17.8	5.4

\*คำนวณจากพีคที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  ประมาณ 35° และ 38°

#### 4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยเทคนิค BET

Sample	Cu:Zn:Al Ratio	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (Å)
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:1	110.0	0.2520	19.33
	6:3:1	116.6	0.2672	21.46
HZSM-5	6:3:1	556.0	0.0806	14.07
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical mixing)	2:1:1	231.9	0.2145	12.20
	6:3:1	259.0	0.2319	14.02
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating impregnation)	2:1:1	214.5	0.1584	20.40
	6:3:1	225.0	0.1875	21.59

จากตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนของCu:Zn:Al เป็น 6:3:1 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 116.6 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.2672 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 21.46 Å ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 556.0 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.0806 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 14.07 Å แต่เมื่อนำไปผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะทำให้พื้นที่ผิวของ HZSM-5 ลดลงโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มนั้นจะได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 225.0 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.1875 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 21.59 Å ขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพนั้นจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 259.0 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.2319 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 14.02 Å

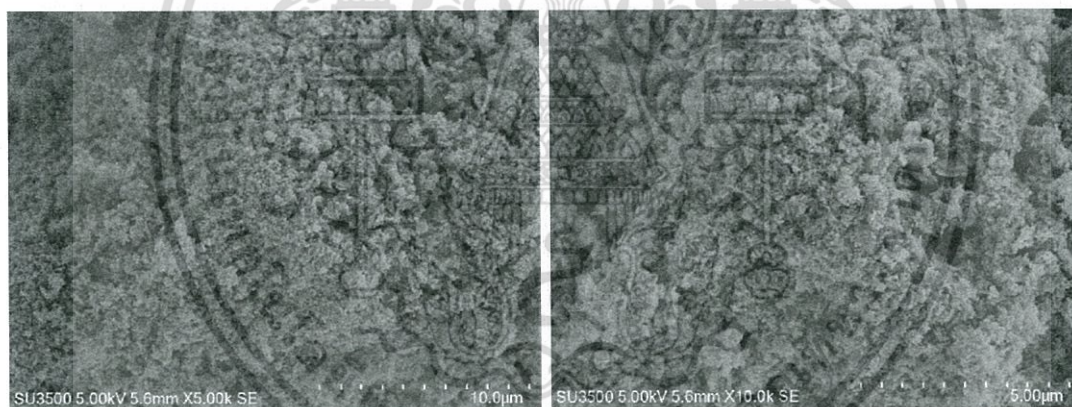
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนของCu:Zn:Al เป็น 2:1:1 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 110.0 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.2520 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 19.33 Å ตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มนั้นจะได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 214.5 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.1584 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 20.40 Å ขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพนั้นจะได้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวเท่ากับ  $231.9 \text{ m}^2/\text{g}$  ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ  $0.2145 \text{ cm}^3/\text{g}$  และขนาดรูพรุนเท่ากับ  $12.20 \text{ \AA}$

จะเห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่มจะได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพเนื่องจากอนุภาคของคอปเปอร์ ซิงค์และอลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในรูพรุนของ HZSM-5 ขณะที่ทำการตกตะกอนส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวของ HZSM-5 ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา แต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพนั้น  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  จะเข้าไปอยู่บริเวณพื้นที่ผิวของ HZSM-5 เพียงเท่านั้น ทำให้เหลือพื้นที่ผิวที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยามากกว่า

#### 4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาค (SEM)

ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  พบว่ามีลักษณะเป็นผลึกแผ่นเล็ก ๆ ที่มีขนาดแตกต่างกันและมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ โดยมีขนาดผลึกประมาณ 2 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.5

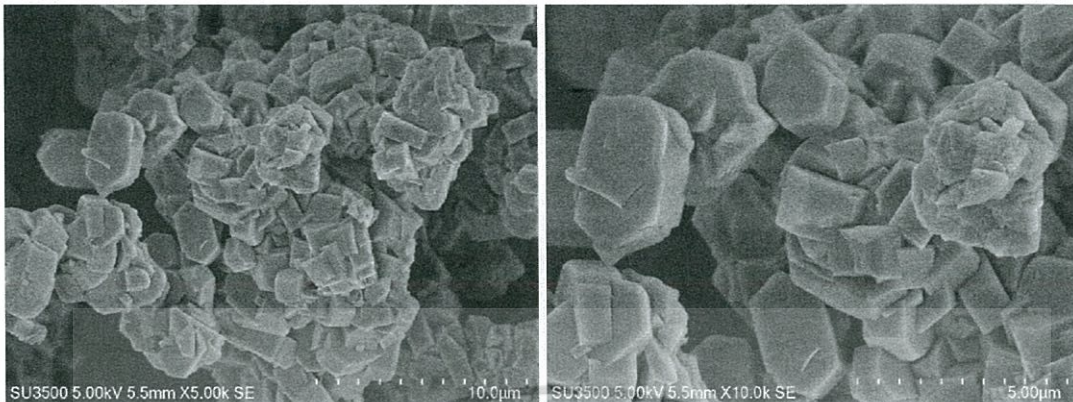


(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ที่กำลังขยาย 5,000 (ก.) และ 10,000 เท่า (ข.)

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าพบว่าโครงสร้างของ HZSM-5 มีลักษณะเป็นผลึกทรงหกเหลี่ยม มีขนาดผลึกประมาณ 1-2 ไมโครเมตรแสดงดังรูปที่ 4.7

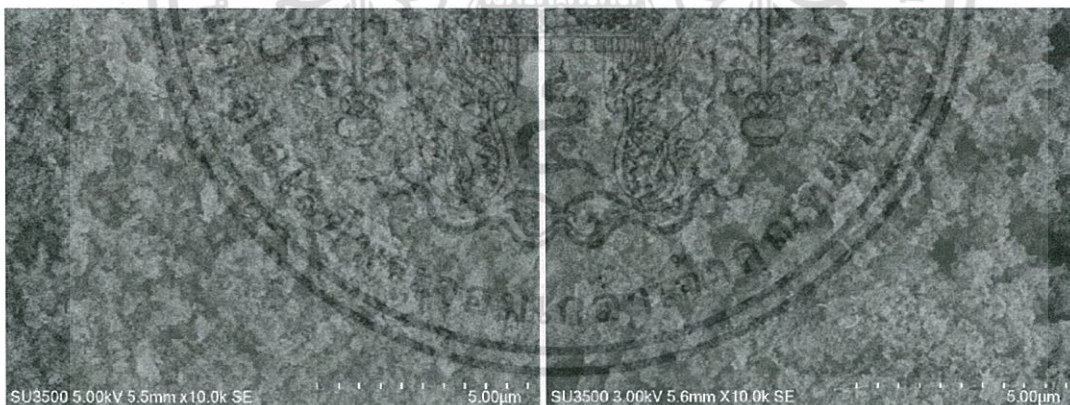


(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก.) และ 10,000 เท่า

รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่เตรียมได้จากวิธีการผสมทางกายภาพ (ก.) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการผสมทางกายภาพจะมีการกระจายตัวของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ที่ดีกว่าเนื่องจากมีขนาดผลึกที่เล็กกว่า



(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (ก.) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (ข.) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟร์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5) ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม โดยมีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM), การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET), การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอณูฐาน (XRD) และการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากโครงการพิเศษนี้ ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 โดยมีอัตราส่วนระหว่าง CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5 เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สามารถเตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมของคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) ซิงค์ไนเตรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) และอลูมิเนียมไนเตรต (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) โดยอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 2:1:1 และ 6:3:1 มีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตกตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีลักษณะเป็นผงสีดำ มีค่าร้อยละของผลผลิตเป็น 99.75 เปอร์เซ็นต์ และ 96.60 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อนำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่ามีลักษณะเป็นผลึกแผ่นเล็กๆกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ จากการทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติที่คล้ายกับ CuO, ZnO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 มีขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ใกล้เคียงกันเนื่องจากมีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn ที่เท่ากันคือ 2:1

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitating impregnation) เมื่อนำไปพิสูจน์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR พบการดูดกลืนในช่วง 540 cm<sup>-1</sup>, 450cm<sup>-1</sup> และ 790cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นพีคของ CuO, ZnO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับ และยังพบการดูดกลืนในช่วง 1090 - 1225 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นพีคของ Si(Al)-O ที่มีอยู่ใน HZSM-5 จึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีองค์ประกอบของ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 อยู่จริง จากการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด(SEM) เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพจะมีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าเนื่องจากมีขนาดผลึกของ CuO ที่เล็กกว่าโดยสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แล้วนำไปคำนวณด้วยสมการของScherrer นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่มเมื่อนำไปตรวจหาปริมาณรูพรุนด้วยเทคนิค BET จะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณรูพรุนที่น้อยกว่าเนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่ม ไอออนของโลหะจะเข้าไปแทรกในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาHZSM-5 ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1 และ 2:1:1 นั้นไม่ได้มีสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันมากนักเนื่องจากมีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn ที่เท่ากันคือ 2:1

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอื่นๆเพื่อศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาการปรับปรุงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
3. ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่มีอัตราส่วนระหว่าง CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HZSM-5 ที่แตกต่างกัน ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

## เอกสารอ้างอิง

- [1] สุธาสนี เนรมิตตภพพงศ์. 2551. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.” วิทยานิพนธ์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [2] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. 2551. “การพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.” วิทยานิพนธ์ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [3] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร. 2554 “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.” วิทยานิพนธ์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [4] กุลธิดา ศิริรัตน์ และณัฏฐวรรณ ธรรมประสม. 2550. “การสังเคราะห์ไดเมทิลที่อุณหภูมิต่ำ.” วิทยานิพนธ์ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [5] ไทยพับลิก้า. 2555. **ปตท.เตรียมเติมก๊าซ DME ในแก๊สหุงต้ม รับมือลอยตัวราคาแอลพีจี** ต้นปี 2555. [Online]. Available : <http://thaipublica.org/2011/10/ptt-dme-lpg/>.
- [6] ตลพร ชูเกียรติสกุล, นันทพร เสรีประชาวัฒน์ และสุนีย์ นาทะคำ. 2553. “การแตกตัวของน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงเหลวด้วยปฏิกิริยา HZSM-5.” วิทยานิพนธ์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [7] กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง. 2554. **ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether).** [Online]. Available : [http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl\\_Ether.pdf](http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf).
- [8] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษฏานุรักษ์. 2547. **การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์.** พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [9] ชันธรัตน์ หิรัญชนะโชค และจตุพร ชีระกุล. 2541. “การสังเคราะห์สารอินทรีย์โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.” วิทยานิพนธ์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [10] ศิรินุช ลอยหา. 2556. **ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์.** [Online]. Available : [http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol\\_41\\_No\\_1\\_P\\_56-66.pdf](http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol_41_No_1_P_56-66.pdf).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] ตะวัน สุขน้อย. 2549. **ซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง**. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [12] ไพรัช ทองละเอียด. 2553. “การปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปพาไทต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย.” ปรินญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [13] อนงค์ ศรีโสภา. เคมีวิเคราะห์. 2560. **การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา**. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม. [Online]. Available : [http://science.psu.ac.th/pdf/teaching/Analyze\\_chem9.pdf](http://science.psu.ac.th/pdf/teaching/Analyze_chem9.pdf).
- [14] ภาควิชาเคมีเทคนิค. 2556. **X-Ray Diffraction Analysis (XRD)**. คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. [Online]. Available : [http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/facilities\\_detail.php?categoryid=17&category\\_subid=29&detailid=256](http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/facilities_detail.php?categoryid=17&category_subid=29&detailid=256).
- [15] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม. 2556. **การวิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-ray diffraction)**. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. [Online]. Available : <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-driffraction>.
- [16] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. 2555. **การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ**. [Online]. Available : [http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss\\_j/2555\\_189\\_60\\_p22-24.pdf](http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2555_189_60_p22-24.pdf).
- [17] นาโนเทคโนโลยี. 2557. **กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน**. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. [Online]. Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.
- [18] ศูนย์นวัตกรรมวัสดุ. 2555. **FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR)**. ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. [Online]. Available : [http://www.mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id\\_sub=41&id=37](http://www.mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=41&id=37).
- [19] ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม. 2556. **Fourier Transform InfraRed Spectrometer**. คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. [Online]. Available : <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/fourier-transform-infrared-spectrometer>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [20] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม. 2560. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)**. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. [Online]. Available : <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/chemistry/23-2013-09-04-02-40-21>.
- [21] รศ.รัชณี ตัณฑะพานิชกุล. 2550. **อินฟราเรด สเปคโตรสโคปี**. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง. [Online]. Available : <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf>.
- [22] C. Baltés, S. Vukojević, F. Schüth. 2008. “Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis.” *Journal of Catalysis*. 258(2) : 334–344.
- [23] J.-L.Li., T.Inui. 1996. “Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures.” *Applied Catalysis A: General*. 137(1) : 105–117.
- [24] A. García-Trenco, A. Vidal-Moya, A. Martínez. 2012. “Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction.” *Catalysis Today* 179(1) : 43–51.
- [25] Ki-Won Jun, Wen-Jie Shen<sup>1</sup>, K.S. Rama Rao<sup>2</sup>, Kyu-Wan Lee. 1998. “Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation.” *Applied Catalysis A: General*. 174 (1-2) : 231-238.
- [26] Mengdie Cai. 2015. “Design of novel hybrid catalysts for direct synthesis of Dimethyl ether from syngas.” Doctor in chemistry Spécialité : Molécule et Matière Condensée, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [27] Ying Weia, Petra E. de Jongha, Matteo L.M. Bonatib, David J. Lawb, Glenn J. Sunleyb, Krijn P. de Jonga. 2015. “Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM-5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation.” *Applied Catalysis A: General*. 504 : 211-219

- [28] Hossein Ajamein, Mohammad Haghghi, Shervin Alaei, Shahab Minaei. 2017. "Ammonium nitrate-enhanced microwave solution combustion fabrication of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen supply." *Microporous and Mesoporous Materials*. 245 : 82-93
- [29] Reza Khoshbina, Mohammad Haghghi. 2013. "Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 nanocatalyst." *Chemical Engineering Research and Design*. 91(6) : 1111-1122



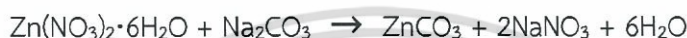
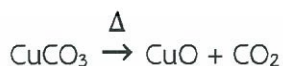


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### ตัวอย่างการคำนวณ

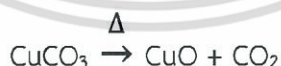
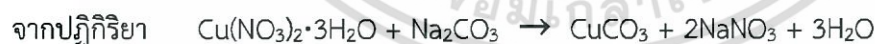
1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) อัตราส่วน 6:3:1



ข้อมูล

มวลโมเลกุล CuO	เท่ากับ	79.55
มวลโมเลกุล ZnO	เท่ากับ	81.39
มวลโมเลกุล Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	เท่ากับ	101.96
มวลโมเลกุล Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	เท่ากับ	241.60
มวลโมเลกุล Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	เท่ากับ	297.48
มวลโมเลกุล Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	เท่ากับ	374.98
มวลโมเลกุล Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	เท่ากับ	105.99

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

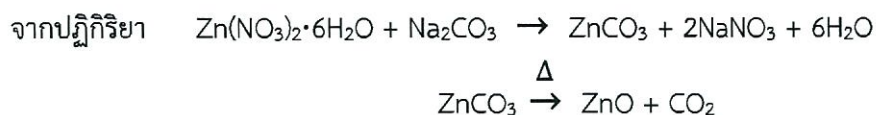


1 โมล CuO จาก 1 โมล Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

ต้องการ CuO 6 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad \text{g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{g CuO} \times \text{MW Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{MW CuO}} \\ &= \frac{6 \text{ g} \times 241.60 \text{ g}}{79.55 \text{ g}} \\ &= 18.22 \text{ g} \end{aligned}$$

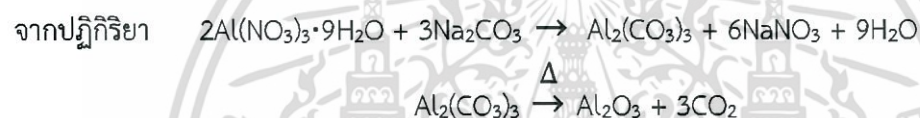
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**หกรั้มของ  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$** 

1 โมล ZnO จาก 1 โมล  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

ต้องการ ZnO 3 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } g Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O &= \frac{g ZnO \times MW Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{MW ZnO} \\ &= \frac{3 g \times 297.48 g}{81.39 g} \\ &= 10.96 g \end{aligned}$$

**หกรั้มของ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$** 

1 โมล  $Al_2O_3$  จาก 2 โมล  $2Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

ต้องการ  $Al_2O_3$  1 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O &= \frac{g Al_2O_3 \times 2 \times MW Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{MW Al_2O_3} \\ &= \frac{1 g \times 2 \times 374.98 g}{101.96 g} \\ &= 7.36 g \end{aligned}$$

**หกรั้มของ  $Na_2CO_3$** 

$$\text{mol CuO} = \frac{18.22 g}{79.55 g} = 0.23 \text{ mol}$$

$$\text{mol ZnO} = \frac{10.96 g}{81.39 g} = 0.13 \text{ mol}$$

$$\text{mol } Al_2O_3 = \frac{7.36 g}{101.96 g} = 0.07 \text{ mol}$$

$$\text{mol CuO} + \text{mol ZnO} + \text{mol } Al_2O_3 = 0.23 + 0.13 + 0.07$$

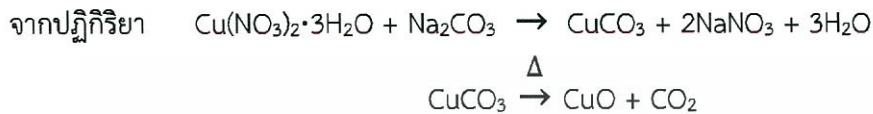
$$= 0.43 \text{ mol}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะต้องชั่ง Na}_2\text{CO}_3 &= 0.43 \times 105.99 \\ &= 45.58 \text{ g} \end{aligned}$$

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) อัตราส่วน 2: 1: 1

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

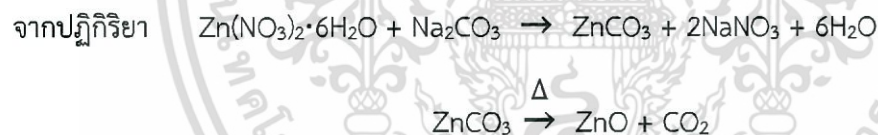


1 โมล CuO จาก 1 โมล Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

ต้องการ CuO 2 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } \text{g Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{g CuO} \times \text{MW Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{MW CuO}} \\ &= \frac{2 \text{ g} \times 241.60 \text{ g}}{79.55 \text{ g}} \\ &= 6.07 \text{ g} \end{aligned}$$

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

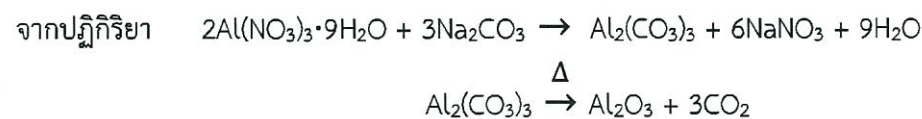


1 โมล ZnO จาก 1 โมล Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

ต้องการ ZnO 1 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } \text{g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{g ZnO} \times \text{MW Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{MW ZnO}} \\ &= \frac{1 \text{ g} \times 297.48 \text{ g}}{81.39 \text{ g}} \\ &= 3.65 \text{ g} \end{aligned}$$

หากรวมของ Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O



1 โมล Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จาก 2 โมล 2Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องการ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } \text{g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3 \times 2 \times \text{MW Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{MW Al}_2\text{O}_3} \\ &= \frac{1 \text{ g} \times 2 \times 374.98 \text{ g}}{101.96 \text{ g}} \\ &= 7.36 \text{ g} \end{aligned}$$

**หากรวมของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

$$\begin{aligned} \text{mol CuO} &= \frac{6.07 \text{ g}}{79.55 \text{ g}} = 0.076 \text{ mol} \\ \text{mol ZnO} &= \frac{3.65 \text{ g}}{81.39 \text{ g}} = 0.045 \text{ mol} \\ \text{mol Al}_2\text{O}_3 &= \frac{7.36 \text{ g}}{101.96 \text{ g}} = 0.072 \text{ mol} \\ \text{mol CuO} + \text{mol ZnO} + \text{mol Al}_2\text{O}_3 &= 0.076 + 0.045 + 0.072 \\ &= 0.193 \text{ mol} \\ \text{ดังนั้นจะต้องซื้ } \text{Na}_2\text{CO}_3 &= 0.193 \times 105.99 \\ &= 20.46 \text{ g} \end{aligned}$$

### 3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เฮซซีเอสเอ็มไฟร์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ )

#### 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 6:3:1

อัตราส่วนระหว่าง  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM-5}$  เป็น 2: 1

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 10 กรัม

$$\text{จะต้องซื้ HZSM-5} = 10 \times (1/2) = 5 \text{ กรัม}$$

#### 3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn:Al เป็น 2:1:1

อัตราส่วนระหว่าง  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM-5}$  เป็น 2: 1

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 10 กรัม

$$\text{จะต้องซื้ HZSM-5} = 4 \times (1/2) = 2 \text{ กรัม}$$

#### 4. การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\text{จาก} \quad \% \text{Yield} = \frac{\text{Actual weight}}{\text{Theoretical weight}} \times 100$$

CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co-precipitation, 2:1:1)

$$\begin{aligned} \% \text{Yield} &= \frac{3.99 \text{ g}}{4.00 \text{ g}} \times 100 \\ &= 99.75 \% \end{aligned}$$

#### 5. การคำนวณหาขนาดผลึกของCuO

ตัวอย่างการคำนวณ

จากสมการของ Scherrer

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_B}$$

K คือ ค่าคงที่Scherrer

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของ x-ray

$\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงพีค (Full width half maximum, FWHM)

d คือ ขนาดผลึกที่ต้องการหา

$$\begin{aligned} d &= \frac{0.9 \times 0.15406 \text{ nm}}{0.787 \times \frac{\pi}{180} \times \cos(17.786)} \\ &= 10.601 \text{ nm} \end{aligned}$$

#### 6. การคำนวณหาการกระจายตัวของCuO

ตัวอย่างการคำนวณ

จากสมการ

$$\begin{aligned} D &= \frac{96}{d} \\ &= \frac{96}{10.6} \\ &= 9.05 \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ข

ตาราง ข.1 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Method	Cu:Zn:Al ratio	Sample	Theoretical weight (g)	Actual Weight (g)	% Yield
Co-precipitation	2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	3.99	99.75
	6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.00	9.66	96.60

ตาราง ข.2 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5

Method	Cu:Zn:Al ratio	Sample	Theoretical weight (g)	Actual Weight (g)	% Yield
Physical mixing	2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	6.00	5.99	99.75
	6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	15.00	14.49	96.60
Co-precipitating impregnation	2:1:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	6.00	5.09	84.83
	6:3:1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	15.00	14.74	98.26

ตาราง ข.3 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณหาขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO

Sample	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical Mixing)		CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating impregnation)	
	2:1:1	6:3:1	2:1:1	6:3:1	2:1:1	6:3:1
B obs. [°2Th]	0.787	0.551	0.63	0.63	0.315	0.315
B Size [°2Th]	0.787	0.551	0.63	0.63	0.315	0.315
B Strain [°2Th]	0.787	0.551	0.63	0.63	0.315	0.315
Peak pos. [°2Th]	35.573	38.979	35.762	35.382	35.622	39.081

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

