การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต

LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER OVER $CuZnO/AlPO_4$ CATALYSTS

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2559
KMITL-2016-SC-M-015-035

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต

LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER OVER $CuZnO/AlPO_4$ CATALYSTS

T143980

เอกพงษ์ คงเจริญ

AKAPONG KONGJAROEN

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

b 00266984
i

สพม. 143980
เลขทะเบียน
วัน.เดือน.ปี 10 มี.ค. 2559

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2559

KMITL-2016-SC-M-015-035

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER OVER $CuZnO/AlPO_4$ CATALYSTS

AKAPONG KONGJAROEN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN PETROCHEMICALS AND HYDROCARBON CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2016

KMITL-2016-SC-M-015-035

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ "การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต"
"LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER OVER $CuZnO/AlPO_4$ CATALYSTS"

ชื่อนักศึกษา นายเอกพงษ์ คงเจริญ

รหัสประจำตัว 56605052

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน)

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ประธานกรรมการ ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ 25 กรกฎาคม พ.ศ.2559 เวลา 10.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 301 อาคารพระจอมเกล้า

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุษณี ธนะบริพัฒน์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 29 **เดือน** ก.ค. **พ.ศ.** 59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต
ชื่อนักศึกษา	เอกพงษ์ คงเจริญ
รหัสประจำตัว	56605052
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชา	ปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์(Dimethyl Ether) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่ใช้วิธีเตรียมแตกต่างกัน 3 วิธีคือ Dry physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation impregnation ศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดด้วยเทคนิคต่างๆได้แก่ เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ NH_3-Temperature programmed desorption H_2-Temperature programmed reduction และเทคนิคการดูดซับและคายซับของไนโตรเจน ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อะลูมินัมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 และ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ ค่าน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นคือ 5.18 กรัมชั่วโมงต่อโมล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Dry physical mixing จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์คือ 24.69 และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์คือ 93.69 เป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและมีความเป็นกรดมากที่สุดเมื่อเทียบกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่นๆและที่อุณหภูมิต่ำตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้ดีเนื่องจากมีความแรงของกรดสูง

คำสำคัญ : แก๊สสังเคราะห์, ไดเมทิลอีเทอร์, อะลูมินัมฟอสเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Low temperature synthesis of Dimethyl Ether over $CuZnO/AlPO_4$ catalysts
Student name	Akapong Kongjaroen
Student ID	56605052
Degree	Master of Science
Department	Petrochemicals and Hydrocarbon Chemistry
Year	2016
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr. Montree Thongkam

ABSTRACT

A series of $CuZnO/AlPO_4$ catalysts prepared by dry physical mixing, wet physical mixing and co-precipitation impregnation methods and their catalytic activity investigated toward direct synthesis of dimethyl ether. The catalysts were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffractometer, H_2-Temperature programmed reduction, NH_3-Temperature programmed desorption and nitrogen adsorption and desorption isotherm. The catalytic activities were investigated toward direct conversion of synthesis gas. The reactions were carried out in temperature at 220 and 250 °C, 40 bar W/F 5.18 gh/mol. The catalyst prepared by dry physical mixing exhibited highest CO conversion of 24.69 % and DME selectivity of 93.69 %. Its can be contributed to the high surface areas and high acidity. The acid sites of HZSM-5 are very strong even at relatively low temperatures.

Keywords : Synthesis gas, Dimethyl ether , $AlPO_4$ catalyst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้อย่างดีด้วยความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางและแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ในการทำงานของท่านเพื่อเป็นประโยชน์ในการคิดวิเคราะห์การวางแผนงานในโครงงานพิเศษนี้ โดยท่านได้ให้คำปรึกษาต่อข้าพเจ้าอย่างดียิ่งนับตั้งแต่เริ่มค้นหาข้อมูล ตลอดจนสิ้นสุดการทำวิจัย โดยข้าพเจ้าขอกล่าวขอบพระคุณท่านไว้ในที่นี้

ขอขอบคุณ รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร ที่สละเวลามาเป็นคณะกรรมการในการสอบงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณคณาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำรวมไปถึงแนวทางแก้ปัญหา

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สาร

ขอขอบคุณ เพื่อนๆพี่ๆที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจเสมอมา

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และขอขอบคุณสมาชิกในครอบครัวที่ได้มอบความรักอันเป็นกำลังใจที่ดีสำหรับข้าพเจ้า จนทำให้โครงงานนี้สำรวจลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกพงษ์ คงเจริญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย I

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ II

กิตติกรรมประกาศ III

สารบัญ IV

สารบัญตาราง VIII

สารบัญรูป IX

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 3

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ 5

2.1.1 การใช้ไดเมทิลอีเทอร์ในครัวเรือน 5

2.1.2 การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง 6

2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ 7

2.2.1 สารตั้งต้นและกระบวนการผลิต 7

2.2.2 เทอร์โมไดนามิกของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ 8

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 10

2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 10

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด 11

2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 15

2.4 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 17

2.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 18

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไดเมทิลอีเทอร์ 20

2.7.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล 20

2.7.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล 23

2.8 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ 25

2.8.1 การศึกษาการสั่นของพันธะในตัวเร่งปฏิกิริยา 25

2.8.2 การศึกษาโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 27

2.8.3 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 31

2.8.4 การศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 37

2.8.5 การศึกษาความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 37

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 38

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย 42

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ 42

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 42

3.1.2 เครื่องมือในการตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา 43

3.1.3 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ 43

3.2 สารเคมี 43

3.3 ขั้นตอนการทดลอง 44

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 44

3.4.1 Physical mixing 45

3.4.2 Wet mixing 47

3.4.3 Co-precipitation impregnation 47

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 48

3.4.1 การตรวจสอบการสั่นของพันธะเคมีในตัวเร่งปฏิกิริยา 48

3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 48

3.4.3 การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 49

3.4.4 การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.4.5 การตรวจสอบความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 50

3.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ 50

3.5.1 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา 51

3.5.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ 52

3.5.3 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ 52

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล 55

4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ 55

4.1.1 ผลการวิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลหรือไอออน ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี 55

4.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน 59

4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 61

4.1.4 ผลการวิเคราะห์การรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค H_2-Temperature programmed reduction 66

4.1.5 ผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดและความแรงของกรด ด้วยเทคนิค NH_3-Temperature programmed desorption 67

4.2 ผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ 69

4.2.1 การหาอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์ต่ออะลูมินัมฟอสเฟตที่เหมาะสม 69

4.2.2 ผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation 70

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 77

5.1 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ 77

5.2 สรุปผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ 78

5.3 ข้อเสนอแนะ 79

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

เอกสารอ้างอิง 80

ภาคผนวก 87

ภาคผนวก ก 88

ภาคผนวก ข 89

ภาคผนวก ค 91

ภาคผนวก ง 93

ประวัติผู้เขียน 117

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สเชื้อเพลิง 6

2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง 6

2.3 ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล 22

2.4 แสดงแถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำในผลึกที่ช่วงเลขคลื่นต่างๆ 26

2.5 รูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน 27

2.6 แลตทิซพารามิเตอร์ของไฟล์มาตรฐาน JCPDS NO.89-5895 31

4.1 สมบัติทางกายภาพของอะลูมินัมฟอสเฟต คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์
และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 60

4.2 ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีต่างกัน 65

4.3 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 68

4.4 ผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ 73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์	8
2.2 พลังงานอิสระของกิบส์ของแต่ละปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	9
2.3 ปริมาณของแอมโมเนียที่คายซับออกมาต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของอะลูมินา	12
2.4 ร้อยละการเปลี่ยนไปของเมทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยอะลูมิเนียมฟลูออไรด์	14
2.5 การดูดซับแบบกายภาพของแก๊สไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-Fe_2O_3-ZrO_2$ เมื่อใช้ปริมาณของเซอโครเนียมออกไซด์แตกต่างกัน	16
2.7 กลไกการสังเคราะห์เมทานอลและ water gas shift	21
2.8 กลไกการสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์	23
2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลแบบ Langmuir–Hinshelwood	23
2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลแบบ Eley–Rideal	24
2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟต	24
2.12 แสดงแถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำในผลึกที่ช่วงเลขคลื่นต่างๆ	26
2.13 รูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน	27
2.14 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะตัว	29
2.15 แสดงแบบจำลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	29
2.16 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ	32
2.17 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ	32
2.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์	34
2.19 ผังการติดตั้งอุปกรณ์ภายในเครื่องสำหรับการวัดการดูดซับการคายซับแก๊ส	36
2.20 รูปแบบ H_2-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/Al_2O_3$	36
2.21 NH_3-TPD ของอะลูมินัมฟอสเฟตและแกมมาอะลูมินา	38
3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน	45
3.2 แผนผังเตาปฏิกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.3 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	52
3.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ภายในคอลัมน์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	53
4.1 สเปกตรา FTIR ของอะลูมินัมฟอสเฟต	56
4.2 สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต ที่เตรียมโดยวิธี Physical mixing	57
4.3 สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต ที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing	58
4.4 สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต ที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation Impregnation	59
4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอะลูมินัมฟอสเฟต	61
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์	62
4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Physical mixing	63
4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing	63
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation Impregnation	64
4.10 รูปแบบการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน	66
4.11 รูปแบบการคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา	69
4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO : $AlPO_4$ แตกต่างกัน	70
4.13 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน	71
4.14 ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 220 และ 250 องศาเซลเซียส	74
4.15 ร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ Oxygenate ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่ แตกต่างกันที่อุณหภูมิ 220 และ 250 องศาเซลเซียส	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

เนื่องจากความต้องการการใช้พลังงานเชื้อเพลิงมีมากขึ้น จึงทำให้ปริมาณน้ำมันดิบลดลงอย่างรวดเร็ว และคาดว่าจะหมดไปในอนาคต จึงมีความจำเป็นที่จะต้องมีการวิจัยและพัฒนาเพื่อหาพลังงานที่จะมาทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียม หนึ่งในนั้นคือเชื้อเพลิงสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ หรือที่รู้จักกันในชื่อ ดีเอ็มอี (Dimethyl ether, DME) ในปัจจุบันนี้การใช้ไดเมทิลอีเทอร์ทดแทนน้ำมันดีเซล เพื่อใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้รับความสนใจมาก นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งสามารถทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ความดันประมาณ 0.5 เมกะปาสคัล ซึ่งเป็นความดันที่ไม่สูงมากนัก ทำให้ง่ายต่อการจัดเก็บและขนส่ง เมื่อเกิดการเผาไหม้จะให้เปลวไปสีฟ้า ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือนโพรเพนและบิวเทน ไดเมทิลอีเทอร์นั้นถือว่าเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด เนื่องจากในโครงสร้างทางเคมีประกอบไปด้วยพันธะ C-H และ C-O ไม่มีพันธะของ C-C เมื่อเกิดการเผาไหม้จะเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเขม่าควันน้อยมาก เมื่อเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงทั่วไป ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนที่สูง จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่งที่เมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วจะไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษอย่าง NO_x และ SO_x นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังถือว่าเป็นสารเคมีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพราะสามารถใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์และสารทำความเย็นแทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดการทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบพวกอัลคิลอะโรมาติก และใช้เป็นตัวกลางในการผลิตสารเคมีตัวอื่นๆ เช่น ไดเมทิลซัลเฟต เมทิลอะซิเตต โอเลฟินเบาและสารอื่นๆอีกมากมาย

ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้นสามารถผลิตได้จาก 2 กระบวนการ กระบวนการแรกคือการผลิตจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ส่วนกระบวนการที่สองคือผลิตโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยแก๊สสังเคราะห์นั้นสามารถผลิตได้จาก แก๊สธรรมชาติ น้ำมันดิบ ถ่านหิน ชีวมวลและกากผลิตภัณฑ์ ซึ่งข้อดีของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนการทำเมทานอลให้บริสุทธิ์ ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตได้ โดยจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนแรกจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่สองคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการขจัดน้ำของเมทานอล เช่น แกมมาอะลูมินาและซีโอไลต์ HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลอีกที่ได้รับความนิยม เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุน มีความเสถียรทางความร้อนสูงและยังสามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีได้ง่าย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความแรงของกรดสูงจึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆ ในปริมาณมากทำให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ และยังทำให้เกิดถ่านบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย แต่ไม่นานมานี้มีงานวิจัยพบว่าโลหะฟอสเฟตนั้นมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้และมีความแรงของกรดไม่สูงมากนัก จึงทำให้ได้ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูง โลหะฟอสเฟตที่น่าสนใจคือ อะลูมินัมฟอสเฟตซึ่งเป็นโลหะฟอสเฟตที่สามารถเตรียมได้ง่ายด้วยการตกตะกอน นอกจากนี้อะลูมินัมฟอสเฟตยังมีความเป็นพิษน้อย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นั้นมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังนี้

$$2CO + 4H_2 \Leftrightarrow 2CH_3OH \qquad \Delta H = -90.47\ kJ/mol$$

$$2CH_3OH \Leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad \Delta H = -23.79\ kJ/mol$$

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41.17\ kJ/mol$$

ปฏิกิริยารวม $3CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ $\Delta H = -246.0\ kJ/mol$

จากปฏิกิริยารวมจะพบว่าเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน (ΔH = -246.0 kJ/mol) และทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง (250-300 องศาเซลเซียส, 50-100 บาร์) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดถ่านบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการรวมตัวของโลหะคอปเปอร์ จึงได้มีการวิจัยและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อลดการเสื่อมสภาพของตังเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำสามารถลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ได้ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นเป็นปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด หากสามารถทำให้ตำแหน่งเร่งที่สองอยู่ใกล้กันมากพอก็อาจจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมได้ ดังนั้นวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการสังเคราะห์และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมฟอสเฟต เพื่อใช้ในสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณภูมิต่ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอลคือคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์คืออะลูมินัมฟอสเฟตซึ่งเตรียมได้ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างง่าย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาวิธีการที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnO/AlPO_4$

1.2.2 ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnO/AlPO_4$

1.2.3 ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยการใช้อะลูมินัมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.4 ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตด้วยเทคนิคการตกตะกอนอย่างง่าย โดยมีสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังนี้ สารตั้งต้นคือ อะลูมินัมไนเตรตทำปฏิกิริยากับแหล่งฟอสเฟตคือ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่สภาวะพีเอช (pH) 7.0 และชนิดของสารปรับพีเอช (pH) คือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH)

1.3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnO/AlPO_4$ โดยวิธีที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation

1.3.3 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnO : AlPO_4$ คือ 1:1 2:1 3:1 และ 4:1

1.3.3 สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยมีภาวะในการสังเคราะห์ได้แก่

1.3.3.1 แก๊สสังเคราะห์มีอัตราส่วนโดยมวลของ $CO : H_2$ เท่ากับ 1:1

1.3.3.2 อุณหภูมิ 250 และ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที

1.3.3.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2500 กรัม

1.3.4 ศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารที่เตรียมได้ทั้งหมด ด้วยเทคนิคต่างๆคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3.4.1 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

1.3.4.2 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

1.3.4.3 ตรวจสอบพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

1.3.4.4 ตรวจสอบความสามารถของการรีดิวซ์ด้วยเทคนิค H_2-Temperature programmed reduction

1.3.4.5 ตรวจสอบความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH_3-Temperature programmed desorption

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

1.3.2 สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้อะลูมินัมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงประวัติและข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด โลหะฟอสเฟตรวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์

ไดเมทิลอีเทอร์ หรือดีเอ็มอี มีสูตรเคมีคือ CH_3OCH_3 มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น สามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่อถูกอัดภายใต้ความดัน ปกติถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์และสารทำความเย็นทดแทนการใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ไดเมทิลอีเทอร์สามารถจุดติดไฟได้ จึงได้รับความนิยมนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สปิโตรเลียมเหลว และยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเครื่องกังหันแก๊ส นอกจากนั้นยังมีค่าซีเทนสูง ประมาณ 55 เมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไปและไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลในรถบรรทุกได้ ยังมีการคาดการณ์ว่าจะสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสลายตัวได้เองในบรรยากาศ ดังนั้นไดเมทิลอีเทอร์จึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกแห่งศตวรรษที่ 21 เลยทีเดียว

2.1.1 การใช้ไดเมทิลอีเทอร์ในครัวเรือน

แก๊สธรรมชาติและแก๊สปิโตรเลียมเหลวเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในครัวเรือน โดยองค์ประกอบของแก๊สธรรมชาติคือ มีเทน (CH_4) สำหรับการใช้ในครัวเรือนนั้นแก๊สธรรมชาติจะขนส่งมาทางท่อส่งแก๊ส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ โพรเพน (C_3H_8) และบิวเทน (C_4H_{10}) จะขนส่งโดยใช้ถังอัดความดัน คุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สธรรมชาติ โพรเพน บิวเทน และไดเมทิลอีเทอร์แสดงดังตารางที่ 2.1 ซึ่งพบว่าไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวโดยสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายโดยใช้ความดันต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าไดเมทิลอีเทอร์มีความดันไอประมาณ 8.4 บาร์ที่อุณหภูมิ 37.8 องศาเซลเซียล ซึ่งน้อยกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวที่มีความดันไอ 13.8 บาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สเชื้อเพลิง[1]

	Methane	Propane	Butane	DME
Chemical formula	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_6O
Normal boiling point (°C)	-161.5	-42.07	-0.6	-24.9
Explosion limit (%)	5-15	2.1-9.5	1.9-8.5	3.4-17
Lower heating value (kJ/kg)	49,900	46,360	45,740	28,620
Auto-ignition temperature (°C)	595	450	405	235
Specific gravity to air	0.55	1.53	2.01	1.6
Vapour pressure at 20 °C (bar)	-	8.4	2.1	5.1

ดังนั้นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับแก๊สปิโตรเลียมเหลว สามารถใช้กับไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง Christopher A. Frye และคณะ[2] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเผาไหม้ของ โพรเพน บิวเทน และไดเมทิลอีเทอร์ โดยพบว่าไดเมทิลอีเทอร์มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์น้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เมื่อควบคุมให้อัตตราการไหลของอะตอมคาร์บอนและอัตราการปล่อยพลังงานมีค่าคงที่ Mario Marchionna และคณะ[3] ศึกษาลักษณะการเผาไหม้ของโพรเพน บิวเทน แก๊สปิโตรเลียมเหลวและไดเมทิลอีเทอร์ ในการใช้ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะต้องมีการปรับแต่งหัวเตาของแก๊สปิโตรเลียมเหลวอย่างเช่น เส้นผ่าศูนย์กลางของหัวฉีด เพื่อให้มีการผสมกับอากาศดีขึ้น จึงได้มีการออกแบบหัวเตาเพื่อใช้ในการเผาไหม้แก๊สผสมระหว่างแก๊สปิโตรเลียมเหลวและไดเมทิลอีเทอร์ โดยพบว่าเมื่อใช้ไดเมทิลอีเทอร์ประมาณ 15-20 เปอร์เซนต์ จะมีการเผาไหม้ดีที่สุด

2.1.2 การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง

คุณสมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิงการขนส่งแสดงดังตารางที่ 2.2 เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เมทานอลมีค่าออกเทนที่สูงจึงเหมาะที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ spark-ignition (SI) ในขณะที่ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าซีเทนที่สูงเหมาะที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ compression-ignition (CI) ไดเมทิลอีเทอร์มีข้อดีหลายอย่างที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ อย่างเช่น ไม่มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์และสารประกอบอะโรมาติก มีจุดเดือดที่ต่ำเมื่อฉีดเข้าเครื่องยนต์สามารถกลายเป็นไอได้ทันที ในโมเลกุลมีปริมาณของออกซิเจนประมาณ 34.8 เปอร์เซ็น และไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอน จากการศึกษาของนักวิจัยพบว่า เมื่อเชื้อเพลิงมีปริมาณของออกซิเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในโมเลกุลมากกว่า 30 เปอร์เซ็นจะไม่พบเขม่าและฝุ่นควันเมื่อเกิดการเผาไหม้ ข้อเสียของไดเมทิลอีเทอร์คือ มี energy density และความหนืดต่ำ จึงต้องใช้งานในการบีบอัดมากกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากนี้ยังมี lower heating value ต่ำจึงต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ ซึ่งเป็นปัญหาหลักในการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง [1,4]

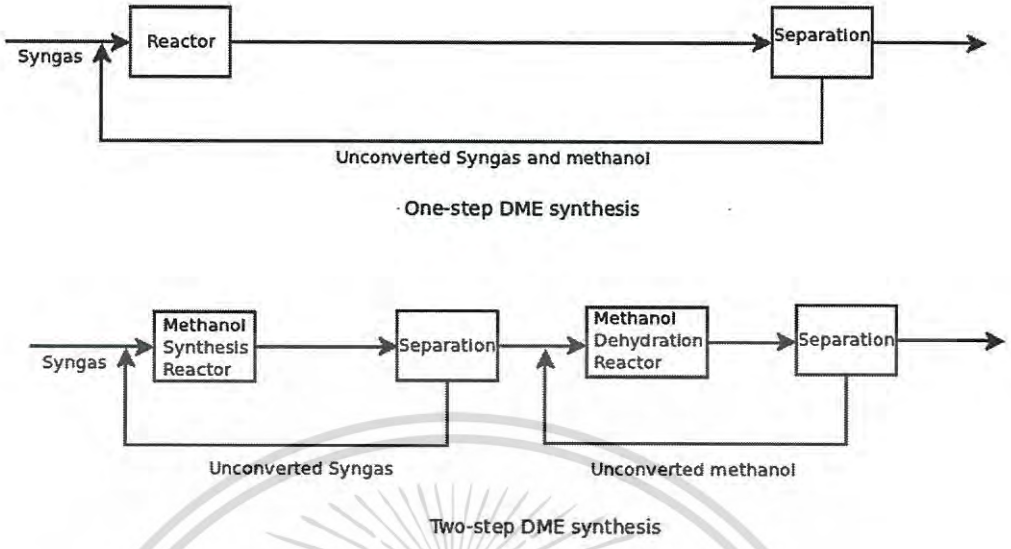
	Gasoline	Diesel	Ethanol	Methanol	DME
Chemical formula	C_4-C_{12}	C_{10}-C_{15}	C_2H_5OH	CH_3OH	CH_3OCH_3
Normal boiling point (°C)	38-204	125-240	78.8	64.0	-24.9
Explosion limit (%)	0.6-7.5	1.4-7.6	3.5-19	5.5-30	3.4-17
Lower heating value (kJ/kg)	41,660	43,470	26,870	19,990	28,620
Auto-ignition temperature (°C)	246-280	210	365	385	235
Octane number	82-92	25	113	123	-
Cetane number	-	40-55	-	5	55-60
Sulphur content (ppm)	~200	~250	0	0	0

2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

2.2.1 สารตั้งต้นและกระบวนการผลิต

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งแก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากหลายแหล่ง เช่น ถ่านหิน ชีวมวล แก๊สธรรมชาติ กากของเสีย เป็นต้น องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์จะขึ้นอยู่กับกระบวนการแก๊สซิฟิเคชั่น(Gasification) และกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนจะขึ้นอยู่กับแหล่งของแก๊สสังเคราะห์นั้นๆ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากแก๊สธรรมชาติจะมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง ในขณะที่แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากถ่านหินจะมีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนที่ต่ำ เนื่องจากอัตราส่วนของ CO และ H_2 ที่หลากหลาย จึงต้องมีการปรับอัตราส่วนให้เหมาะสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ นอกจากนี้แก๊สสังเคราะห์ยังมีแก๊สพิษอย่างเช่น H_2S, HCl, HCN เป็นองค์ประกอบ ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์[6]

แก๊สเหล่านี้จะทำให้ตังเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ จึงต้องมีการกำจัดออกจากสารตั้งต้น

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ สามารถผลิตได้จากทางตรงและทางอ้อม แสดงดังรูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ทางอ้อมจะเริ่มจากการผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ ทำเมทานอลให้บริสุทธิ์ จากนั้นสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ส่วนการสังเคราะห์ทางตรง การสังเคราะห์เมทานอลและการขจัดน้ำของเมทานอลจะสามารถทำได้ในเตาปฏิกรณ์อันเดียว ซึ่งในปัจจุบันนี้การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์โดยทางอ้อม แต่การสังเคราะห์ทางตรงก็มีข้อเสียคือ การแยกไดเมทิลอีเทอร์ออกจากแก๊สอื่นๆอย่างเช่น CO, CO_2, H_2O, H_2 และ CH_3OH มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง

2.2.2 เทอร์โมไดนามิกของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์มีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือ[1,5]

Methanol synthesis

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ $\Delta H_{298.15K} = -90.47$ kJ/mol; $\Delta G_{298.15K} = -25.17$ kJ/mol

Methanol dehydration

$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ $\Delta H_{298.15K} = -23.79$ kJ/mol; $\Delta G_{298.15K} = -16.75$ kJ/mol

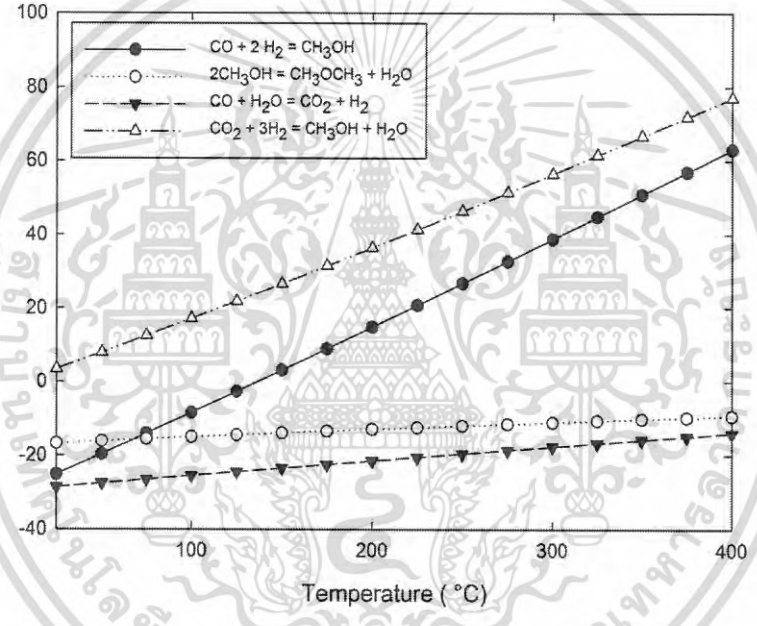
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Water gas shift (WGS)

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H_{298.15K} = -41.17$ kJ/mol; $\Delta G_{298.15K} = -28.63$ kJ/mol

นอกจากนี้คาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชั่นเปลี่ยนไปเป็นเมทานอลได้ ดังปฏิกิริยา

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H_{298.15K} = -49.43$ kJ/mol; $\Delta G_{298.15K} = 3.46$ kJ/mol



รูปที่ 2.2 พลังงานอิสระของกิบส์ของแต่ละปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน[6]

จากเอนทัลปีและพลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยาที่ 298.15 องศาเคลวิน จะพบว่าพลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยา Methanol synthesis, Methanol dehydration และ Water gas shift (WGS) มีค่าเป็นลบ ในขณะที่ปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation พลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเป็นบวก เอนทัลปีของทั้งสี่ปฏิกิริยามีค่าเป็นลบ แสดงว่าทุกปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน แต่ในทางอุตสาหกรรมสภาวะภายในเตาปฏิกรณ์จะแตกต่างจากสภาวะมาตรฐาน รูปที่ 2.2 แสดงพลังงานอิสระของกิบส์ของแต่ละปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เองที่อุณหภูมิต่ำกว่า 140 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองไม่ได้ในทุกช่วงอุณหภูมิที่แสดงในรูปที่ 2.2 ดังนั้นปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียสและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า จึงต้องใช้ความดันสูง สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลและปฏิกิริยา Water gas shift เป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เองในทุกช่วงอุณหภูมิที่แสดง

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์จะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสองหน้าที่คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเพื่อใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเพื่อใช้ในการขจัดน้ำของเมทานอลเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์

2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ในปี 1923 มีการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา zinc oxide/chromia [7] ซึ่งพบข้อเสียคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ต่ำ ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง จนกระทั่งในปี 1960 จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ซิงออกไซด์[7,8] แต่ก็ยังพบข้อเสียคือ มีอายุการใช้งานต่ำ ไม่เสถียรต่อความร้อนและต้องมีการกำจัดซัลเฟอร์ออกจากสารตั้งต้น จึงได้มีการศึกษาเพื่อลดข้อเสียที่เกิดขึ้นโดยการใช้อะลูมิเนียมและโครเมียมรวมกับโลหะคอปเปอร์ซิงออกไซด์[7] จากการทดลองพบว่า อะลูมิเนียมมีความเสถียรมากกว่า จึงได้มีการปรับปรุงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเพิ่มธาตุต่างๆ เช่น โบรอน ซิลเวอร์ แมงกานีส ซีเรียม ทังสเตน โครเมียม วาเนเดียม แมกนีเซียม และพาลาเดียม ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้ดีขึ้น ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ โลหะคอปเปอร์จะเป็นตำแหน่งเร่งสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและปฏิกิริยา Water gas shift ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยานั้นจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์เป็นหลัก ซิงค์ออกไซด์จะเป็นตัวที่ทำให้โลหะคอปเปอร์มีการกระจายตัวที่สูงขึ้น ทำให้ตำแหน่งเร่งที่จะเกิดปฏิกิริยาหรือให้สารตั้งต้นมาเกาะมีจำนวนมากขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มโลหะประจุ 3+ อย่างอะลูมิเนียมออกไซด์เข้าไปก็จะช่วยให้โลหะคอปเปอร์เกิดการกระจายตัวได้ดี ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและยังช่วยลดการเกิดซินเทอริงของโลหะคอปเปอร์ได้อีกด้วย จากงานวิจัยพบว่าขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ พบว่าจะขึ้นอยู่กับสภาวะและขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ออกไซด์ ชนิดของสารตกตะกอน และอุณหภูมิใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเผาเพื่อให้เกิดโลหะออกไซด์เป็นต้น[9] มีงานวิจัยศึกษาเกี่ยวกับอัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ออกไซด์ พบว่าเมื่ออัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ออกไซด์มีค่าต่ำ จะทำให้เกิดปฏิกิริยา Water gas shift ได้ดี และเมื่ออัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ออกไซด์สูงขึ้น จะทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์สูงขั้น ทำให้การกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์สูงขึ้นด้วย ปี 2003 Prasert Reubroycharoen และคณะ[10] ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับประสิทธิภาพการ สังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์เมื่ออัตราส่วนของ Cu:Zn แตกต่างกัน จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน 1:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวมากที่สุดและมีร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกรดที่ใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชั่นของเมทานอลนั้นมีอยู่หลายชนิดที่สามารถนำมาใช้ได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันออกไป ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดที่ต่ำ ซึ่งความแรงของกรดจะมีผลเกี่ยวข้องกับร้อยละผลผลิตและร้อยละการเลือกเกิด จากการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดพบว่า สามารถเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายชนิดเช่น ไดเมทิลอีเทอร์ พาราฟิน โอเลฟิน หรืออะโรมาติก โดยเมื่อใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์จะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง ในที่นี้จะกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ซีโอไลต์และโลหะฟอสเฟต

1) แกมมาอะลูมินา

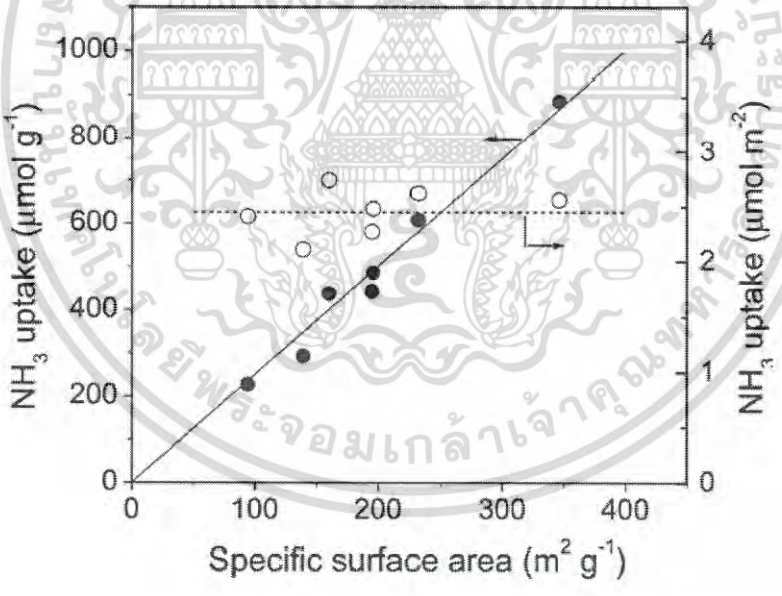
แกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก พื้นที่ผิวสูง สามารถความร้อนได้สูง มีอายุการใช้งานที่นาน และมีร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของไดเมทิลอีเทอร์สูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ นอกจากนี้แกมมาอะลูมินายังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตอัลเคนหรืออีเทอร์ตัวอื่นๆ จากแอลกอฮอล์ได้ดี เนื่องจากมีความเป็นกรดที่เหมาะสม

Dong Min Sung และคณะ[11] ได้ศึกษาการใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล โดยใช้อะลูมินาที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันคือ α-Al_2O_3, κ-Al_2O_3, η-Al_2O_3 และ γ-Al_2O_3 จากการทดลองพบว่า η-Al_2O_3และ γ-Al_2O_3 มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มากกว่า α-Al_2O_3และ κ-Al_2O_3 นอกจากนี้โลหะออกไซด์ก็สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น ซิลิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กา-อะลูมินา สามารถเปลี่ยน Bronsted sites เป็น Lewis sites โดยใช้ความร้อน และเนื่องจากความเป็นกรดที่แรงจึงทำให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าต่ำ การใช้เบสอ่อนเพื่อลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูงขึ้น การใช้นิคเกิลออกไซด์สามารถลดความเป็นกรดของอะลูมินาและซิลิกา-อะลูมินาได้

Yoo และคณะ[12] ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของอะลูมินา โดยตรวจสอบจากประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ พบว่านอกจากความเป็นกรดแล้ว โครงสร้างของอะลูมินายังเป็นปัจจัยที่สำคัญสำหรับการเร่งปฏิกิริยา Kondarides และคณะ [13] พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับ พื้นที่ผิว ความเป็นผลึก และปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดของอะลูมินา จากการใช้เทคนิค Temperature-programmed ammonia desorption (NH_3-TPD) ปริมาณของแอมโมเนียที่ใช้ต่อกรัม จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวของอะลูมินาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปริมาณของแอมโมเนียที่คายซับออกมาต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของอะลูมินา[13]

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของอะลูมินาจะสูงขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่เมื่อมีรูพรุนสูงหรือมีผลึกขนาดเล็ก จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำลง จากงานวิจัยหลายๆงานวิจัยอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลที่ดี แต่อะลูมินาก็มีข้อเสียหลายอย่างเช่น เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงมาก เกิดการแย่งชิงการดูดซับน้ำที่ผิวของอะลูมินา เนื่องจากพื้นผิวของอะลูมินาเป็น

เอกสารนี้ใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบไฮโดรฟิลิก เป็นต้น จึงได้มีการศึกษาและวิจัยมากมายเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพ การเลือกจำเพาะและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมสารประกอบออกไซด์บางชนิดลงไป Yaripour และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอะลูมินากับอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซิลิกา จากผลการวิจัยพบว่าอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซิลิกามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงขึ้นและมีพื้นที่ผิวสูงขึ้น นอกจากนี้ยังไม่พบสารผลิตภัณฑ์ร่วมเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงด้วยซิลิกา ซึ่งพบว่ามีมีเทนเป็นสารผลิตภัณฑ์ร่วม นอกจากนี้การผสมระหว่างแกมมาอะลูมินาและผลึกอะลูมินาแบบอื่นๆ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลได้ โดย Khom และคณะ [15] พบว่าหลังจากผสมแกมมาอะลูมินากับไคอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะทำให้ความหนาแน่นและความแรงของกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตของดีเอ็มอีสูงถึงร้อยละ 80 และยังพบว่ามีอายุการใช้งานนานกว่าเมื่อเทียบกับแกมมาอะลูมินา

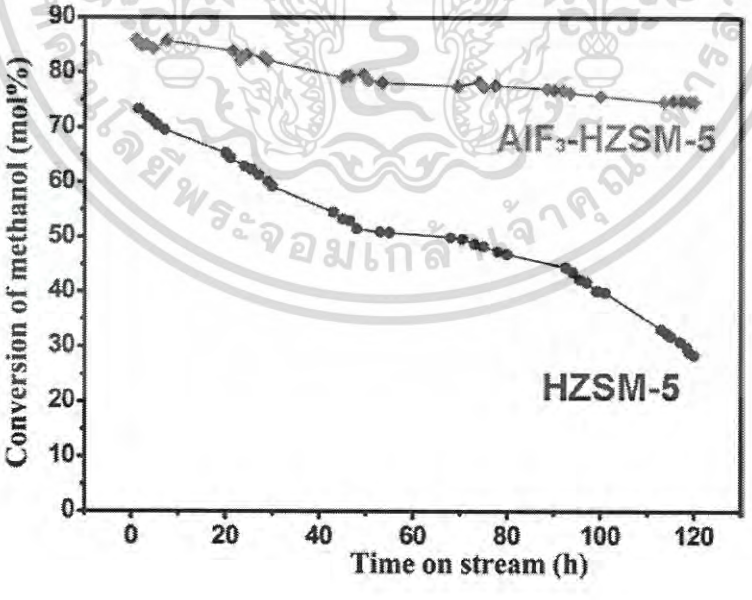
2) ซีโอไลต์

นอกจากอะลูมินาแล้วซีโอไลต์ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล เนื่องจากมีเสียรภาพทางไฮโดรเทอมอลและสามารถใช้อุณหภูมิต่ำๆได้ โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของกรดอยู่ในช่วงกลางๆหรือกรดอ่อนๆ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สารผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นอย่างเช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและถ่านโค้ก มักเกิดมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีความแรงของกรดสูง ทำให้การเลือกจำเพาะการเกิดไดเมทิลอีเทอร์มีค่าต่ำ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีกี่ปรับเปลี่ยนและปรับปรุงความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยการเติมธาตุบางอย่างลงไปเพื่อทำให้การเลือกเกิดจำเพาะและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น Stephen J. DeCanio และคณะ[16] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลโดยใช้ซีโอไลท์ HY, H-ZSM-5 และซีโอไลท์ Y ที่ถูกขจัดอะลูมินัมออกจากโครงสร้าง (Dealuminated) โดยพบว่าซีโอไลท์ทุกชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้ โดยซีโอไลท์ Y ที่ถูกขจัดอะลูมินัมออกจากโครงสร้างสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียล แต่พบว่าที่อุณหภูมิสูงจะเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากกว่าไดเมทิลอีเทอร์

Jun และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาการลดความแรงของกรดบนโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยใช้โซเดียมไอออน พบว่าประสิทธิภาพการเลือกจำเพาะและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ใช้ช่วงอุณหภูมิในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์อยู่ในช่วง 230 – 340 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความแรงของกรดบนพื้นที่ผิวถูกแทนที่โซเดียมไอออน ทำให้การเกิดผลิตภัณฑ์ร่วม การเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและการเกิดถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงนอกจากนี้โลหะบางชนิดสามารถใช้ปรับปรุงคุณสมบัติของซีโอไลต์ได้ Hou และคณะ [18] ได้ศึกษาการปรับปรุงซีโอไลต์วายด้วยโลหะหลายชนิด คือ แลนทานัม ซีเรียม พาซิโอดิเมียม นีโอดิเมียม สมาเรียม และยูโรเปียม โดยใช้เทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโลหะจะเกิดเอนแคปซูเลตอยู่ใน supercage ของซีโอไลต์วาย แลนทานัมและซีเรียมทำให้ความแรงของกรดลดลงและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและมีเสถียรภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะตัวอื่นๆ จากงานวิจัยจากหลายงานวิจัยจะพบว่า คุณสมบัติทางกายภาพ รูพรุนแบบมีโซและขนาดของผลึกซีโอไลต์มีผลต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล Xioa และคณะ [19] ได้ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของ HZSM-5 ด้วยอะลูมิเนียมฟลูออไรด์ พบว่าคุณสมบัติของ HZSM-5 ทางด้านโครงสร้าง พื้นผิวและความเป็นกรดจะเปลี่ยนไปเมื่อใช้ปริมาณของอะลูมิเนียมฟลูออไรด์ที่แตกต่างกัน ปริมาณของอะลูมิเนียมฟลูออไรด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก โดยทำให้ประสิทธิภาพและเสถียรภาพของการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ HZSM-5 ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ร้อยละการเปลี่ยนไปของเมทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยอะลูมิเนียมฟลูออไรด์[19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) โลหะฟอสเฟต

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al_2O_3 , TiO_2–ZrO_2 , silica-alumina และ zeolites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดค่อนข้างสูงทำให้ไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ อีกทั้งเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการไม่สูงมากนัก และยังเสื่อมสภาพได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงจะทำให้กระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอลิฟินส์และไม่หยุดอยู่ที่ไดเมทิลอีเทอร์ อีกทั้งเมื่อการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะทำให้เกิดถ่านบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ มีการวิจัยพบว่า อะลูมินัมฟอสเฟตสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้ เนื่องจากมีความเป็นกรดที่ไม่สูงมากนักและยังสามารถเตรียมได้ง่าย

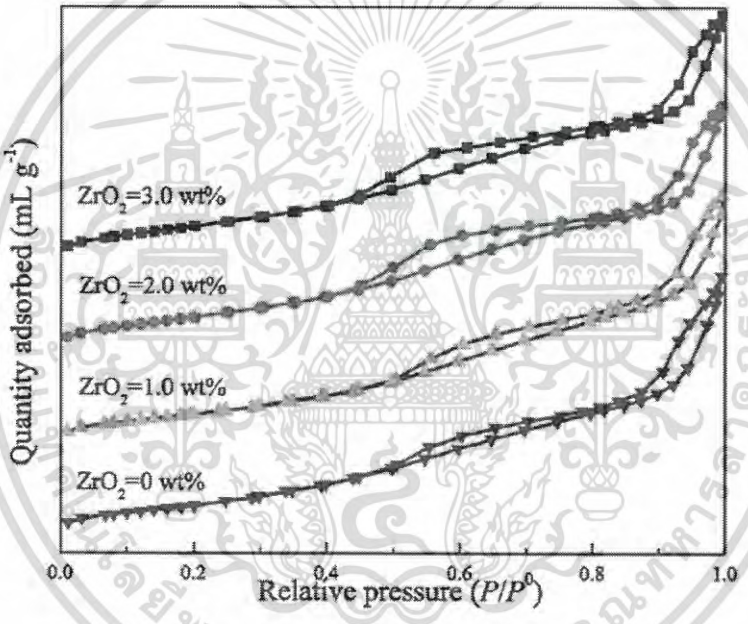
ในปี 2005 Yaripour และคณะ[20] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลโดยใช้เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ γ-Al_2O_3, silica-titania และอะลูมินัมฟอสเฟตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่า silica-titania มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลต่ำที่สุด ในขณะที่อะลูมินัมฟอสเฟตมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยความเป็นกรดที่ผิวของอะลูมินัมฟอสเฟตจะลดลงเมื่ออัตราส่วนของ Al/P เพิ่มขึ้น ต่อมาในปี 2009 Yaripour[21] ได้มีการศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้อัตราส่วนของ Al/P ที่แตกต่างกันคือ 0.5-3 เปรียบเทียบกับ γ-Al_2O_3 จากการศึกษาพบว่าอะลูมินัมฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าเมื่อเทียบกับ γ-Al_2O_3 และพบว่าพื้นที่ผิวของอะลูมินัมฟอสเฟตเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ Al/P เพิ่มขึ้น อะลูมินัมจะมีความแรงของกรดที่เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและพบว่าอะลูมินัมฟอสเฟตที่มีอัตราส่วน Al/P = 1.5 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลสูงที่สุด

2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เป็นการรวมตำแหน่งเร่ง 2 ชนิดเข้าด้วยกัน ด้วยวิธี Physical mixing หรือใช้เทคนิคอื่นๆที่เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นหลัก เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการพัฒนาและใช้งานมานานกว่า 10 ปี ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการดีไฮเดรชันของเมทานอลสามารถใช้ได้หลายชนิดดังที่กล่าวมาแล้ว เช่น แกมมาอะลูมินาหรือซีโอไลต์ เป็นต้น ปัจจัยที่สำคัญสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคือ อัตราส่วนและสภาวะที่เหมาะสมขององค์ประกอบทั้งสอง การควบคุมความเป็นกรดของซีโอไลต์โดยการเติมโลหะออกไซด์บางชนิดลงไปก็เป็นสิ่งที่สำคัญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Mao และคณะ [22] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมออกไซด์และ HZSM-5 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ พบว่าการเลือกจำเพาะของไดเมทิลอีเทอร์สูงขึ้นและสารผลิตภัณฑ์ร่วม เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของดีเอ็มอีมีน้อยลง เนื่องจากตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตด ซึ่งมีความแรงของกรดสูงมีปริมาณน้อยลง ในขณะที่ตำแหน่งกรดแบบลิวอิสที่มีความแรงของกรดต่ำมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น โดยการเลือกเกิดจำเพาะของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 49 เป็นร้อยละ 64



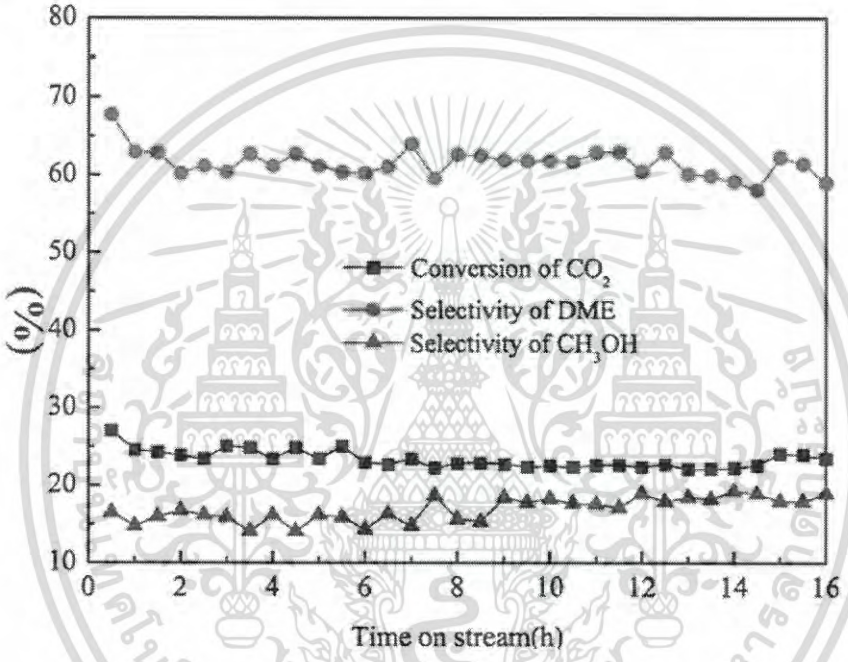
รูปที่ 2.5 การดูดซับแบบกายภาพของแก๊สไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO\text{-}Fe_2O_3\text{-}ZrO_2$ เมื่อใช้ปริมาณของเซอโครเนียมออกไซด์แตกต่างกัน [23]

นอกจากนี้การปรับปรุงโลหะออกไซด์ก็มีส่วนสำคัญสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ Ji และคณะ [23] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการผสมระหว่าง HZSM-5 กับคอปเปอร์ออกไซด์ไอออนออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเซอโคเนียมออกไซด์ พบว่าโลหะเซอโคเนียมสามารถทำให้รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้นเมื่อใช้เซอโครเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก รูปที่ 2.5 แสดงการดูดซับแบบกายภาพของแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปฏิกิริยาเมื่อใช้ปริมาณของเซอโครเนียมออกไซด์แตกต่างกัน เซอโคเนียมยังช่วยให้คอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรีดิวส์ได้ดีขึ้น เพิ่มพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ทำให้มีตำแหน่งเร่งมากขึ้นด้วย ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละผลผลิตของดีเอ็มอีสูงขึ้นและพบว่าในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยา 16 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกจำเพาะของไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอลมีค่าคงที่แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกจำเพาะของไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอลเมื่อใช้ $CuO\text{-}Fe_2O_3\text{-}ZrO_2/HZSM\text{-}5$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

2.4 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นั้นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเป็นอย่างยิ่ง ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดต่ำเกินไป ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่เกิดขึ้นจะไม่เพียงพอ แต่ถ้าความเป็นกรดนั้นสูงมากเกินไปไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดขึ้นก็จะเกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทำให้การเลือกจำเพาะมีค่าต่ำ จากงานวิจัยพบว่าไดเมทิลอีเทอร์จะสามารถเกิดได้ดีเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดอยู่ในช่วงต่ำถึงปานกลางเมื่อความเป็นกรดสูงจะทำให้เกิดถ่านโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

143980

ความเป็นกรดที่เหมาะสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดสูงจะต้องทำให้ความแรงของกรดลดลง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่นานขึ้นและป้องกันการเกิดถ่านโค้ก

Yaripour และคณะ [14] ได้ศึกษาการเพิ่มความเป็นกรดของแกมมาอะลูมินาโดยการปรับปรุงด้วยซิลิกา พบว่าที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกตมีความเป็นกรดสูงขึ้นเมื่อเพิ่มประมาณของซิลิกา ปริมาณของซิลิกาที่เหมาะสมคือร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก จากนั้นความเป็นกรดจะค่อยๆลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของซิลิกาโดยพบว่าความเป็นกรดจะลดลงจนมีค่าใกล้เคียงกับแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงเมื่อใช้ซิลิการ้อยละ 15 โดยน้ำหนัก

เป็นที่รู้กันดีว่าตำแหน่งที่เป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งแบบที่เป็นกรดแบบบรอนสเตดและกรดแบบลิวอิส ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลสามารถเกิดได้ดีในกรดทั้งสองชนิด

2.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สาเหตุหลักในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดได้หลายสาเหตุเช่น การซินเทอริงของโลหะคอปเปอร์ การเกิดถ่านโค้กเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของกรดสูงเกินไป การเกิดพอยซันนิงเนื่องจากเกิดการปนเปื้อนของสารบางชนิดมาในสารตั้งต้น ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดมาจากสองสาเหตุหลักๆ คือ ตำแหน่งเร่งที่เป็นกรดถูกบดบังเนื่องจากการเกิดถ่านโค้ก และรูพรุนเกิดการอุดตันจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดการแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาในรูพรุนได้ ในการเกิดถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์นั้นเป็นกระบวนการเกิดแบบ shape-selective ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มีความโอกาสที่จะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากการเกิดถ่านโค้กมากกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก แม้ว่า HZSM-5 จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำ แต่สามารถเกิดการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ดี และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นนี้สามารถเกิดการรวมตัวแล้วเป็นสารโมเลกุลใหญ่ทำให้เกิดการอุดตันรูพรุนของซีโอไลต์เป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพ การเติมโลหะโซเดียมในปริมาณที่เหมาะสมลงไปจะช่วยลดความแรงกรดบนผิวของซีโอไลต์ลงไปได้ การเติมซิลิกาไลต์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5 ก็สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้เหมือนกัน Raoof และคณะ [24] ได้ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อศึกษาผลของน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของแกมมาอะลูมินา โดยใช้สารป้อนเข้าเป็นเมทานอลผสมกับน้ำพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลงลดประมาณ 12.5 เท่าเมื่อเทียบกับเมื่อใช้เมทานอลเป็นสารป้อนเข้าอย่างเดียว การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากเกิดการแย่งชิงการดูดซับบนตำแหน่งกรดระหว่างน้ำกับเมทานอล สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ออกไซด์ซิงออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์และแกมมาอะลูมินา การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นแก๊สไฮโดรเจนกับคาร์บอนไดออกไซด์ เทียบกับเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นไฮโดรเจนกับคาบอนมอนอกไซด์ เป็นผลอันเนื่องมาจากเมื่อปฏิกิริยามีปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของ water gas shift ทำให้เกิดน้ำในปริมาณมาก น้ำที่เกิดขึ้นจะไปแย่งชิงการดูดซับกับถ่านโค้กทำให้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

Bi-functional catalysts ประกอบด้วยบริเวณเร่งสองตำแหน่ง คือ การสังเคราะห์เมทานอลและการขจัดน้ำของเมทานอล สามารถทำได้โดยการรวมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน จากการศึกษาของนักวิจัยพบว่า ประสิทธิภาพ ร้อยละการเลือกเกิด และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียม ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี

1) Physical mixing เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่าย โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและการขจัดน้ำของเมทานอลแยกไว้ก่อน จากนั้นผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งสามารถเตรียมได้ทั้งแบบการกระจายตัวต่ำและการกระจายตัวสูง แบบกระจายตัวต่ำจะอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลในขนาดที่ต้องการจากนั้นนำไปผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลที่มีขนาดเท่ากัน ส่วนแบบกระจายตัวสูงจะผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมาบดรวมกันจากนั้นจะอัดเม็ดในขนาดที่ต้องการ นอกจากนี้ยังมีการผสมแบบเปียกโดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดในน้ำแล้วทำการปั่นกวนก่อนจะนำไปกรองแล้วนำไปอบ

2) Co-precipitation เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยออกไซด์ของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปผสมกัน จะใช้สารละลายเบสโซเดียมคาร์บอเนตหยดลงไปในสารละลายผสมของโลหะคอปเปอร์ อะลูมินัมและซิงค์ โดยควบคุมพีเอชและอุณหภูมิให้เหมาะสม จากนั้นกรองล้างตะกอนที่ได้แล้วนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังมีการใช้สารละลายโซเดียมอะลูมิเนตในการตกตะกอน โดยไอออนของ AlO_2^- จะไปจับกับไอออนบวกของคอปเปอร์และซิงค์เพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วมของคอปเปอร์ ซิงค์และอะลูมินัมออกไซด์ (เมื่อ M = คอปเปอร์, ซิงค์)

$$M^{2+} + 2AlO_2^- + 4H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + 2Al(OH)_3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) Impregnation เป็นการฝังโลหะลงไปบนตัวรองรับ เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกเพราะไม่ต้องมีขั้นตอนการกรองและการล้าง จะใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตในปริมาณที่เหมาะสมหยดลงไปบนตัวรองรับที่ต้องการ โดยตัวรองรับที่ใช้มีหลายหลายเช่น γ-Al_2O_3, อะลูมินัมฟอสเฟตเป็นต้น จากนั้นนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูง

4) Co-precipitation impregnation จะใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายผสมของคอปเปอร์และซิงค์ไนเตรตหยดลงในน้ำที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลอยู่ โดยควบคุมอุณหภูมิและพีเอชให้เหมาะสมโดยการควบคุมการไหลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายผสมของโลหะ จากนั้นนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูง

5) Sol-gel ทำการละลายคอปเปอร์และซิงค์ไนเตรตในเอทานอลแล้วนำไปใส่ในถังน้ำแข็งควบคุมอุณหภูมิที่ 0 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดสารละลายกรดออกซาลิคในเอทานอลลงไป ทำการปั่นกวนแล้วนำไประเหยเอทานอลในอ่างควบคุมความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แล้วนำเจลที่ได้ไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูง

6) Sol-gel impregnation ในวิธีนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลจะผสมในสารละลายคอปเปอร์และซิงค์ไนเตรตในเอทานอลที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสจากนั้นหยดสารละลายกรดออกซาลิคในเอทานอลลงไป ทำการปั่นกวนแล้วนำไประเหยเอทานอลในอ่างควบคุมความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แล้วนำเจลที่ได้ไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูง

2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไดเมทิลอีเทอร์

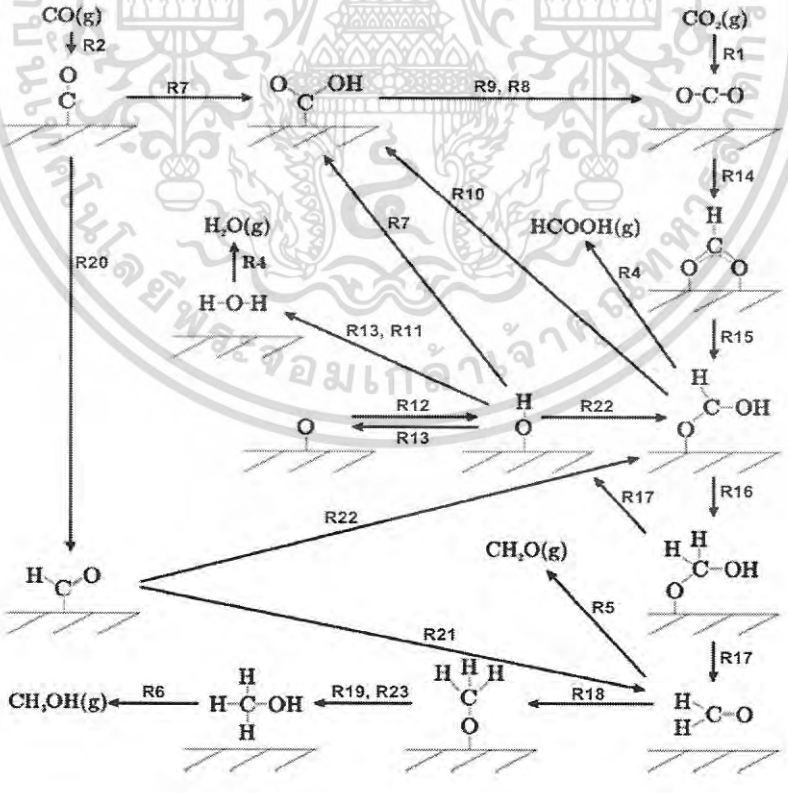
ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ CO-hydrogenation, CO_2-hydrogenation, Methanol dehydration และ Water gas shift (WGS)

2.7.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

มีการใช้หลากหลายวิธีในการศึกษากลไกการสังเคราะห์เมทานอล เช่น การสลายตัวของเมทานอลที่ความดันต่ำ การดูดซับร่วมของสารตั้งต้นและการสลายตัวทางความร้อน การใช้สารกัมมันตภาพรังสี การใช้วิธีทางสเปกโตรสโคปี เป็นต้น แต่วิธีการต่างๆเหล่านี้ก็ยังไม่สามารถอธิบายกลไกได้อย่างชัดเจน คือ ยังไม่ทราบแน่ชัดว่าเมทานอลถูกสังเคราะห์ได้จากคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์ และตำแหน่งเร่งที่แน่นอนในการสังเคราะห์เมทานอล ก่อนหน้านี้เชื่อว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาหลักในการสังเคราะห์เมทานอล แต่จากการศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ Chinchen และคณะในปี 1987 โดยใช้ Isotope labeling พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้นต้นหลัก [6,25] ในปี 1995 Shin-ichiro Fujita [26] ได้ศึกษากลไกการสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าการสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดขึ้นที่ผิวของคอปเปอร์ในขณะที่การสังเคราะห์จากคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดที่ผิวของตัวรองรับหรือซิงค์ออกไซด์ การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้เร็วกว่าการสังเคราะห์จากคาร์บอนมอนอกไซด์และฟอร์เมตบนคอปเปอร์ (HCOO-Cu) จะไม่เกิดขึ้นในกรณีที่สังเคราะห์จากคาร์บอนมอนอกไซด์ จากสภาวะที่ใช้ในการทดลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชั่นของ HCOO-Cu จะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชั่นของ HCOO-Zn ทำให้อัตราการเปลี่ยน CH_3O-Zn ไปเป็นเมทานอลในกรณีที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นเกิดได้เร็วกว่าเมื่อใช้คาร์บอนมอนอกไซด์ รูปที่ 2.7 แสดงกลไกการสังเคราะห์เมทานอลและ water gas shift ซึ่งศึกษาโดย L. C. Grabow และ M. Mavrikakis ในปี 2011[25] โดย R# คือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.7 กลไกการสังเคราะห์เมทานอลและ water gas shift [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล (* คือ ตำแหน่งที่มีการดูดซับ)[25]

No.	reaction	No.	reaction
R1	$CO_2 + * \longrightarrow CO_2*$	R13	$2\ OH* \longrightarrow H_2O* + O*$
R2	$CO + * \longrightarrow CO*$	R14	$CO_2* + H* \longrightarrow HCOO* + *$
R3	$H_2O + * \longrightarrow H_2O*$	R15	$HCOO* + H* \longrightarrow HCOOH* + *$
R4	$HCOOH + * \longrightarrow HCOOH*$	R16	$HCOOH* + H* \longrightarrow CH_3O_2* + *$
R5	$CH_2O + * \longrightarrow CH_2O*$	R17	$CH_3O_2* + * \longrightarrow CH_2O* + OH*$
R6	$CH_3OH + * \longrightarrow CH_3OH*$	R18	$CH_2O* + H* \longrightarrow CH_3O* + *$
R7	$CO* + OH* \longrightarrow COOH* + *$	R19	$CH_3O* + H* \longrightarrow CH_3OH*$
R8	$COOH* + * \longrightarrow CO_2* + H*$	R20	$CO* + H* \longrightarrow HCO* + *$
R9	$COOH* + OH* \longrightarrow CO_2* + H_2O*$	R21	$HCO* + H* \longrightarrow CH_2O* + *$
R10	$COOH* + H* \longrightarrow HCOOH* + *$	R22	$HCOOH* + * \longrightarrow HCO* + OH*$
R11	$H_2O* + * \longrightarrow OH* + H*$	R23	$CH_3O* + HCO* \longrightarrow CH_3OH* + CO*$
R12	$OH* + * \longrightarrow O* + H*$		

ในปี 2001 Noritatsu Tsubaki[8] ได้ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับคอปเปอร์ซิงออกไซด์ แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้จะมีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบ โดยใช้อุณหภูมิต่ำ (150 -170 °C) และความดันต่ำ (30-50 บาร์) คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวกลางในปฏิกิริยา จากรูปที่ 2.8 ROH เป็นแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการเปลี่ยนปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิสูงให้สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

$$CO_2 + 1/2H_2 + Cu \leftrightarrow HCOOCu$$

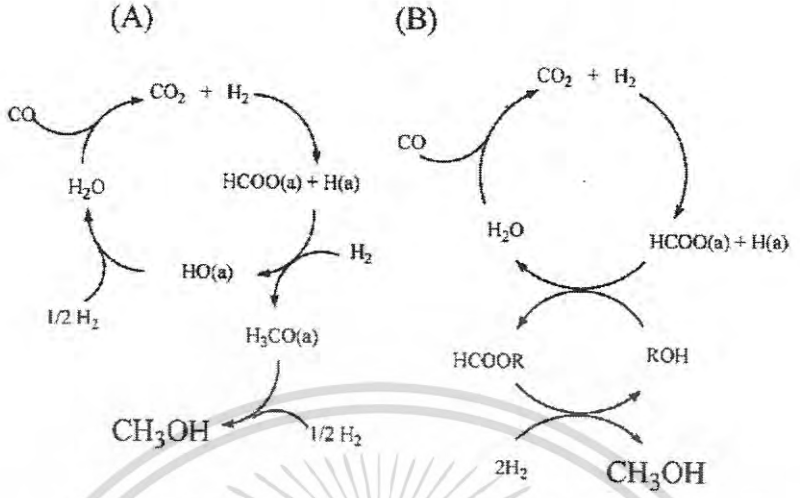
$$HCOOCu + ROH \leftrightarrow HCOOR + CuOH$$

$$HCOOR + 2H_2 \leftrightarrow ROH + CH_3OH$$

$$CuOH + 1/2H_2 \leftrightarrow H_2O + Cu$$

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$$

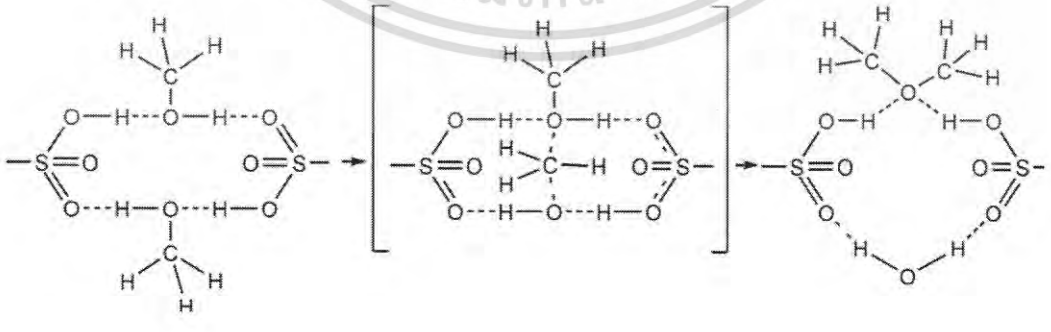
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 กลไกการสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์ (A) การสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิสูง (B) การสังเคราะห์เมทานอลที่อุณภูมิต่ำโดยใช้แอกอฮอล์เป็นตัวกลาง[8]

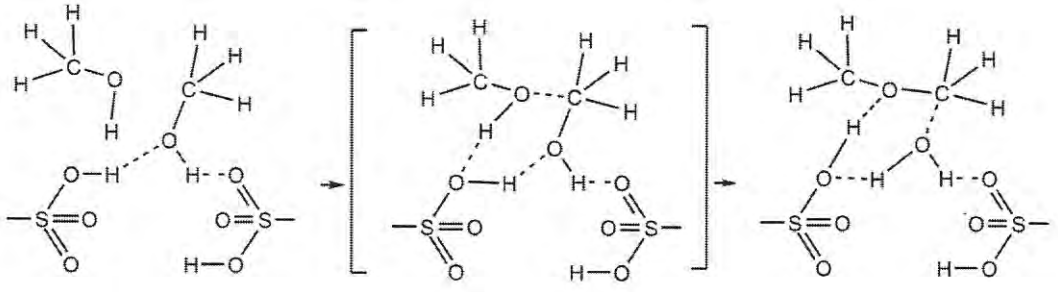
2.7.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

การขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจไม่ได้เกิดเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์แต่อาจจะมีโอเลฟินส์ พาราฟินส์หรือสารประกอบอะโรมาติกด้วย ทั้งนี้ขึ้นกับความแรงของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกลไกปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆคือ Langmuir–Hinshelwood (Gates and Johanson, 1971) และ Eley–Rideal (Kiviranta-Paakkonen et al., 1998)[27]



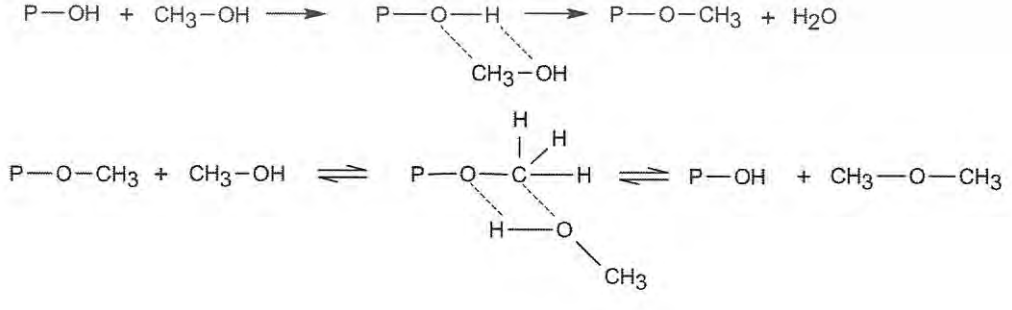
รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลแบบ Langmuir–Hinshelwood[27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลแบบ Eley–Rideal[27]

กลไกของ Langmuir–Hinshelwood จะมีทั้ง Acidic sites และ Basic sites บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโมเลกุลของเมทานอล 2 โมเลกุลจะจับกับ Acidic sites และ Basic sites ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1 โมเลกุลของไดเมทิลอีเทอร์และ 1 โมเลกุลของน้ำแสดงดังรูปที่ 2.9 ในกรณีของ Eley–Rideal โมเลกุลของเมทานอลจะจับที่ Acidic sites เท่านั้น โดย Acidic sites จะจับที่ออกซิเจนซึ่งเป็นตำแหน่งนิวคลีโอไฟด์ (nucleophile) จากนั้นเมทานอลที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปจับกับโมเลกุลเมทานอลที่เป็นแก๊สเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ แสดงดังรูปที่ 2.10 ในปี 2010 Lertjiamratn K. และคณะ[37]ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตที่ผ่านกระบวนการ Hydrothermal pretreatment พบว่าหมู่ไฮดรอกซีจะจับกับอะตอมของฟอสฟอรัส (P-OH) ทำให้เกิดการเปลี่ยนจากกรดของลิวอิสเป็นกรดของเบรินสเตดส่งผลให้ความแรงของกรดเพิ่มขึ้น หมู่ P-OH จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเกิดเป็นหมู่เมทอกซีบนผิวของออโทฟอสเฟต จากนั้นเมทานอลจะมาเกิดปฏิกิริยากับหมู่เมทอกซีนี้โดยจะเกิดกระบวนการอิเล็กตรอนเคลื่อนที่แบบ Four-member ring เพื่อเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟต[37]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.8.1 การศึกษาการสั่นของพันธะในตัวเร่งปฏิกิริยา

รังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นยาวกว่าคลื่นแสงวิสิเบิล รังสีอินฟราเรดนี้แบ่งได้เป็นสามช่วงคือ อินฟราเรดย่านใกล้ (near IR) แถบการดูดกลืนแสงของโมเลกุลในย่านนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโอเวอร์โทน ซึ่งจะเริ่มตั้งแต่ 0.8-2.5 ไมโครเมตร (12500-4000 cm^{-1}) อินฟราเรดย่านกลาง (middle IR) อยู่ระหว่าง 2.5-50 ไมโครเมตรใช้ศึกษาคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ในช่วงนี้จะแบ่งเป็นช่วงกลุ่มความถี่ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล และอินฟราเรดย่านไกล (far IR) อยู่ระหว่าง 50-100 ไมโครเมตร (200-10 cm^{-1}) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการหมุนของโมเลกุล เนื่องจากพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการทรานซิชั่นมีระดับพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อพิจารณาโมเลกุลของสารโดยทั่วไปจะประกอบด้วยอะตอมที่ยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี เมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของโมเลกุลแล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพโมเมนต์โมเลกุลนั้นก็สามารถดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ เราเรียกว่า IR active แต่ถ้าการสั่นนั้นไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพโมเมนต์ก็จะไม่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เราเรียกว่า IR inactive การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดมีรูปแบบการสั่นของโมเลกุลดังนี้

- การยืดหด (stretching) เป็นการเปลี่ยนแปลงความยาวระหว่างอะตอมที่เกิดพันธะกันอยู่ มีทั้งการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching :ν_1) และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching : ν_3) - การโค้งงอ (bending) หรือการผิดรูป (deformation) เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะ 2 อัน ที่เรียกว่า scissoring $\nu 2$

- การหมุนที่ถูกขัดขวาง (hindered rotation) หรือไลเบรชั่น (libration) เกิดจากการหมุนแบบกลับไปกลับมา (rotational oscillations) ของโมเลกุลน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับอะตอมข้างเคียง แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับทิศทางของแกนหมุนหลัก ได้แก่ rocking (Rx), wagging (Ry), twisting (Rz)

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะฟอสเฟต ซึ่งมีองค์ประกอบหน่วยย่อยในโครงสร้าง คือน้ำและฟอสเฟตแอนไอออน โดยหน่วยย่อยดังกล่าวจะมีรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังนี้

1. รูปแบบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำในโครงผลึก (Fundamental vibration mode of crystal water, H_2O)

ในช่วงความยาวคลื่นรังสีอินฟราเรด 4000-400 cm^{-1} โมเลกุลน้ำจะดูดซับรังสีแล้วทำให้เกิดการสั่นของพันธะ ซึ่งน้ำประกอบด้วย 3 อะตอม จึงสามารถแสดงรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังนี้ คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3N – 6 = (3×3) - 6 = 3 (เมื่อ N คือจำนวนอะตอมภายในโมเลกุลหรือไอออนของหน่วยย่อยโครงสร้าง) ซึ่งประกอบไปด้วย การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (symmetry stretching, ν_1) การสั่นแบบโค้งงอ (bending mode, ν_2) และการสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching : ν_1) นอกจากการสั่นพื้นฐานแล้ว โมเลกุลของน้ำยังแสดงรูปแบบการหมุนพื้นฐานอีก 3 แบบ คือ rocking (Rx), wagging (Ry) และ twisting (Rz) โดยแถบการสั่นและรูปแบบการแสดงดังตารางที่ 2.4 และ รูปที่ 2.12

ตารางที่ 2.4 แสดงแถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำในผลึกที่ช่วงเลขคลื่นต่างๆ[28]

โหมด	ช่วงของเลขคลื่น (cm^{-1})
การยืดของ O-H (ν)	3600-3000
การงอของ O-H(δ)	1660-1590
การแกว่งของ O-H(ρ)	900-350

รูปที่ 2.12 แสดงแถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำในผลึกที่ช่วงเลขคลื่นต่างๆ[29]

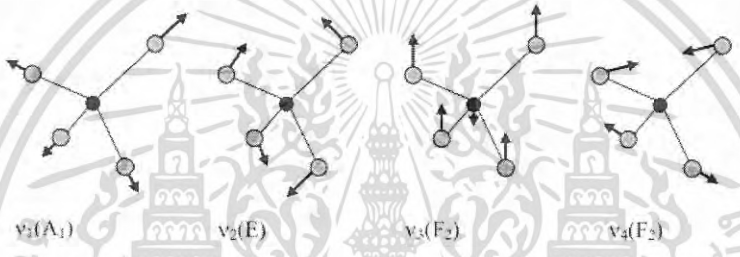
2. รูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (Fundamental vibration mode of orthophosphate anion, PO_4^{3-})

ในช่วงความยาวคลื่นรังสีอินฟราเรด 4000-400 cm^{-1} โมเลกุลของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) จะดูดซับรังสีแล้วทำให้เกิดการสั่นของพันธะ ซึ่งประกอบด้วย 5 อะตอม จึงสามารถแสดงรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังนี้ คือ 3N-6 = (3×5)-6 = 9 (เมื่อ N คือจำนวนอะตอมภายในโมเลกุลหรือไอออนของหน่วยย่อยโครงสร้าง) โดยรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออนแสดงในตารางที่ 2.5 และรูปที่ 2.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 รูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน[30]

โหมด	ช่วงของเลขคลื่น (cm^{-1})
asymmetric stretching region (ν_2)	1100-1020
symmetric stretching region (ν_1)	990-950
Asymmetric bending region (ν_4)	650-500
symmetric bending region (ν_2)	480-400



รูปที่ 2.13 รูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน[31]

2.8.2 การศึกษาโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทางรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ โดยใช้องค์ความรู้พื้นฐานของวิชาโครงสร้างผลึกซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยไม่ทำลายวัสดุโดยสามารถใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึก องค์ประกอบของสารประกอบ การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณโดยเครื่องมือที่ใช้ศึกษานี้ได้แก่ เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน ซึ่งเป็นเครื่องมือที่มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมและตรวจสอบคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนต่างๆ

รังสีเอกซ์ (X-ray หรือ RÖntgen ray) จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าพลังงานสูง ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร ตรงกับความถี่ในช่วง 30 ถึง 30,000 พิโคเฮิร์ตซ์ (1015 เฮิร์ตซ์) ถูกค้นพบครั้งแรกในวันที่ 28 ธันวาคม ค.ศ. 1895 โดยนักฟิสิกส์ชาวเยอรมันชื่อ เรินต์เกน (W.C. Röntgen) และมีการเขียนรายงานเรื่อง On a new kind of ray: A preliminary communication ขึ้นมา ซึ่งรายงานเล่มนี้ได้กล่าวถึง รังสี X ซึ่งได้ระบุไว้ว่าเป็นรังสีที่ไม่สามารถบอกประเภทได้ (จึงตั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อว่ารังสี X) ทำให้ชื่อ “รังสีเอกซ์” นี้ถูกใช้เรียกมาเป็นเวลานานและเป็นชื่อที่นิยมมากกว่าชื่อที่นักวิทยาศาสตร์ตั้งให้ว่า รังสีเรินต์เก้น (Röntgen ray) ซึ่งทำให้เรินต์เกนได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์จากการค้นพบและพิสูจน์ปรากฏการณ์นี้

ในเวลาต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์ต่อสสารต่างๆ ส่งผลให้เกิดประโยชน์ต่อวงการวิทยาศาสตร์มากมาย โดยอันตรกิริยาต่างๆ ดังกล่าวสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์สสารได้ดังนี้

ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ

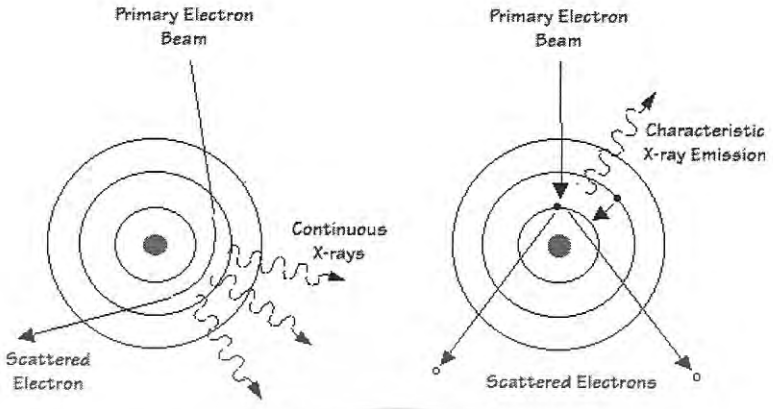
ใช้ในการศึกษาหาโครงสร้างผลึก และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถเชื่อมโยงไปยังการเกิดพันธะเคมีของสารนั้นๆได้

ใช้วิเคราะห์หาความหนาของฟิล์มบางได้อย่างแม่นยำ พร้อมทั้งวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคของผงผลึกและคำนวณหาความเครียดในเนื้อผงผลึก

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

ธาตุ ประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก และในอะตอมแต่ละตัวมีนิวเคลียสเป็นใจกลาง ซึ่งประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน ส่วนภายนอกจะมีอิเล็กตรอนวิ่งวนเป็นชั้นๆ ธาตุเบาจะมีอิเล็กตรอนโคจรอยู่น้อยชั้น ส่วนธาตุหนักจะมีอิเล็กตรอนโคจรอยู่หลายชั้น หากอะตอมของธาตุหนักถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูงอิเล็กตรอนพลังงานสูงจะเข้าไปทำอันตรกิริยากับอะตอมธาตุหนัก พร้อมกันนี้ อิเล็กตรอนพลังงานสูงอาจถูกหน่วงด้วยธาตุหนัก ส่งผลให้ความเร็วของอิเล็กตรอนลดลง อิเล็กตรอนจึงมีความไม่เสถียรเกิดขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องคายพลังงานออกมาเพื่อปรับให้อยู่ในสภาวะเสถียร โดยพลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมาส่วนหนึ่งอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ ซึ่งเรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง และรังสีเอกซ์อีกส่วนหนึ่งจะเรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่พุ่งชนอิเล็กตรอนของธาตุ ส่งผลให้อิเล็กตรอนของธาตุหลุดออก เกิดช่องว่างขึ้นในชั้นโคจรและเกิดความไม่เสถียรขึ้นในระบบ ทำให้อิเล็กตรอนวงนอกจำเป็นต้องลดระดับพลังงานลงมาพร้อมกับการคายพลังงานออกมา ซึ่งรังสีเอกซ์ประเภทนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ เนื่องจากรังสีเอกซ์ประเภทนี้ให้ความยาวคลื่นเพียงค่าเดียวซึ่งมีความเฉพาะเจาะจงสำหรับสสารแต่ละชนิด ทั้งยังมีความเข้มของรังสีสูงกว่ารังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องอีกด้วยแสดงดัง รูปที่ 2.14

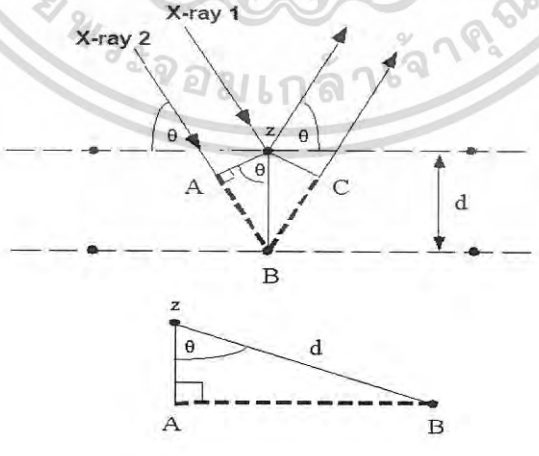
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 การเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะตัว[32]

กฎของแบรกก์

ในปี ค.ศ. 1991 W.H. Bragg และ W.L. Bragg[33] ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยชั้น (layer) หรือระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบต่างๆ จะมีความเข้มสูง ถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบแสดงดังรูปที่ 2.15 พิจารณาอะตอมในผลึกเรียงตัวเป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆกัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าในแต่ละชั้นจะ



รูปที่ 2.15 แบบจำลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนในลักษณะนี้เป็นการเลี้ยวเบนที่คล้ายกับการเลี้ยวเบนในเกรตติงแบบสะท้อน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ขึ้นกับภาวะ 2 ประการ คือ

รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีขนาดใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

พิจารณาเมื่อยิงรังสีเอกซ์กระทบผิวหน้าของผลึกเป็นมุมθ เพื่อให้เกิดการสะท้อนและกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม P และ Q จากกฎของแบรกก์ ความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบมีระยะทางเท่ากับ

$$AB + BC = n\lambda \quad (1)$$

เมื่อ n คือ ตัวเลขจำนวนเต็ม

จากรูปจะพบว่า ระยะทาง AB = BC และจากสามเหลี่ยม zAB ระยะเดินทาง AB= dsinθ ดังนั้น

$$AB = BC = d\sin\theta \quad (2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก

ดังนั้นจากสมการ (1)และ(2)อาจเขียนใหม่ได้ว่า เมื่อเกิดการแทรกสอดแบบเสริม ที่มุม"θ" จะได้สมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

โดยปกติแล้วของแข็งที่เป็นผลึกจะมีโครงสร้างที่แน่นอน โดยผลึกจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล ที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมีการซ้ำเกิดขึ้นในระยะพิกัดไกลในทุกทิศทาง มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน โดยจะศึกษาในรูปแบบโครงข่าย (lattice) ที่มีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน อาศัยหลักการสมมาตรโดยหลักการสมมาตรแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบได้แก่

ระบบไตรคลินิก (Triclinic system)

ระบบโมโนคลินิก (Monoclinic system)

ระบบออร์โธรอมบิค (Orthohombic system)

ระบบเตตระโกนอล (Tetragonal system)

ระบบลูกบาศก์ (Cubic system)

ระบบไตรโกนอล (Trigonal system)

ระบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal system)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถนำมาคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ย โดยเลือกพีคที่เป็นตัวแทนวัฏภาคโลหะหรือโลหะออกไซด์ที่สนใจและใช้ความสัมพันธ์ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสมการ

$$d_p = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

เมื่อ K คือแฟกเตอร์รูปทรงเป็นค่าคงที่ไม่มีหน่วย มีค่าระหว่าง 0.89 (ผลึกทรงกลม) ถึง 0.94 (ผลึกทรงลูกบาศก์) กรณีไม่ทราบรูปทรงของผลึกอย่างแน่ชัดให้สมมติเท่ากับ 0.90 และ β คือความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคในหน่วยเรเดียน สมการของเชอร์เรอร์เหมาะสำหรับผลึกที่มีขนากระดับนาโนเมตรหรือเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ผลึกที่มีองค์ประกอบทางเคมีไม่เป็นเนื้อเดียวกันหรือผลึกที่ไม่สมบูรณ์หรือมีการจัดเรียงอะตอมไม่เป็นระเบียบ จะให้พีคที่กว้างไม่สมมาตรหรือเกิดการเลื่อนตำแหน่งซึ่งขนาดผลึกเฉลี่ยที่คำนวณได้มีความคลาดเคลื่อนสูง สำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลคือ คอปเปอร์ซิงออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างใกล้เคียงกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS NO.89-5895 และตัวเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลคือ อะลูมินัมฟอสเฟต มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน

ตารางที่ 2.6 แลตทิซพารามิเตอร์ของไฟล์มาตรฐาน JCPDS NO.89-5895

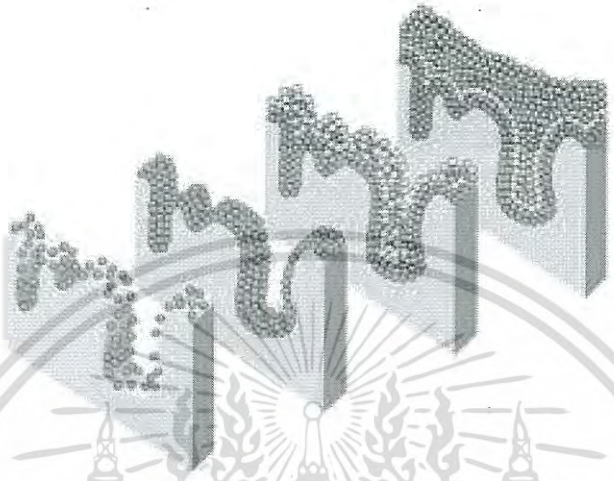
แลตทิซพารามิเตอร์	JCPDS NO.89-5895
a(Å)	4.682
b(Å)	3.424
c(Å)	5.127
β(°)	99.420

2.8.3 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

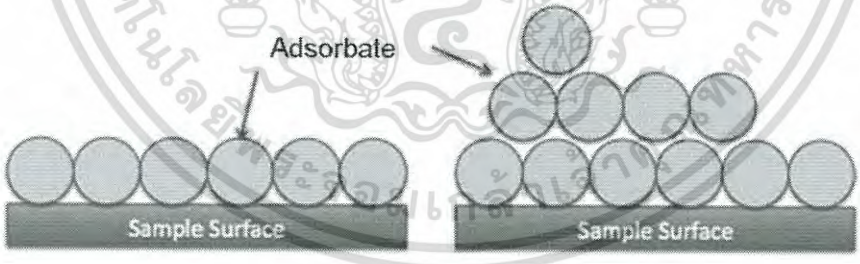
พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้น ไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นการวัดปริมาณของแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ



รูปที่ 2.16 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ[34]



รูปที่ 2.17 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ[34]

ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูนัวร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการ ดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมี ส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุล ชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือ แพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุล หลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถ เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_o) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

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

เมื่อ W คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

W_m คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

P คือความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)

P_0 คือความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (มิลลิเมตรปรอท)

C คือค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P) -1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรงแสดงดังรูปที่ 2.18 มีความชัน (slope, s) ดังสมการ

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

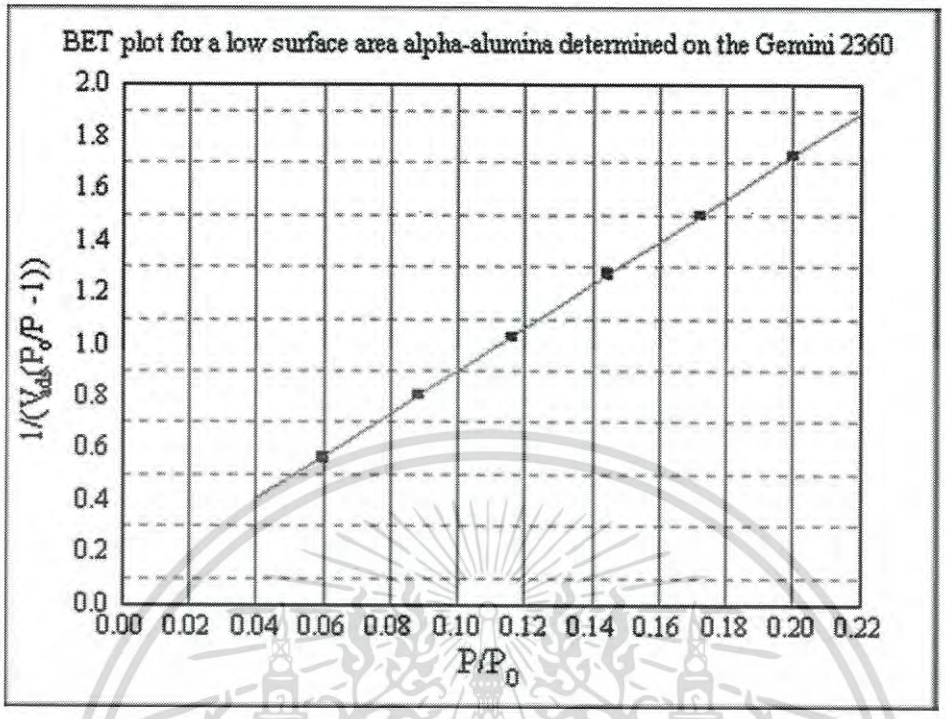
และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ

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

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์[34]

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

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

เมื่อ S_t คือพื้นที่ผิวของวัสดุ (ตารางเมตร)

N คือเลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (โมเลกุลต่อโมล)

M คือน้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อ โมล)

A_{cs} คือพื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (ตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

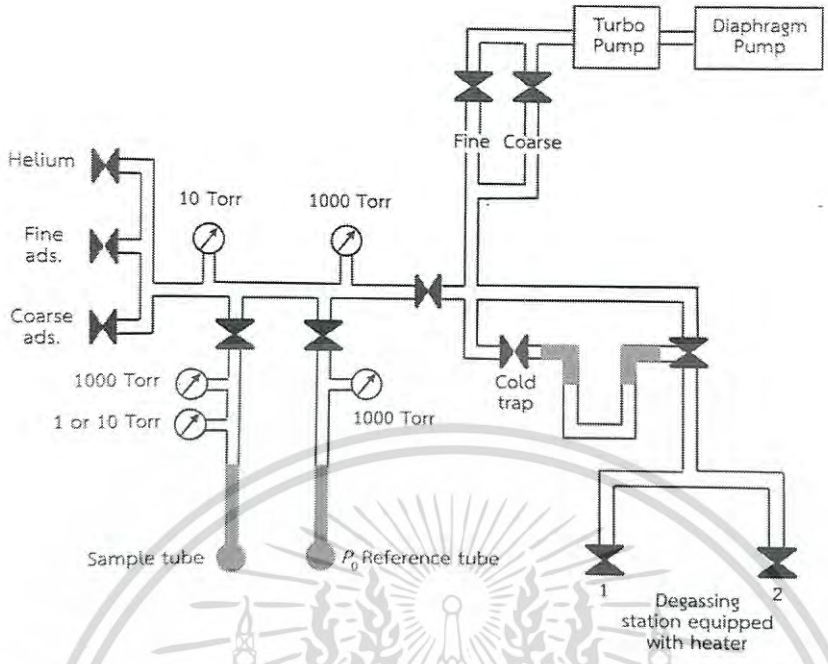
เมื่อ W_S คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_o) \approx 1$

r คือความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบน ผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_o) \approx 1$

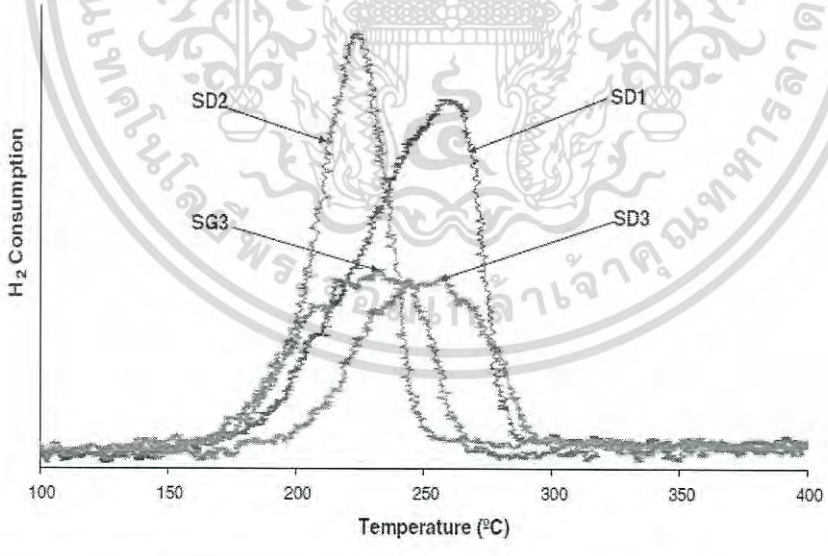
S_t คือพื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำจากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุ วัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_o) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_o \cong 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน รูปที่ 2.19 แสดงผังการติดตั้งอุปกรณ์ภายในเครื่องสำหรับการวัดการดูดซับการคายซับแก๊สในวัสดุของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 ผังการติดตั้งอุปกรณ์ภายในเครื่องสำหรับการวัดการดูดซับการคายซับแก๊สในวัสดุของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยา



Catalysts	SG3	SD3	SD2	SD1
Peak temp.(°C)	229	258	226	257
H_2 consumption(cm^3/gr)	57.7	53.6	62.4	92.8

รูปที่ 2.20 รูปแบบ H_2-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/Al_2O_3$[36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.4 การศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

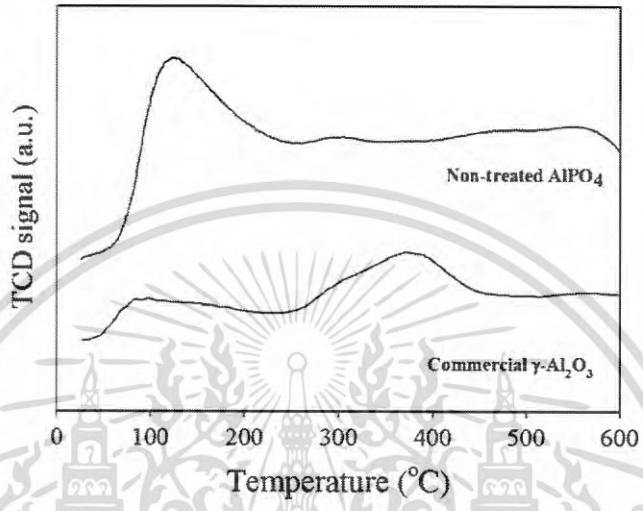
Temperature-programmed reduction (TPR) เป็นอีกเทคนิคที่มีความสำคัญในการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาค้นพบโดย Robertson[35] ในปี 1975 โดยเป็นเทคนิคที่ใช้วัดความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจบ่งบอกถึงอันตรกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์ที่เป็น Active species กับตัวรองรับ นอกจากนี้ยังใช้ศึกษาอันตรกิริยาของโลหะสองชนิดและการเกิดอัลลอยด์ ในการวิเคราะห์สารประกอบโลหะออกไซด์จะทำการผ่านแก๊สที่ประกอบไปด้วยสารตั้งต้นไปบนสารประกอบโลหะออกไซด์แล้วค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นพร้อมกับตรวจวัดสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นหรือตัวรีดิวซ์ที่ใช้จะเป็นแก๊สไฮโดรเจนเจือจางในแก๊สไนโตรเจนหรืออาร์กอน รูปที่ 2.20 แสดงรูปแบบ H_2-Temperature-programmed reduction ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [36] โดย SG เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธี Co-precipitation sedimentation และ SD ใช้วิธี Sol–gel impregnation (SD1= $CuO/ZnO/Al_2O_3$, 2:1:2.5), (SD2 = $CuO/ZnO/Al_2O_3$, 2:1:3.3), (SD3 = $CuO/ZnO/Al_2O_3$, 2:1:6.5) จากรูปที่ พบว่า SD2 ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น นอกจากนี้ยังพบว่ามีการกระจายตัวและพื้นที่ผิวของคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นอีกด้วย เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์พบว่า SD2 ให้ร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด

2.8.5 การศึกษาความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface acidity) เป็นตัวบ่งชี้ที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นการวัดความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมการผลิตสารเคมี การวัดความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากคือ วิธีการดูดซับและการคายซับของตัวถูกดูดซับที่เป็นเบสโดยการตรวจวัดการคายตัวของแก๊สภายใต้การควบคุมอุณหภูมิ ถ้าเบสที่ใช้เป็นแอมโมเนียเทคนิคนี้จะเรียกว่า Temperature-programmed ammonia desorption (NH_3-TPD) โดยจะทำการดูดซับแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิ ใช้ Thermal conductivity detector (TCD) เป็นเครื่องมือในการตรวจวัดแอมโมเนียที่จะค่อยๆคายซับออกมาโดยความแรงของกรดสามารถศึกษาได้จากตำแหน่งของอุณหภูมิที่มีการคายซับแก๊สแอมโมเนีย จากรูปที่ 2.21 แสดง Temperature-programmed ammonia desorption ของอะลูมินัมฟอสเฟตและแกมมาอะลูมินา[37] จากรูปพบว่าแกมมาอะลูมินามีความเป็นกรดน้อยกว่าอะลูมินัมฟอสเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และยังพบว่าแกมมาอะลูมินามีความแรงของกรดอยู่สองแบบคือ ความเป็นกรดอย่างอ่อนพบที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียสและความเป็นกรดอย่างแรงพบที่อุณหภูมิประมาณ 360 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.21 NH_3-TPD ของอะลูมินัมฟอสเฟตและแกมมาอะลูมินา[37]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

J.-L.Li และคณะ[38] ปี 1996 ได้ศึกษาการเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและการขจัดน้ำของเมทานอล

(1) การสังเคราะห์เมทานอล

$$CO + sl \leftrightarrow COsl$$

$$H_2 + s2 \leftrightarrow 2Hs2$$

$$COsl + Hs2 \leftrightarrow HCOsl + s2$$

$$HCOsl + Hs2 \leftrightarrow H_2COsl$$

$$H_2COsl + Hs2 \leftrightarrow H_3COsl$$

$$H_3COsl + Hs2 \leftrightarrow CH_3OH + sl + s2$$

เมื่อ $s1$ และ $s2$ เป็นตำแหน่งเร่งที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2) การขจัดน้ำของเมทานอล

$$CH_3OH(g) \leftrightarrow CH_3OH(a)$$

$$O + CH_3OH(a) \leftrightarrow CH_3O(a) + OH$$

$$CH_3OH(a) + CH_3O(a) \leftrightarrow CH_3OCH_3(g) + OH$$

$$CH_3O(a) + CH_3O(a) \leftrightarrow CH_3OCH_3(g) + O$$

$$2OH \leftrightarrow H_2O(g) + O$$

เมื่อ O คือออกไซด์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ (a) คือตำแหน่งเร่งที่เป็นกรดหรือเบส

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาหากออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดอยู่ใกล้กันมากพอ อาจจะเพิ่มโอกาสให้ H_3COsl เกิดปฏิกิริยากับ $CH_3OH(a)$ หรือ $CH_3O(a)$ ได้มากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย เพื่อที่จะแสดงให้เห็นดังสมมติฐาน จะใช้วิธีการในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 วิธีคือ

(1) Physical mixing แบบ low-dispersion mixing

(2) Physical mixing แบบ high-dispersion mixing

(3) Co-precipitation impregnation

(4) Co-precipitation ของ Cu/Zn โดยใช้ $NaAlO_2$

(5) Co-precipitation โดยใช้ Na_2CO_3

โดยพบว่าการกระจายตัวของออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเรียงลำดับจากน้อยไปมากคือ (1) < (2) ≤ (3) < (4) ≈ (5)

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะปาสคัล ใช้สารตั้งต้น $H_2/CO/CO_2$ = 64/31/5 จากการทดสอบพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation impregnation และ Co-precipitation โดยใช้ $NaAlO_2$ ให้ร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation โดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตให้ร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำที่สุด เนื่องจากข้อมูลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า CuO, ZnO และ Al_2O_3 ที่เตรียมได้จากวิธีนี้อยู่ในรูปอสัญฐาน

P. Reubroycharoen และคณะ [39] ปี 2004 ได้ศึกษากระบวนการสังเคาะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบโดยใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้แอลกอฮอล์เป็น Catalytic solvents พบว่าประสิทธิภาพของการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ เมทานอลขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างของแอลกอฮอล์ที่ใช้ แอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในการศึกษาคือ Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, iso-Butanol, t-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, Cyclopentanol และ1-Hexyl alcohol โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์ 2-Butanol ให้ร้อยละการเปลี่ยนไปของของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอลสูงที่สุดคือ 49.0 และ 98.9 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาอัตราส่วนของ Cu : Zn ที่ใช้เป็นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ Cu : Zn เท่ากับ 1 มีพื้นที่ผิวมากที่สุด ซึ่งประสิทธิภาพการสังเคราะห์เมทานอลขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Siva Kumar และคณะ [40] ปี 2006 ได้ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟต โดยประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของอะลูมินัมฟอสเฟตขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียม องค์ประกอบทางเคมีและอุณหภูมิที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ใช้อะลูมินัมฟอสเฟตที่มีอัตราส่วนของ Al/P = 1 ใช้วิธีการเตรียมแบบ Co-precipitation และ Impregnation ใช้แหล่งฟอสเฟตคือ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) และไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) ทำการทดสอบประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 175 - 275 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่าอะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมและใช้ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นแหล่งฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดและมีร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้จากการศึกษาโดยใช้ ^{27}Al MAS NMR พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาอะลูมินัมฟอสเฟตไฮเดรตเพิ่มขึ้นอัตราส่วนของ $Al_{octahedral}/Al_{tetrahedral}$ จะลดลงและอะลูมินัมฟอสเฟตจะมีความเป็นผลึกมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลลดลง ดังนั้นอะลูมินัมฟอสเฟตที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานจึงเหมาะที่ใช้เป็นตังเร่งปฏิกิริยา

G.R. Moradi และคณะ [36] ในปี2007 ได้ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/Al_2O_3$ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีที่แตกต่างกัน 7 วิธี ดังนี้คือ

1. Co-precipitation โดยใช้ Na_2CO_3
2. Co-precipitation โดยใช้ $NaAlO_2$
3. Co-precipitation impregnation
4. Co-precipitation sedimentation
5. Sol–gel method

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. Sol–gel impregnation
7. Impregnation

จากผลการทดลองพบว่าเทคนิค Sol-gel impregnation เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ โดยมีอัตราส่วนของ $CuO/ZnO/Al_2O_3$ เท่ากับ 2:1:5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิค TPR , XRD , XRF , BET , TGA และ N_2O Adsorption และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ ใช้สารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์มีอัตราส่วน $H_2/CO/N_2$ เท่ากับ 64:32:4 ซึ่งให้ค่าร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ประมาน 25 เปอร์เซ็นต์

Manit Duangpenmatr และคณะ[41] ในปี 2011 ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์ฟอสเฟต โครเมียมฟอสเฟต เฟอร์รัส(III)ฟอสเฟตและซิงค์ฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยการศึกษาผลอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิ 200 ถึง 325 องศาเซลเซียสจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะฟอสเฟตพบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลักและฟอร์มัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รองเมื่อทำปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและซิลิกา-อะลูมินา-ฟอสเฟตให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับร้อยละ 88 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 87 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล คือ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล คือ อะลูมินัมฟอสเฟต โดยใช้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีขั้นตอนและรายละเอียดการดำเนินการวิจัยดังนี้

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. เตาเผา Controller B 170 บริษัท Naber therm ประเทศเยอรมัน
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (AND) GR-200 บริษัท A&D company ประเทศญี่ปุ่น
4. pH meter (Mettler – Toledo) five easy FE 20-I บริษัท Mettler – Toledo group
5. เทอร์โมมิเตอร์
6. เครื่องกรองแบบลดความดัน Model WJ-20 Serial no. 1YS94S บริษัท SIBATA ประเทศญี่ปุ่น
7. โถดูดความชื้น (Desiccator)
8. เครื่องปั่นกวนพร้อมให้ความร้อน (IKA) C-MAG HS
9. ตู้อบ Serial no.8 502.0552 บริษัท MEMMERT ประเทศญี่ปุ่น
10. กระดาษกรอง (Filter paper) 5C (70mm.) บริษัท Advance Toyo Kaisha,Ltd. ประเทศญี่ปุ่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. กระดาษกรอง (Millipore filter paper) White Mitex LCWP (47mm.) บริษัท Millipore corporation

3.1.2 เครื่องมือในการตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Fourier Transform Infared Spectometer (FTIR) รุ่น Perkin-Elmer Spectrum GX
2. Brunauer–Emmett–Teller (BET) รุ่น Autosorb-1 Quantachrome
3. X-ray diffractrometer (XRD) รุ่น D8 Advance
4. Temperature programmed reduction (TPR) รุ่น AutoChem II 2920 V1.00
5. Temperature programmed desorption (TPD) รุ่น AutoChem II 2920 V1.00

3.1.3 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. Gas chromatograph (GC) (Shimadzu, GC-2014)
2. Fix-bed reactor
3. Mass flow controller
4. Mass flow readout และ Control equipment
5. Thermocouple
6. Heater และ Digital temperature controller
7. Back pressure regulator
8. Digital pressure controller

3.2 สารเคมี

1. คิวปริกไนเตรท ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chrmie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
2. ซิงค์ไนเตรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์บริษัท Loba Chrmie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. อะลูมินัมไนเตรตโนนะไฮเดรต ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chrmie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

5. ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chrmie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

6. ไอโซโพรพานอล (C_3H_8O) ความบริสุทธิ์ 99.96 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Chemical สหราชอาณาจักร

7. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความบริสุทธิ์ 30 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARIO ERBA Reagent SA

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Physical mixing
2. Wet mixing
3. Co-precipitation impregnation

3.3.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การตรวจสอบการสั่นของพันธะเคมีในตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. การตรวจสอบความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

1. การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
3. การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ใช้การเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธีคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation โดยแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1 Physical mixing

การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์

จากปฏิกิริยา

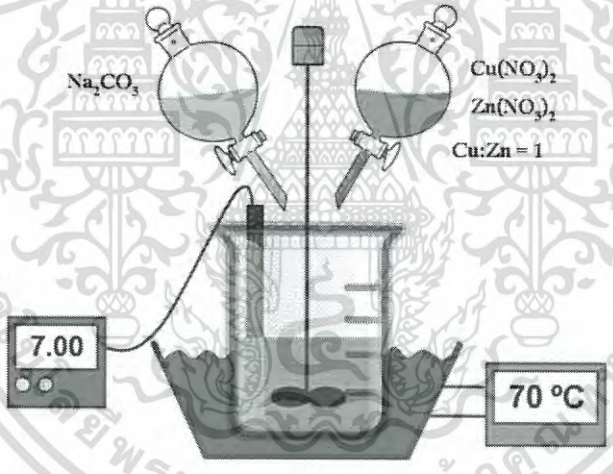
$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$

$$3Cu(OH)_2(s) + Cu^{2+} + 2NO^{-3} \longrightarrow Cu(NO_3)_2{\cdot}3Cu(OH)_2(s)$$

$$Cu(OH)_2(s) + Cu^{2+} + CO_3^{-2} \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3(s)$$

$$Cu(OH)_2(s) + Zn^{2+} + CO_3^{-2} \longrightarrow (Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3$$

$$(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3 \longrightarrow CuOZnO + CO_2 + H_2O$$



รูปที่ 3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งสารโซเดียมคาร์บอเนต 10.60 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตรละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ชั่งสารคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต 22.5232 กรัมและชั่งสารชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท 27.7338 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตรละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 500 มิลลิลิตร คนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution , สารละลายโลหะผสม)

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ปริมาตร 250 มิลลิลิตรลงในกรวยแยก

4. เทสารละลายโลหะผสมปริมาตร 250 มิลลิลิตรลงในกรวยแยก

5. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ปริมาตร 3000 มิลลิลิตร ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้พีเอชมีค่าประมาณ 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้ทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน

7. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสูญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน

8. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่งโมง

การสังเคราะห์อะลูมินัมฟอสเฟต

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + (NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow AlPO_4 \cdot 2H_2O + 3NH_4^+ + 3NO_3^- + 8H_2O$$

1. ชั่งสารอะลูมินัมไนเตรตโนนะไฮเดรต 37.5130 กรัมมาละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ได้สารละลายความเข้มข้น 1 โมลาร์

2. ชั่งสารไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 13.2600 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ได้สารละลายความเข้มข้น 1 โมลาร์

3. ผสมสารละลายอะลูมินัมไนเตรตและสารละลายไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตลงในบีกเกอร์ทำการปั่นกวน ปรับอุณหภูมิให้คงที่ 0 องศาเซลเซียส

4. ปรับค่า pH 7 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จะได้ตะกอนสีขาว ปั่นกวนต่อ 1 ชั่วโมง แล้วตั้งทิ้งไว้นาน 24 ชั่วโมง

5. นำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน สุดท้ายล้างด้วยไอโซโพรพานอล อบตะกอนให้แห้งที่ 120 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Physical mixing จะชั่งน้ำหนักคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์และอะลูมินัมฟอสเฟตในอัตราส่วน 1:1 2:1 3:1 และ 4:1 โดยน้ำหนักจากนั้นนำไปอัดเป็นเม็ดและร่อนให้มีขนาด 850-500 ไมโครเมตร

3.4.2 Wet mixing

1. ผสมคอปเปอร์ซิงค์คาร์บอเนตและอะลูมินัมฟอสเฟตลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออน

2. ทำการปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3. กรองตะกอนที่ได้จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง

4. นำไปอัดเป็นเม็ดและร่อนให้มีขนาด 850-500 ไมโครเมตร

3.4.3 Co-precipitation impregnation

1. ชั่งสารคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรตและซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน

2. ชั่งสารโซเดียมคาร์บอเนตละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน

3. ชั่งอะลูมินัมฟอสเฟตผสมลงในน้ำปราศจากไอออน 500 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตร นำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

4. หยดสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ซิงค์ไนเตรท ลงในบีกเกอร์ในข้อ 3 พร้อมทั้งหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อควบคุมให้มี pH 7 ทำการปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที

5. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้ทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6. นำบีกเกอร์มาห่อด้วย wrapping film ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน

7. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสูญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

8. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

9. นำไปอัดเป็นเม็ดและร่อนให้มีขนาด 850-500 ไมโครเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การตรวจสอบการสั่นของพันธะเคมีในตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชั่นของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้ง 3 วิธีจะใช้ Fourier Transform Infared Spectometer (FTIR) รุ่น Perkin-Elmer Spectrum GX และใช้เทคนิคการเตรียมตัวอย่างแบบ KBr Pellet โดยบดสารตัวอย่างผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์แล้วทำการอัดเม็ด สแกนเลขคลื่นจาก 4000 ถึง 400 cm^{-1} โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการตรวจสอบการหมู่ฟังก์ชั่นคือ

1. อะลูมินัมฟอสเฟต
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ X-ray diffractrometer (XRD) รุ่น D8 Advance ใช้ Cu Kα เป็นแหล่งกำเนิดรังสี ทำการสแกน 2θ จาก 10° ถึง 80° ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์คำนวณได้จาก Scherrer equation

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta}$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือมุมของการเลี้ยวเบน

β คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (full width at half maximum , FWHM)

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการตรวจสอบโครงสร้างและขนาดของผลึกคือ

1. คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์
2. อะลูมินัมฟอสเฟต
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 350 450 และ 550 องศาเซลเซียส

3.4.3 การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพราะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ Brunauer–Emmett–Teller (BET) รุ่น Autosorb-1 Quantachrome โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการ Pre-treatment ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงก่อนทำการวิเคราะห์ จากนั้นใช้การดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (-196 องศาเซลเซียส) เพื่อทำการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพราะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้คือ

1. อะลูมินัมฟอสเฟต
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

3.4.4 การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ H_2-Temperature programmed reduction (TPR) รุ่น AutoChem II 2920 V1.00 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการ Pre-treatment ด้วยแก๊สฮีเลียมที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำการวิเคราะห์เพื่อทำการขจัดน้ำและสิ่งปนเปื้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส ทำการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเจือจางในแก๊สไนโตรเจน (10% H_2) 40 มิลลิลิตรต่อนาทีไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมกับเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีถึง 500 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์คือ

1. คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 การตรวจสอบความเป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

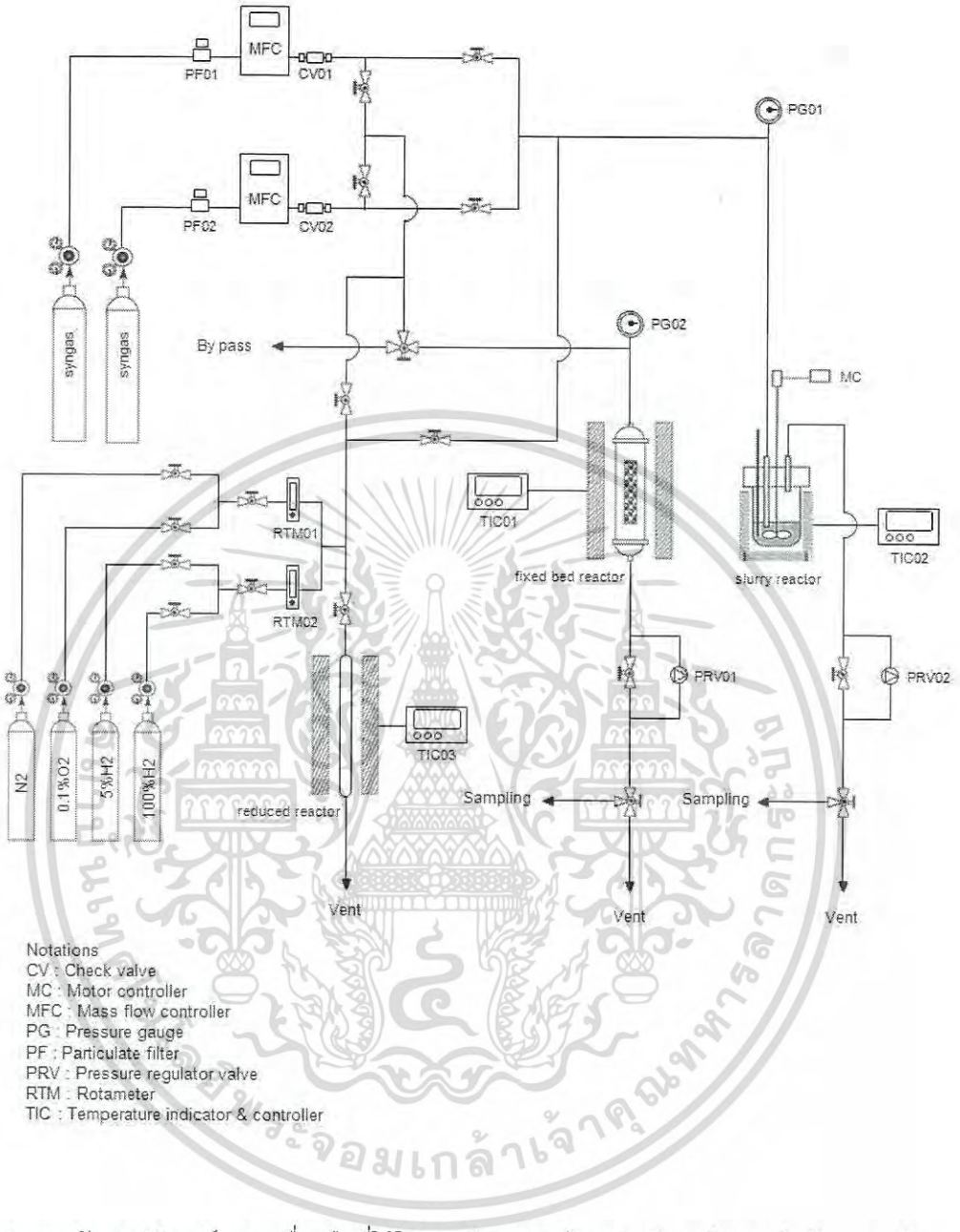
การตรวจสอบความเป็นกรดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NH_3-Temperature programmed ammonia desorption (NH_3-TPD) รุ่น AutoChem II 2920 V1.00 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการ Pre-treatment ด้วยแก๊สฮีเลียมที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำการวิเคราะห์เพื่อทำการขจัดน้ำและสิ่งปนเปื้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส ผ่านแก๊สแอมโมเนียเจือจางในฮีเลียม (15% NH_3) เพื่อให้เกิดการดูดซับเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่เกิดการดูดซับโดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิที่อัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีถึง 600 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการคายซับของแอมโมเนีย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการตรวจสอบความเป็นกรดด้วยเทคนิคนี้คือ

1. อะลูมินัมฟอสเฟต
2. ซีโอไลต์ HZSM-5
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

3.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้จะใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ทำมาจากสเตนเลส ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ออกแบบมาให้สามารถทนอุณหภูมิและความดันได้สูง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัมผสมกับ Quartz sand 0.25 กรัม ใช้ Thermocouple ชนิด K-type ในการวัดและควบคุมอุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ ในการควบคุมความดันภายในจะใช้ Back pressure regulator และใช้ Mass flow controller ในการควบคุมอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ ท่อแก๊สขาออกจากเตาปฏิกรณ์จะพันด้วย heating tap เพื่อป้องกันการเกิดการควบแน่นของสารผลิตภัณฑ์ รูปที่ 3.2 แสดงแผนผังเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



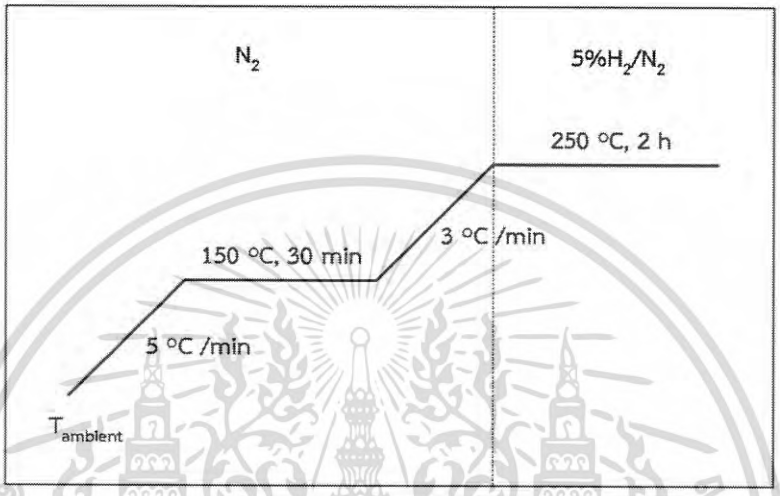
รูปที่ 3.2 แผนผังเตาปฏิกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

3.5.1 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนจะทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน 5 % ภายใต้ความดันบรรยากาศ เพื่อเปลี่ยนคอปเปอร์ออกไซด์ให้เป็นโลหะคอปเปอร์ โดยขั้นแรกจะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเตาปฏิกรณ์ จากนั้นค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 150 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีแล้วทิ้งไว้ 30 นาทีภายใต้สภาวะของแก๊สไนโตรเจน เพื่อไล่น้ำและสิ่งปนเปื้อนต่างๆ ที่ดูดซับบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 250 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 3 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงภายใต้สภาวะของแก๊สไฮโดรเจน 5% รูปที่ 3.3 แสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.3 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

หลังจากที่ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการป้อนแก๊สสังเคราะห์เข้าไปในเตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาคือ 220 และ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์จะมีอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนคือ 1 : 1 โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็น internal standard (3%Ar/ 48.5%CO/ 48.5%H_2)

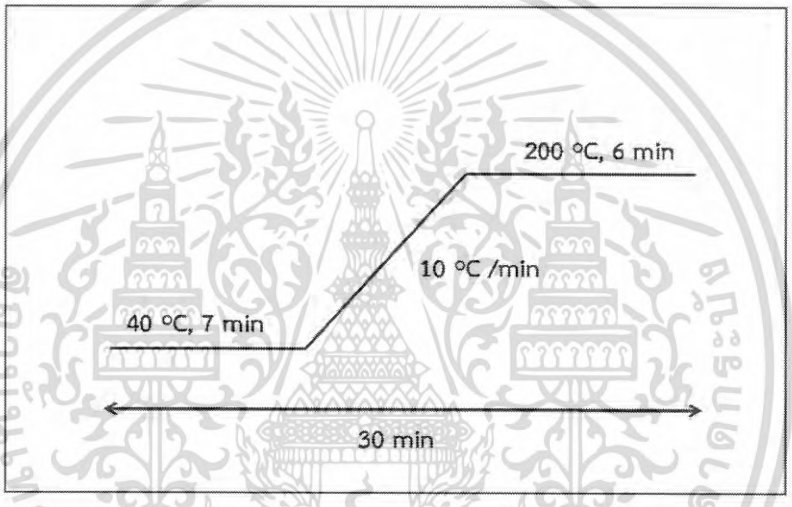
3.5.3 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์

สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะทำการวิเคราะห์โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟรีในทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะใช้เครื่องตรวจวัดคือ Flame ionization detector (FID) ที่ต่อกับ Methanizer และ Thermal conductivity detector (TCD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.การวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและอาร์กอนสภาวะที่ใช้คือ

- ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพา
- ใช้คอลัมน์ชนิด CP-Molsieve 5A ขนาดยาว 25 เมตร ความกว้าง 0.53 มิลลิเมตร
- อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในคอลัมน์แสดงดังรูป 3.4
- เครื่องตรวจวัดแบบ Thermal conductivity detector (TCD) ใช้กระแส 70 mA
- อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ภายในคอลัมน์

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการ

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

เมื่อ $F_{CO/Ar,in}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$F_{CO/Ar,out}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ สภาวะที่ใช้คือ

- ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพา
- ใช้คอลัมน์ชนิด HP-PLOT/Q ขนาดยาว 30 เมตร ความกว้าง 0.53 มิลลิเมตร
- อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในคอลัมน์แสดงดังรูป 3.4
- เครื่องตรวจวัดแบบ Flame ionization detector (FID)
- อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 250 องศาเซลเซียส

การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนของจำนวนคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์

$$\%\text{DME selectivity} = \frac{2\text{DME} \times 100}{\text{MeOH} + 2\text{DME} + CO_2 + \text{Hydrocarbon}}$$

$$\%\text{Oxygenate selectivity} = \frac{(2\text{DME}+\text{MeOH}) \times 100}{\text{MeOH} + 2\text{DME} + CO_2 + \text{Hydrocarbons}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

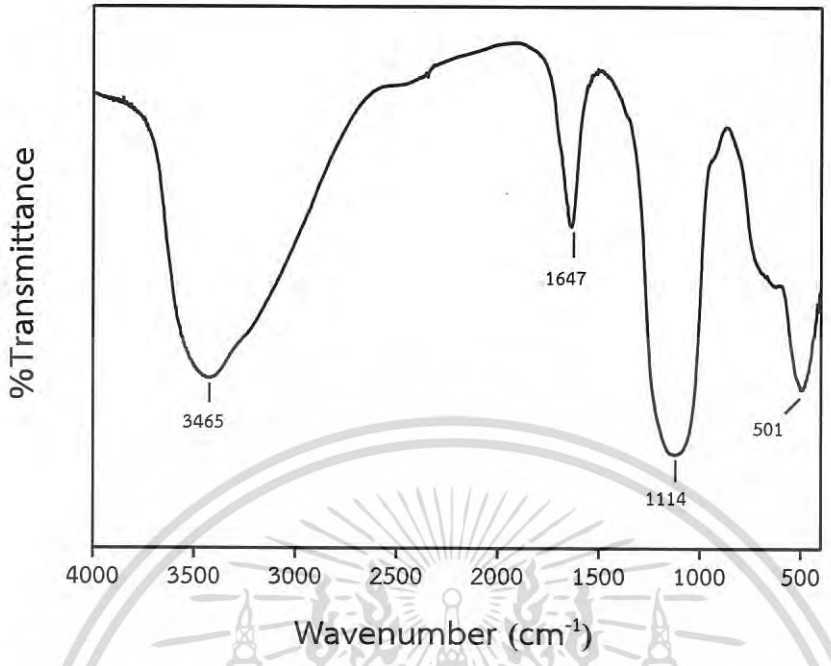
งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลคือ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลคือ อะลูมินัมฟอสเฟต โดยใช้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ได้ผลการวิจัยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

4.1.1 การวิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลหรือไอออน ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ผลการบันทึกสเปกตราของอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่ใช้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation แสดงดังรูปที่ 4.1-4.4 โดยจะพบรูปแบบการสั่น 2 รูปแบบคือ รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) สเปกตรา FTIR ของอะลูมินัมฟอสเฟตแสดงดังรูปที่ 4.1 จะพบรูปแบบการสั่น 2 แบบ คือ รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) การสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิลพบที่เลขคลื่น 2500 – 4000 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนที่มีลักษณะกว้างมีจุดศูนย์กลางที่เลขคลื่น 3465 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีของโมเลกุลน้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนอะตอมของฟอสฟอรัสแบบ Geminal หรือแบบที่เกาะกับอะตอมของฟอสฟอรัสแบบเดี่ยวๆ (P-OH) นั้น กำจัดออกไปได้ยากแม้จะอุณหภูมิในการเผาที่สูง[42] Moffat และคณะได้ศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติความเป็นกรดเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสเฟต[43] พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลบนอะตอมของฟอสฟอรัสจะมีคุณสมบัติความเป็นกรดและความเป็นกรดนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ Al-OH นอกจากนี้ยัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



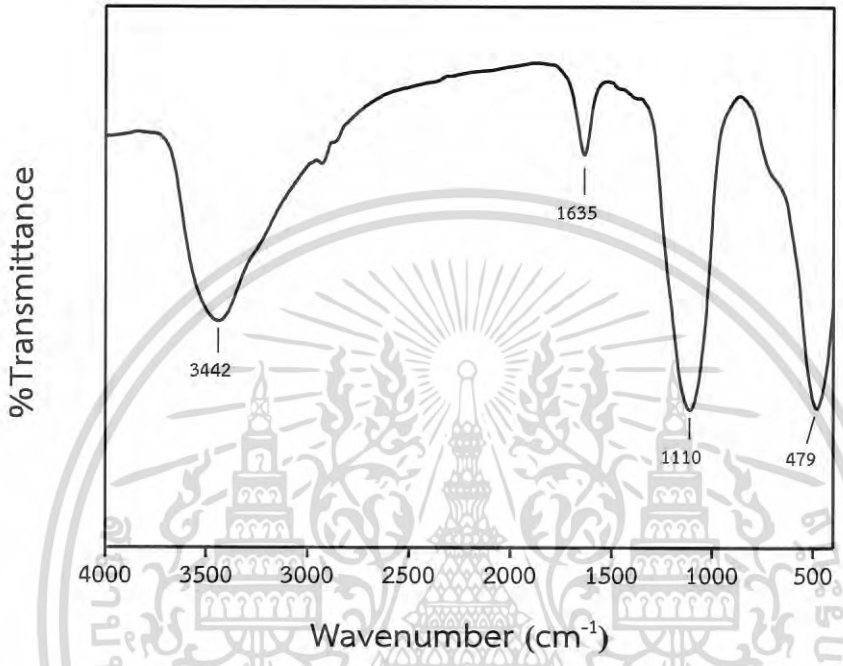
รูปที่ 4.1 สเปกตรา FTIR ของอะลูมินัมฟอสเฟต

พบว่าอะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) จะแสดงความเป็นกรดอ่อนๆ ในขณะที่หมู่ P-OH จะมีความแรงของกรดมากกว่า ส่วนที่เลขคลื่น 1647 cm^{-1} เป็นการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลน้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นตำแหน่งกรดแบบลิวอิสบนผิวของอะลูมินา[20] การสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นในช่วง 1400-900 cm^{-1} และช่วง 800-400 cm^{-1} โดยการสั่นในช่วง 1400-900 cm^{-1} มีจุดศูนย์กลางที่เลขคลื่น 1114 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดหด (Stretching) ของพันธะ P-O และช่วง 800-400 cm^{-1} มีจุดศูนย์กลางที่เลขคลื่น 501 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบโค้งงอ(Bending)ของพันธะ O-P-O ส่วนแถบการสั่นในช่วงประมาณ 700 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดหดของ Al-O และ P-O [20,40]

สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต ที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing แสดงดังรูปที่ 4.2 สามารถจำแนกรูปแบบการสั่นออกเป็น 2 แบบ เช่นเดียวกับอะลูมินัมฟอสเฟตคือ รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) การสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบที่ช่วงเลขคลื่น 2500 – 4000 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนที่มีลักษณะกว้างมีจุดศูนย์กลางที่เลขคลื่น 3442 cm^{-1} ส่วนที่เลขคลื่น 1635 cm^{-1} เป็นการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

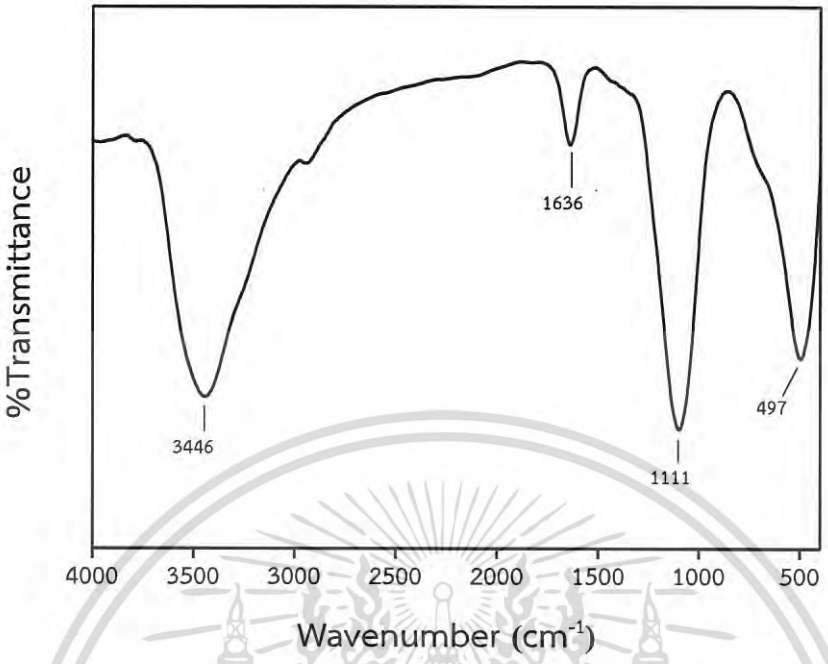
น้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) จะพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ P-O ที่เลขคลื่น 1110 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอของพันธะ O-P-O ที่เลขคลื่น 479 cm^{-1}



รูปที่ 4.2 สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธี Physical mixing

สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing แสดงดังรูปที่ 4.3 สามารถจำแนกรูปแบบการสั่นออกเป็น 2 รูปแบบ คือ รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing การสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิลพบที่เลขคลื่น 2500 – 4000 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนที่มีลักษณะกว้างมีจุดศูนย์กลางที่เลขคลื่น 3446 cm^{-1} ส่วนที่เลขคลื่น 1636 cm^{-1} เป็นการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลน้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) จะพบการสั่นคือการสั่นแบบยืดหดของพันธะ P-O ที่เลขคลื่น 1111 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอของพันธะ O-P-O ที่เลขคลื่น 497 cm^{-1}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



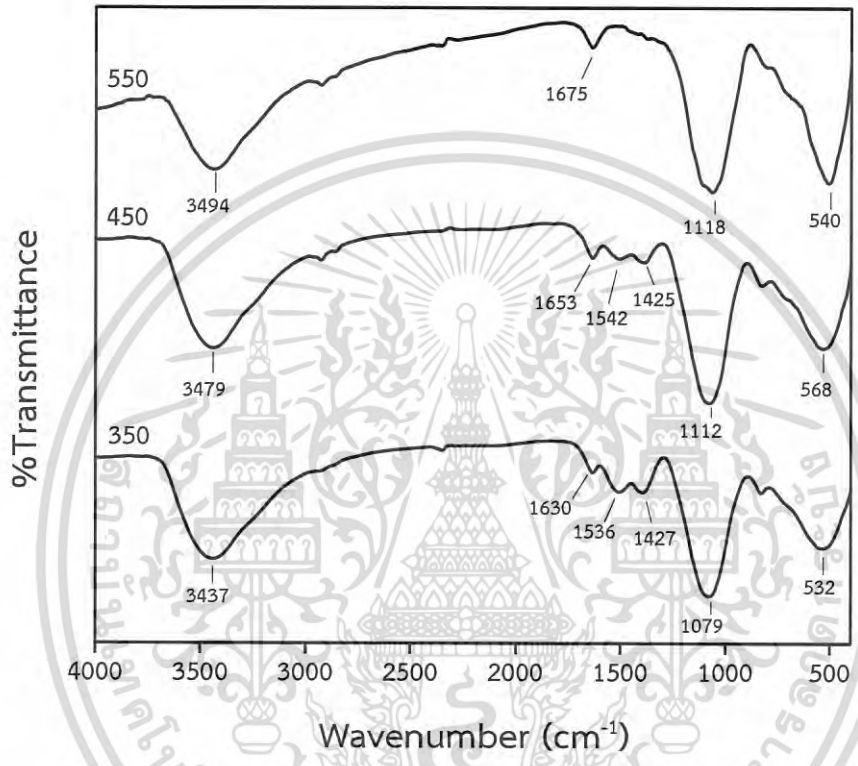
รูปที่ 4.3 สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing

จากรูปที่ 4.1-4.3 จะพบว่าสเปกตรา FTIR ของอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing และวิธี Wet mixing มีลักษณะไม่แตกต่างกัน สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 4.4 สามารถจำแนกรูปแบบการสั่นออกเป็น 2 พื้นฐานการสั่น คือ รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) การสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิลพบที่ช่วงเลขคลื่น 2500 – 4000 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนที่มีลักษณะกว้างซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีของโมเลกุลน้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่เลขคลื่นประมาณ 1650 cm^{-1} เป็นการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลน้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นคือการสั่นแบบยืดหดของพันธะ P-O ที่เลขคลื่นประมาณ 1100 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอของพันธะ O-P-O ที่เลขคลื่นประมาณ 550 cm^{-1}

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 350 และ 450 องศาเซลเซียสจะพบสเปกตราการดูดกลืนของหมู่คาร์บอเนต (COOO) ที่เลขคลื่น 1536 และ 1427 cm^{-1} [44] แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสจะพบสเปกตราการดูดกลืนของหมู่คาร์บอเนต (COOO) หายไป ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้จึงต้องใช้อุณหภูมิที่ 550 องศาเซลเซียสในขั้นตอนการเผาเพื่อให้เกิดคอปเปอร์ออกไซด์โดยสมบูรณ์ แต่การเผาที่อุณภูมิสูงก็สามารถทำให้เกิดการรวมตัวของคอปเปอร์ได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวปฏิกิริยาต่ำลง



รูปที่ 4.4 สเปกตรา FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตเตรียมโดยวิธี Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

4.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิว 271 ตารางเมตร/กรัม พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing จะมีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ 132 m^2/g จะพบว่าพื้นที่ผิวที่ได้มีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใกล้เคียงกับค่าพื้นที่ผิวจากสัดส่วนของการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตที่มีพื้นที่ผิว 271 m^2/g และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิว 79 m^2/g อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ซึ่งจากการคำนวณพื้นที่ผิวจากสัดส่วนคือ 142 m^2/g ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกันจะพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวน้อยมากเมื่อเทียบกับการใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 350 และ 450 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเกิดจากการซินเทอริง (sintering) ของคอปเปอร์และซิงค์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานี้จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้งานถึงแม้ว่าการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียจะสามารถกำจัดคาร์บอเนตบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปได้หมดก็ตาม นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยพบว่าการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์มีไฮดรอกซีคาร์บอเนตหลงเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีเพียงคอปเปอร์ออกไซด์[45] พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing มีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Physical mixing และ Co-precipitation Impregnation การลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing อาจเกิดจากรูพรุนขนาดเล็กของอะลูมินัมฟอสเฟตเกิดการอุดตันโดยการเกิดโลหะออกไซด์ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา[46] และการลดลงของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากโลหะออกไซด์เกิดการกระจายทำให้เกิดการฝังตัวของโลหะออกไซด์ภายในรูพรุนของอะลูมินัมฟอสเฟต[47]

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของอะลูมินัมฟอสเฟต คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

Catalysts	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
$AlPO_4$	271	1.60	23.7
CuOZnO	79	0.41	20.7
Physical mixing	132	0.75	22.7
Wet mixing	96	0.45	18.8
Co-precipitation Impregnation-350	121	0.75	24.8
Co-precipitation Impregnation-450	111	0.73	26.2
Co-precipitation Impregnation-550	26	0.15	23.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอะลูมินัมฟอตเฟส คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 4.5–4.9 คอปเปอร์ออกไซด์(CuO) จะมีพีคใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-5895 ส่วนซิงค์ออกไซด์(ZnO) จะพบพีคซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-1397 โดยขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จาก Scherrer Equation

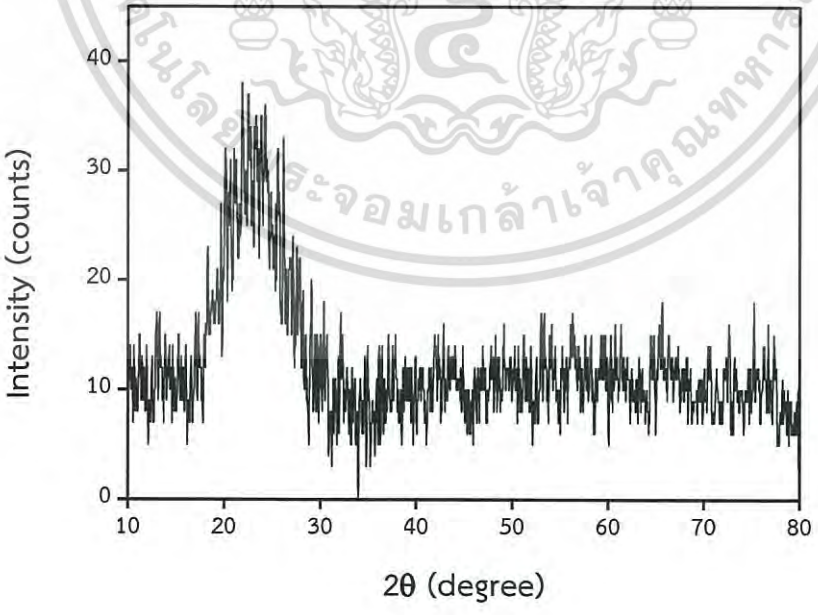
$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta}$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือมุมของการเลี้ยวเบน

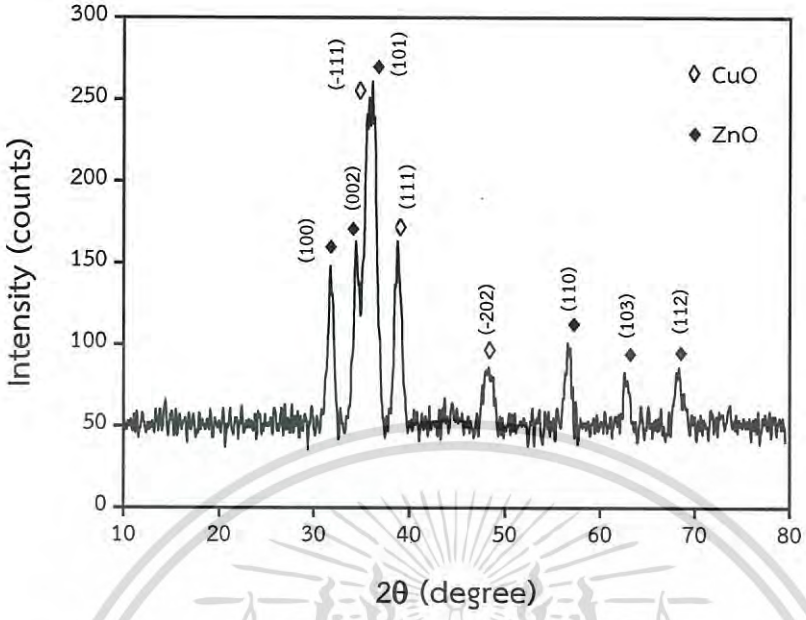
β คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง(full width at half maximum , FWHM)

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอะลูมินัมฟอสเฟตแสดงรูปที่ 4.5 อะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้แสดงลักษณะของอสัณฐาน โดยพบพีคกว้างในช่วง 2θ 15-30° ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอสัณฐานอะลูมินัมฟอสเฟต



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอะลูมินัมฟอสเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

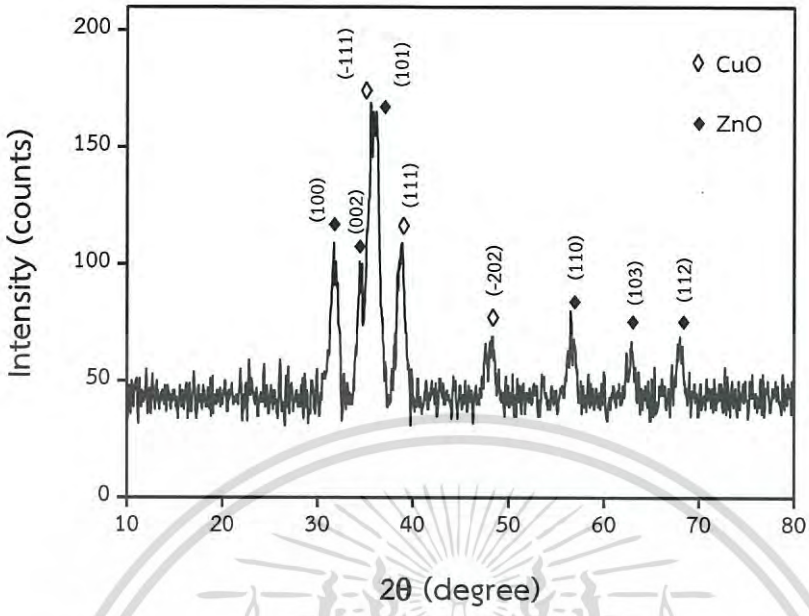


รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์

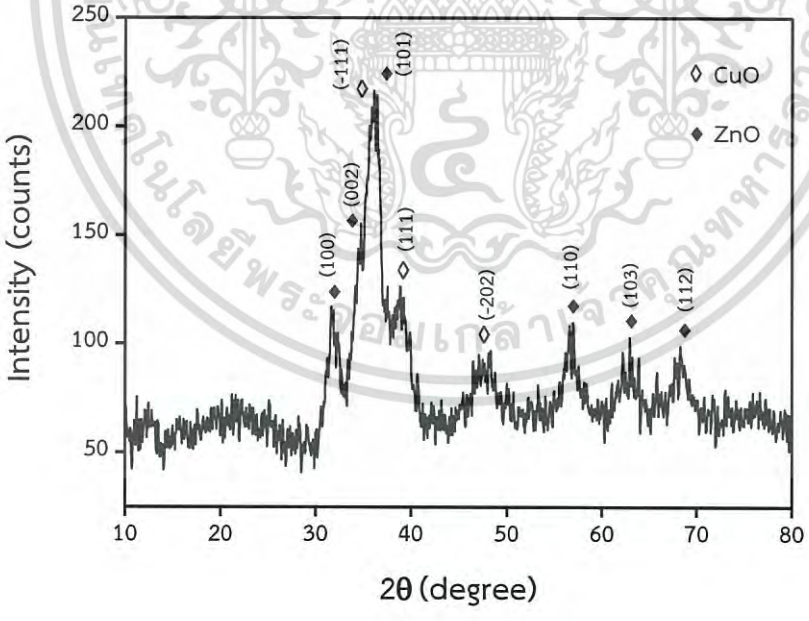
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์แสดงรูปที่ 4.6 โดยคอปเปอร์ออกไซด์(CuO) จะพบพีคหลัก(2θ) คือ 35.520(-111), 38.856(111) และ 48.431(-202) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-5895 และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิค ส่วนซิงค์ออกไซด์(ZnO) จะพบพีคหลัก(2θ) คือ 31.705(100), 34.404(002), 36.402(101), 56.765(110), 62.620(103) และ 66.065(112) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-1397 และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล เมื่อคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์โดย Scherrer Equation จากพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 38.856(111) ได้ขนาดของผลึก 15.3 นาโนเมตร

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Physical mixing แสดงรูปที่ 4.7 โดยคอปเปอร์ออกไซด์(CuO) จะพบพีคหลัก(2θ) คือ 35.430(-111), 38.950(111) และ 48.431(-202) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-5895 และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิค ส่วนซิงค์ออกไซด์(ZnO) จะพบพีคหลัก(2θ) คือ 31.624(100), 34.422(002), 36.162(101), 56.774(110), 62.811(103) และ 67.994(112)) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-1397 และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล เมื่อคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์โดย Scherrer Equation ใช้พีคที่2θ เท่ากับ 38.950(111) ได้ขนาดของผลึก 15.3 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



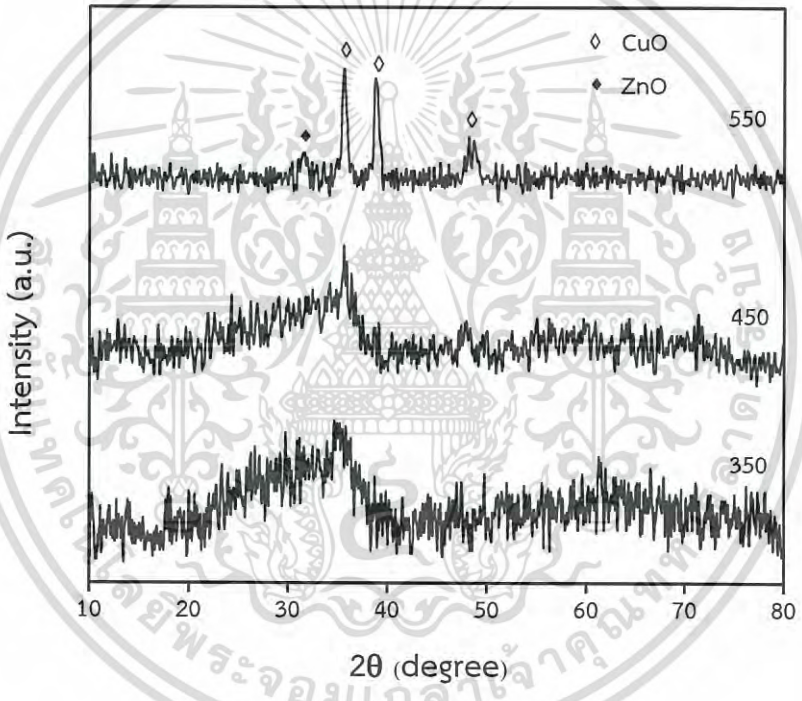
รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Physical mixing



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Wet mixing แสดงรูปที่ 4.8 โดยคอปเปอร์ออกไซด์(CuO) จะพบพีคหลัก(2θ) คือ 35.538(-111), 38.791(111) และ 48.507(-202) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-5895 และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิค ส่วนซิงค์ออกไซด์(ZnO) จะพบพีคหลัก(2θ) คือ 31.887(100), 34.880(002), 36.361(101), 56.568(110), 63.094(103) และ 68.240(112)) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#89-1397 และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล เมื่อคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์โดย Scherrer Equation ใช้พีคที่2θ เท่ากับ 38.791(111) ได้ขนาดของผลึก 13.4 นาโนเมตร



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 4.9 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 350 และ 450 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของอสัณฐาน เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 550 องศาเซลเซียส จะพบผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 350 และ 450 องศาเซลเซียสจะพบพีคที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

Catalysts	CuO Crystallite size (nm)
CuOZnO	15.3
Physical mixing	15.3
Wet mixing	13.4
Co-precipitation Impregnation-550	21.4

อยู่ในช่วง 2θ ประมาณ 35.50° โดยพีคจะมีความชัดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ระนาบ (-111) และซิงค์ออกไซด์ที่ระนาบ (002) และ (101) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้อยู่ในรูปของคอปเปอร์ออกไซด์โดยสมบูรณ์ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีที่ยังคงพบหมู่คาร์บอเนตบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.6-4.8 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Physical mixing และวิธี Wet mixing ไม่ทำให้โครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เสียไป เมื่อคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์โดย Scherrer Equation ใช้พีคที่ 2θ ประมาณ 38.80° ข้อมูลแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์อยู่ในช่วง 13.4-21.4 นาโนเมตร โดยการบดตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Physical mixing ไม่ทำให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing นั้นจะมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Physical mixing ซึ่งอาจเกิดจากนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านกระบวนการเผามาผสมกันโดยใช้น้ำเป็นตัวช่วยให้เกิดการผสมกันได้ดีขึ้น ผลึกของคอปเปอร์จึงยังสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้หลังจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน้ำสามารถช่วยให้การกระจายตัวเกิดได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับการเตรียมด้วยวิธี Physical mixing ที่ไม่ได้ใช้น้ำ[48] การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกที่เล็กนั้นจะทำให้มีตำแหน่งเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆสูงขึ้นด้วย[36,47,48] แต่ทั้งที่ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 4.1 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing นั้นจะมีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเกิดจากผลึกของโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการเผานั้นไปเกิดการผุดตันรูพรุนของอะลูมินัมฟอสเฟตดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งจากงานวิจัยหลายงานวิจัยก็พบว่านอกจากขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์แล้วพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา[47-50] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี

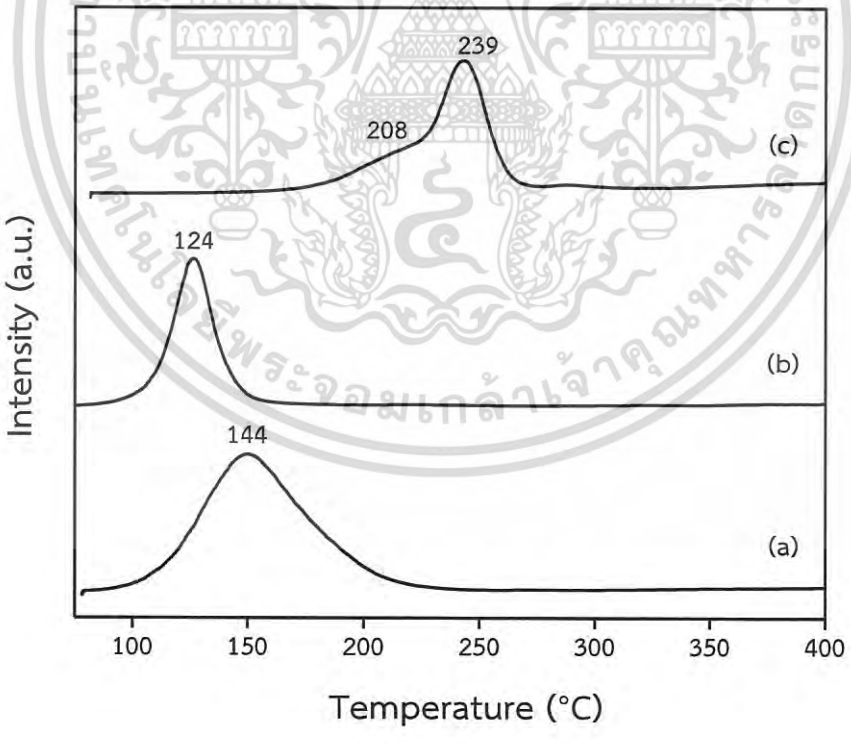
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสจะมีขนาดของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่เนื่องจากเกิดการซินเทอริงของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.4 การวิเคราะห์การรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค H_2-Temperature programmed reduction

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตขึ้นอยู่กับความสามารถในการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ เทคนิค Temperature programmed reduction ใช้ในการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน โดยจะผ่านแก๊สไฮโดรเจนไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น คอปเปอร์ออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะคอปเปอร์ดังสมการ

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu^0 + H_2O$$



รูปที่ 4.10 รูปแบบการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี (a) Physical mixing, (b) Wet mixing และ (c) Co-precipitation Impregnation:450

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation แสดงดังรูปที่ 4.10 จากรูปพบว่าช่วงอุณหภูมิที่มีการรีดิวซ์อยู่ในช่วง 100–250 องศาเซลเซียส รูปแบบและอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing พบการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำที่สุดคือ 124 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Physical mixing จะพบการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 144 องศาเซลเซียส ซึ่งจากข้อมูลจะพบว่าการรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำนี้เกิดจากการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีผลึกขนาดเล็ก โดยจะสอดคล้องกับข้อมูลขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่แสดงดังตาราง 4.2 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Wet mixing จะมีขนาดผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Physical mixing ดังนั้นจึงสามารถเกิดการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing และ Physical mixing นี้จะมีลักษณะพีคที่สมมาตรและมีพีคการรีดิวซ์เพียงแค่พีคเดียวแสดงว่าคอปเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีเพียงรูปแบบเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสจะพบการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 208 และ 239 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้จะยังมีหมู่คาร์บอเนตหลงเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเกิดการรีดิวซ์คอปเปอร์คาร์บอเนตจะเกิดการสลายตัวไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ก่อนจากนั้นคอปเปอร์ออกไซด์จึงจะเกิดการรีดิวซ์ไปเป็นโลหะคอปเปอร์ เมื่อเปรียบเทียบการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co-precipitation Impregnation จะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Wet mixing และ Physical mixing ทั้งนี้เนื่องจากคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-precipitation Impregnation จะเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับอะลูมินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการรีดิวซ์[46] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Wet mixing และ Physical mixing นั้นคอปเปอร์จะไม่เกิดอันตรกิริยากับอะลูมินัมโดยจะเป็นการรีดิวซ์ของคอปเปอร์บนซิงค์ออกไซด์เท่านั้นจึงสามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ[46]

4.1.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดและความแรงของกรด ด้วยเทคนิค NH_3-Temperature programmed desorption

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดขึ้นบนตำแหน่งเร่งที่เป็นกรด ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอาจไม่ได้มีเพียงไดเมทิลอีเทอร์ แต่อาจมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ พาราฟินส์ หรืออะโรมาติกเกิดขึ้นมาด้วย ทั้งนี้ขึ้นกับความแรงของกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา[6] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดต่ำนั้นจะทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูง NH_3-Temperature programmed desorption (NH_3-TPD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

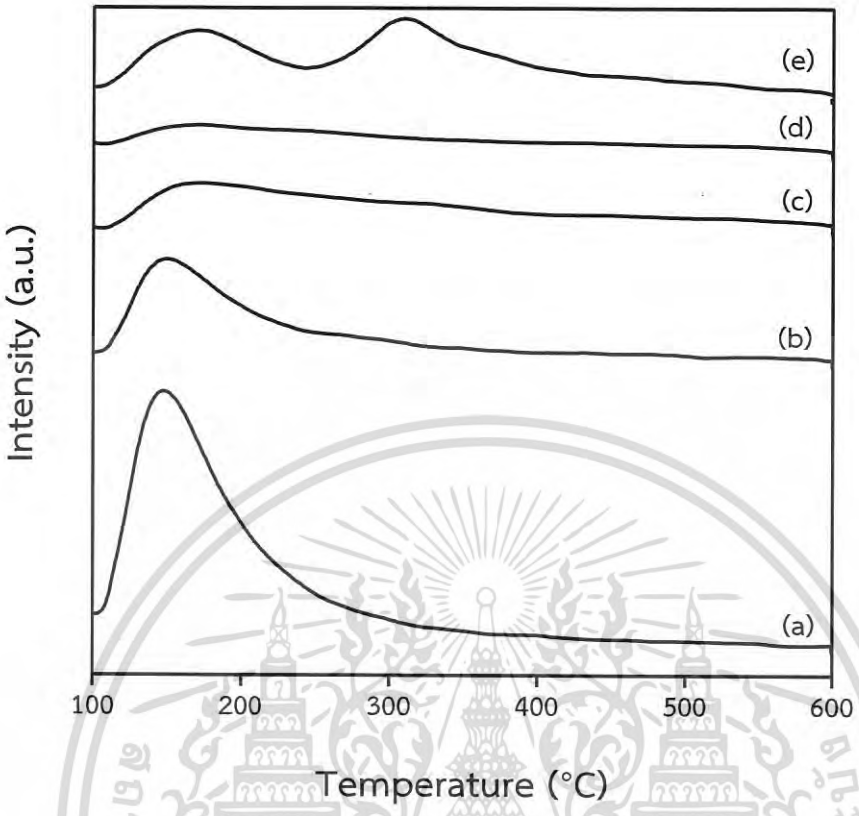
วิเคราะห์ความเป็นกรดและความแรงของกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แก๊สแอมโมเนียเป็นตัวคายซับ รูปแบบการคายซับแอมโมเนียของอะลูมินัมฟอสเฟต HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation แสดงดังรูปที่ 4.11 ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (Si/Al = 40) จะพบพีคการคายซับของแอมโมเนียสองช่วงอุณหภูมิคือ 100-250 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นตำแหน่งกรดแบบ weak acid และช่วงอุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียสจะเป็นตำแหน่งกรดแบบ strong acid [22,54] สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อะลูมินัมฟอสเฟตจะพบรูปแบบการคายซับของแอมโมเนียที่เหมือนกัน โดยจะเกิดการคายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำอยู่ในช่วง 100–300 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการคายซับของแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดแบบ weak acid อะลูมินัมฟอสเฟตซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดและเป็นตัวรองรับ พบการคายซับของแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิ 100 – 350 องศาเซลเซียส ตารางที่ 4.3 แสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าความเป็นกรดของอะลูมินัมฟอสเฟตจะลดลงเมื่อมีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Physical mixing มีความเป็นกรดมากที่สุดรองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา Wet mixing และตัวเร่งปฏิกิริยา Co-precipitation Impregnation มีความเป็นกรดน้อยที่สุด ซึ่งเกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ไปบดบังตำแหน่งที่เป็นกรดของอะลูมินัมฟอสเฟต โดยลำดับของความเป็นกรดน่าจะเกิดจากความแรงของการเกิดอันตรกิริยาขององค์ประกอบทั้งสองที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.3 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

Catalysts	Acidic sites (mmol NH_3/g)
HZSM-5	0.940*
$AlPO_4$	1.256
Physical mixing	0.694
Wet mixing	0.598
Co-precipitation Impregnation-450	0.236

*weak acid = 0.326 mmol NH_3/g, strong acid = 0.614 mmol NH_3/g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

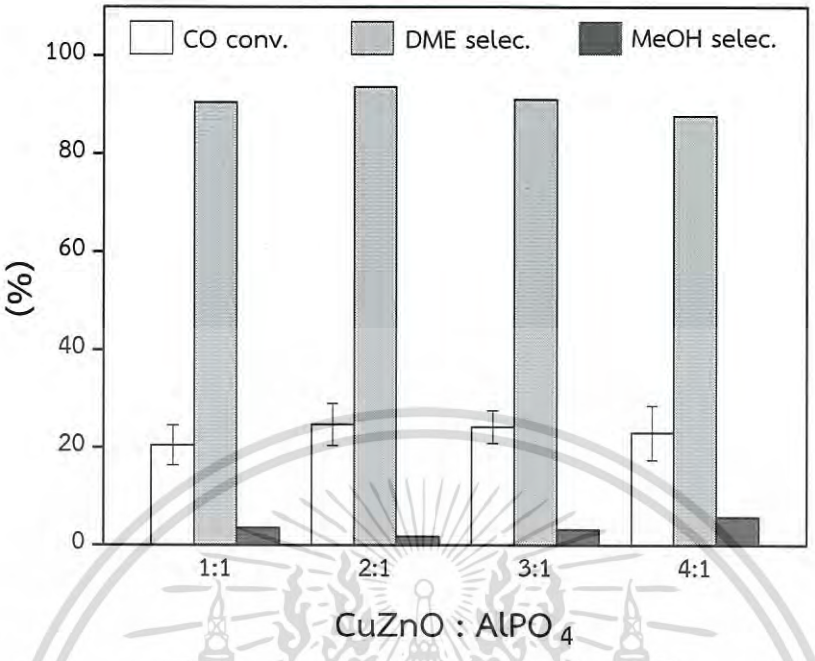


รูปที่ 4.11 รูปแบบการคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) $AlPO_4$, (b) Physical mixing, (c) Wet mixing, (d) Co-precipitation Impregnation และ (e) CuOZnO/HZSM-5

4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลและอะลูมินัมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation และทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 250 และ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO : $AlPO_4$ แตกต่างกัน (H_2/CO = 1, Temperature 250 °C, Pressure 40 bar, $W/F_{(CO+H2+Ar)}$ = 5.18 ghmol^{-1}, reaction time = 6 h)

4.2.1 การหาอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์ต่ออะลูมินัมฟอสเฟตที่เหมาะสม

รูปที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อใช้อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์ต่ออะลูมินัมฟอสเฟตที่แตกต่างกัน โดยพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนคือ 1:1 2:1 3:1 และ 4:1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าสูงขึ้นจากอัตราส่วน 1:1 ไป 2:1 หลังจากนั้นจะมีใกล้เคียงกันเมื่อใช้อัตราส่วนเป็น 3:1 และ 4:1 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งเร่งก็จะมีมากขึ้น เกิดการสังเคราะห์เมทานอลสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์จากสูงขึ้นจากร้อยละ 20.45 สำหรับอัตราส่วน 1:1 ไปเป็นร้อยละ 24.69 สำหรับอัตราส่วน 2:1 และที่อัตราส่วนนี้จะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุดด้วย เมื่ออัตราส่วนเพิ่มขึ้นเป็น 3:1 และ 4:1 พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จะลดลงเนื่องจากปริมาณตำแหน่งเร่งที่เป็นกรดไม่เพียงพอทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลน้อยลง สังเกตได้จากค่าร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอลจะเพิ่มขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนที่

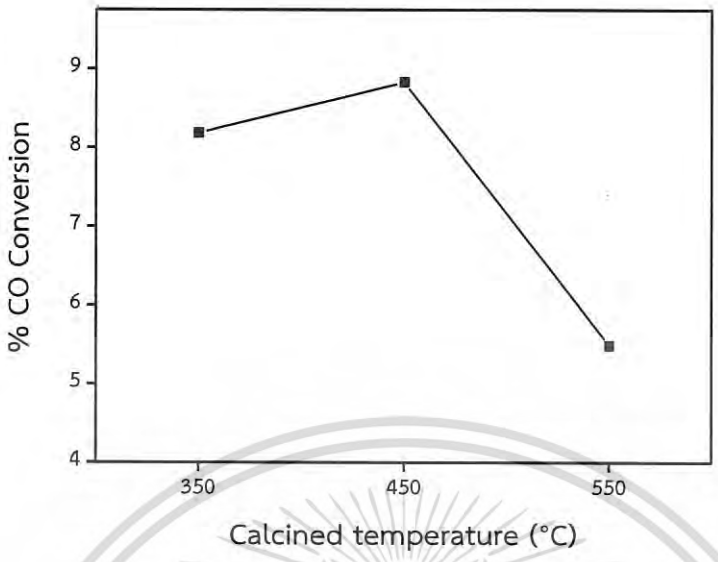
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตคือ 2:1 โดยจะใช้อัตราส่วนนี้ในการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในวิธีอื่นๆ

4.2.2 การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation

ในการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation นั้น จะทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 350 450 และ 550 องศาเซลเซียส จากนั้นทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆและทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.13 โดยที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดคือร้อยละ 8.83 และที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสจะมีค่าต่ำที่สุดคือร้อยละ 5.49 ผลจากสเปกตรา FTIR ในรูปที่ 4.4 จะพบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสจะยังคงมีหมู่คาร์บอเนตหลงเหลืออยู่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาไปที่ 550 องศาเซลเซียสจะทำให้หมู่คาร์บอเนตหายไปแต่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการซินเทอริงโดยสังเกตได้จากผลการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพียง 26 m^2/g นอกจากนี้ Baltes และคณะได้ศึกษาการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/Al_2O_3$ ด้วยเทคนิค H_2-Temperature programmed reduction พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาและยังไม่ผ่านการเผาจะให้รูปแบบการรีดิวซ์ที่ไม่แตกต่างกันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ไฮดรอกซีคาร์บอเนตหลงเหลืออยู่ก็มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว[45] จึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation คือ 450 องศาเซลเซียสและจะนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอื่นๆต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน (H_2/CO = 1, Temperature 250 °C, Pressure 40 bar, $W/F_{(CO+H2+Ar)}$ = 5.18 ghmol^{-1}, reaction time = 6 h)

ผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.3 เมื่อพิจารณาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดคือ 24.69 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation impregnation ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุดคือ 8.83 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้อยู่ในรูปของอสัณฐานและยังปริมาณของคาร์บอเนตหลงเหลืออยู่มากบนตัวเร่งปฏิกิริยา ในการกำจัดคาร์บอเนตนั้นสามารถทำได้โดยการเผาสารที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ก็มีข้อเสียคือตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์จะเกิดการรวมตัวทำให้มีขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ผิวลดลง ซึ่งก็จะส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วยดังที่ได้กล่าวมาแล้ว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing ถึงแม้ว่าจะมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กที่สุดและยังสามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุดแต่จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่ได้ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีพื้นที่ผิวและความเป็นกรดที่ต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing ดังนั้นถึงแม้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้คอปเปอร์ที่มีผลึกขนาดเล็กและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation

Catalysts	CO conv.	Selectivity (C-mol%)			Yield of DME
	(%)	DME	MeOH	HCs	(%)
CZ/HZSM5-250	17.13	84.37	1.04	14.59	14.45
CZ/HZSM5-220	6.17	96.82	1.20	1.98	5.97
CZ/AP-PM-250	24.69	93.69	1.77	4.54	23.13
CZ/AP-PM-220	8.97	84.47	14.26	1.28	7.58
CZ/AP-Wet-PM-250	11.71	87.38	8.80	3.82	10.23
CZ/AP-Wet-PM-220	6.16	77.62	21.26	1.10	4.78
CZ/AP-Co-IM-250	8.83	63.98	25.23	10.78	5.65
CZ/AP-Co-IM-220	2.42	50.46	47.57	1.97	1.22

Reaction condition: temperature = 250, 220 °C, P = 4 MPa, W_{cat} ($CuZnO/AlPO_4$ = 2:1) = 0.25 g, CO/H_2 = 1, $W/F_{(CO+H2+Ar)}$ = 5.18 ghmol^{-1}, reaction time = 6 h.

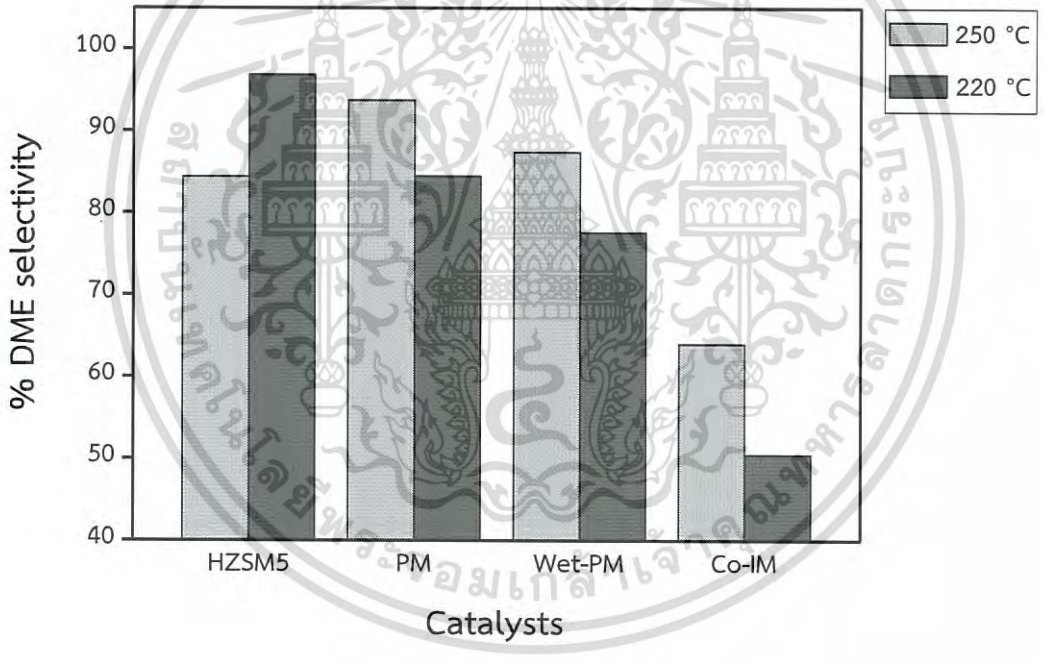
รีดิวซ์ได้ง่ายจะเป็นปัจจัยที่สำคัญแต่จะพบว่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นปัจจัยที่สำคัญมากกว่าเพื่อให้ได้ร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ที่มากขึ้น จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing และ Co-precipitation impregnation จะมีร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอลที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Physical mixing ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความเป็นกรดที่ต่ำนั้นเอง โดยจะสอดคล้องกับข้อมูลจาก NH_3-Temperature programmed desorption เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอลจะพบว่าอะลูมินัมฟอสเฟตจะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าและเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีความแรงของกรดสูงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มากกว่า ส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่พบจะอยู่ในกลุ่มของ C_1-C_5 ซึ่งการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเกิดได้ดีเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความแรงของกรดไม่สูงมากนัก[20,21] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-precipitation impregnation นั้นสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนจะมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพียงมีเทนที่เกิดจากปฏิกิริยา CO hydrogenation เท่านั้น การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 แสดงดังสมการต่อไปนี้[54]

$$2CH_3OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3OCH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_2\text{-}C_5$$

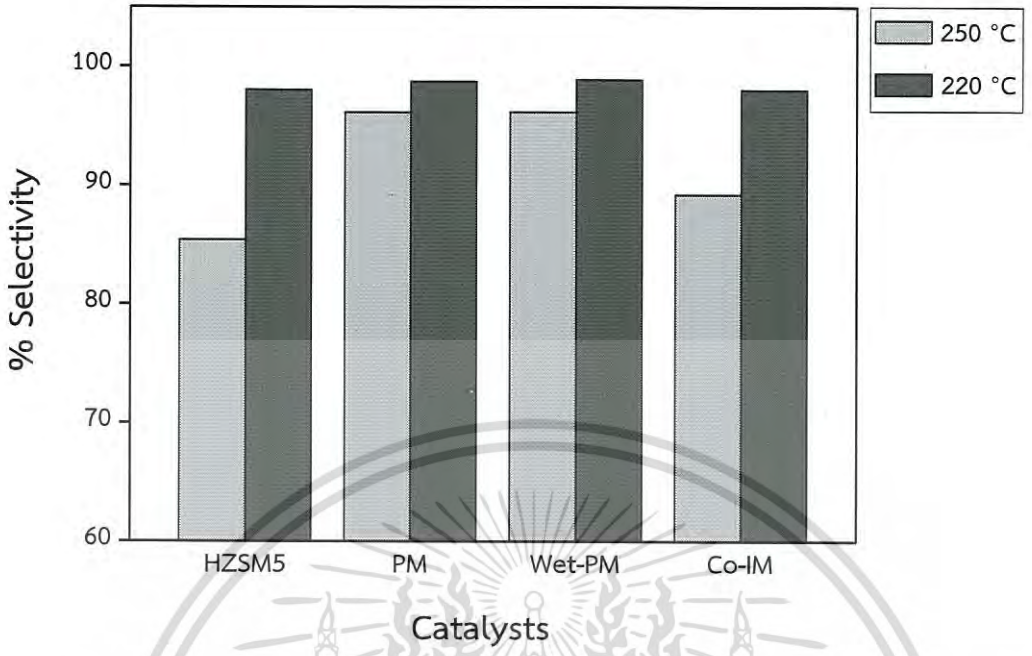
เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 250 และ 220 องศาเซลเซียสจะพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิต่ำลง โดยสังเกตได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยลงที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส[46,53] เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะพบว่าที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า



รูปที่ 4.14 ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิ 220 และ 250 องศาเซลเซียส

(H_2/CO = 1, Pressure 40 bar, $W/F_{(CO+H2+Ar)}$ = 5.18 ghmol^{-1}, reaction time = 6 h)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ Oxygenate ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิ 220 และ 250 องศาเซลเซียส
(H_2/CO = 1, Pressure 40 bar, $W/F_{(CO+H2+Ar)}$ = 5.18 ghmol^{-1}, reaction time = 6 h)

ที่อุณหภูมิสูงเนื่องการอัตราการเร่งการเกิดปฏิกิริยา Dehydration ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำลง รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 และ 220 องศาเซลเซียส จะพบว่าที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอลจะมีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อะลูมินัมฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสจะมีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เนื่องจากจากข้อมูล NH_3-Temperature programmed reduction จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จะมีตำแหน่งกรดแบบ strong acid จึงทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำยังสามารถเกิดขึ้นได้ดีแม้ที่อุณหภูมิต่ำ[53] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัมฟอสเฟตจะมีตำแหน่งกรดแบบ weak acid เท่านั้น รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ Oxygenate ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 และ 220 องศาเซลเซียส จะพบว่าที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะเกิดสารผลิตภัณฑ์ Oxygenate สูงกว่าที่อุณหภูมิสูงและเมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะพบว่าที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่าที่อุณหภูมิสูงเนื่องการอัตราการเร่งการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยา Dehydration ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำลง ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละวิธีไม่ได้ส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ Oxygenate มากนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับที่ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมดจะนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ สามารถสรุปผลการวิจัยโดยมีรายละเอียดต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันจะนำไปวิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลหรือไอออน ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยจะพบรูปแบบการสั่น 2 รูปแบบคือ รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และรูปแบบการสั่นของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) ซึ่งแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลจะแสดงเอกลักษณ์การสั่น 2 รูปแบบคือ การสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิลที่ดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคือหมู่ P-OH หรือ Al-OH และการสั่นของโมเลกุลน้ำที่ดูดซับทางกายภาพบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนรูปแบบการสั่นพื้นฐานของออโทฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นคือการสั่นแบบยืดหด (Stretching) ของพันธะ P-O และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของพันธะ O-P-O จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปหาค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน โดยใช้เทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน อะลูมินัมฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิว 271 ตารางเมตร/กรัม และพบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing มีพื้นที่ผิวมากที่สุด ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าอะลูมินัมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation อยู่ในรูปของอสัณฐาน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing และ Wet mixing พบเพียงพีคที่แสดงลักษณะของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ ซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐาน PDF#89-5895 และ PDF#89-1397 ตามลำดับ เทคนิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

H_2-Temperature programmed reduction ใช้ในการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Wet mixing สามารถรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ไปเป็นโลหะคอปเปอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอื่น ในการวิเคราะห์ความเป็นกรดและความแรงของกรดนั้นจะใช้เทคนิค NH_3-Temperature programmed desorption โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินัมฟอสเฟตที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดต่ำและความเป็นกรดของอะลูมินัมฟอสเฟตจะลดลงหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันทั้ง 3 วิธี จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing จะมีคุณสมบัติดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ กล่าวคือมีพื้นที่ผิวมากที่สุดและมีความเป็นกรดมาที่สุด

5.2 สรุปผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation เพื่อทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ พบว่าอัตราส่วนของ CuOZnO : $AlPO_4$ ที่เหมาะสมที่สุดคือ 2:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Co-precipitation Impregnation ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสจะมีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับการเผาที่อุณหภูมิอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Physical mixing ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดและมีความเป็นกรดมากที่สุดเมื่อเทียบกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่นๆ ดังนั้นตำแหน่งเร่งที่เป็นกรดจึงมีความสำคัญในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลเกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้นการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีพื้นที่ผิวของคอปเปอร์และมีความเป็นกรดที่สูงจึงเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอลจะพบว่าอะลูมินัมฟอสเฟตจะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าและเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีความแรงของกรดสูงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มากกว่า การเกิดไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความแรงของกรดต่ำ แต่ที่อุณหภูมิต่ำตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.3 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ Physical mixing, Wet mixing และ Co-precipitation Impregnation เพื่อทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ในการวิจัยเพิ่มเติมควรศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในวิธีอื่นๆ และศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องเพื่อเพิ่มร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์

ในการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นจะใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟรีในการวิเคราะห์ ในงานวิจัยนี้จะทำการเก็บสารผลิตภัณฑ์ที่ได้แล้วนำไปฉีดเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟรีนี้หรือจะเรียกว่าเป็นเตาปฏิกรณ์แบบ off-line ปัญหาที่พบคือ เกิดการรบกวนของแก๊สบางชนิดเช่น แก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจน ทำให้ความถูกต้องแม่นยำของข้อมูลนั้นน้อยลง หากสามารถต่อเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟรีเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์โดยตรง โดยเป็นแบบ on-line จะทำให้เกิดความสะดวกประหยัดเวลา และมีความถูกต้องแม่นยำของข้อมูลมากยิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup and Howard L. Greene. 2006. "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel." *Journal of Power Sources*. 156 : 497-511.

[2] Christopher A. Frye, Andre´ L. Boehman and Peter J. A. Tijm. 1999. "Comparison of CO and NO emissions from propane, n -butane, and dimethyl ether premixed flames." *Energy Fuels*. 13 : 650-654.

[3] Mario Marchionnaa, Renata Patrinia, Domenico Sanfilippob and Gabriele Migliavacca. 2008. "Fundamental investigations on dimethyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses." *Fuel Processing Technology*. 89 : 1255-1261.

[4] Takashi Ogawa, Norio Inoue, Tutomu Shikada and Yotaro Ohno. 2003. "Direct Dimethyl Ether Synthesis." *Journal of Natural Gas Chemistry*. 12 : 219-227.

[5] Xiaolan Ge, Yingying Zhu, Shurong Wang, Jinsong Zhou and Zhongyang Luo. "Thermodynamic Simulation of Direct DME Synthesis via Biomass Gasification."

[6] Sankar Bhattacharya, Kazi Bayzid Kabir and Klaus Hein. 2013. "Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification-Current status, and research and development needs." *Progress in Energy and Combustion Science*. 39 : 577-605.

[7] Krijn P. de Jong. 2009. **Synthesis of Solid Catalysts**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[8] Noritatsu Tsubaki, Motoaki Ito, and Kaoru Fujimoto. 2001. "A New Method of Low-Temperature Methanol Synthesis." *Journal of Catalysis*. 197 : 224-227.

[9] J.W. Bae, S.H. Kang, Y.J. Lee and K.W. Jun. 2009 "Synthesis of DME from syngas on the bi-functional Cu–ZnO–Al_2O_3/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content." *Applied Catalysis B*. 90 : 426-435.

[10] Prasert Reubroycharoen, Tetsuji Yamagami, Tharapong Vitidsant, Yoshiharu Yoneyama, Motoaki Ito and Noritatsu Tsubaki. 2003. "Continuous Low-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Temperature Methanol Synthesis from Syngas Using Alcohol Promoters." *Energy & Fuels.* 17 : 817-821.

[11] Dong Min Sung, Yun Ha Kim, Eun Duck Park and Jae Eui Yie. 2010. "Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides." *Research on Chemical Intermediates.* 36 : 653-660.

[12] Seo, C. W., Jung, K. D., Lee, K. Y., Yoo and K. S 2008. "Influence of Structure Type of Al_2O_3 on Dehydration of Mathanol For Dimethyl Ether Synthesis." *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 47 : 6573-6578.

[13] Akarmazyan, S. S., Panagiotopoulou, P., Kambolis, A., Papadopoulou, C., Kondarides and D. I. 2014. "Methanol dehydration to dimethylether over Al_2O_3 catalysts." *Applied Catalysis B.* 145 : 136–148.

[14] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard. 2005. "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether(DME) over solid-acid catalysts."*Catalysis Communication.* 6 : 147–152.

[15] Khom-in, J., Praserthdam, P., Panpranot, J. and Mekasuwandumrong, O. 2008. "Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al_2O_3 with mixed γ and χ-crystalline phases." *Catalysis Communication.* 9 : 1955–1958.

[16] Stephen J. DeCanio, Jong Rack Sohn, Paul O. Fritz and Jack H. Lunsford. 1986. "Acid catalysis by dealuminated zeolite-Y: I. methanol dehydration and cumene dealkylation." *Journal of Catalysis.* 101 : 132-141.

[17] Vishwanathan, V., Jun, K.-W., Kim, J.-W. and Roh, H.-S. 2004. "Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified HZSM-5 catalysts." *Applied Catalysis A.* 276 : 251–255.

[18] Jin, D., Zhu, B., Hou, Z., Fei, J., Lou, H. and Zheng, X. 2007. "Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts." *Fuel.* 86 : 2707–2713.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[19] Yang, Q., Kong, M., Fan, Z., Meng, X., Fei, J. and Xiao, F.-S. "Aluminum fluoride modified HZSM-5 zeolite with superior performance in synthesis of dimethyl ether from methanol." *Energy Fuels*. 26 : 4475–4480.

[20] F. Yaripour , F. Baghaei, I. Schmidt and J. Perregaard. 2005. "Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica–titania catalysts." *Catalysis Communications*. 6 : 542-549.

[21] F. Yaripour, M. Mollavali, Sh. Mohammadi Jam and H. Atashi. 2009. "Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Catalyzed by Aluminum Phosphate Catalysts." *Energy & Fuels*. 23 : 1896-1900.

[22] Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Song, Q. and Chen, Q. 2005. "Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component." *Journal of catalysis*. 230 : 140–149.

[23] Liu, R.-w., Qin, Z.-z., Ji, H.-b., Su and T.-m. 2013. " *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52 : 16648–16655.

[24] F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi and F. Yaripour. 2008. "Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ-alumina." *Fuel*. 87 : 2967–2971.

[25] L. C. Grabow and M. Mavrikakis. 2011. "Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO_2 and CO Hydrogenation." *ACS Catalysis*. 1 : 365-384.

[26] Shin-ichiro Fujita, Masahito Usui, Hiroto Ito and Nobutsune Takezawa. 1995. "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO." *Journal of Catalysis*. 157 : 403-413.

[27] S. Hosseininejad, A. Afacan, R.E. Hayes. 2011. "Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether." *Chemical Engineering Research and Design*. 90 : 825-833.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[28] 2016. **อินฟราเรด สเปคโตรสโคปี.** [Online]. Availabel : http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf

[29] Stefan. 2009. **Water is blue ... because water is blue**. [Online]. Availabel : http://backreaction.blogspot.com/2009/01/water-is-blue-because-water-is-blue.html

[30] Chanaiporn. 2008. [Online]. Availabel : http://www.champa.kku.ac.th/chanaiporn/jounal/orther%20no%2034.pdf

[31] Y. Iwadate, Y. Seki, S. Yamashita and K. Fukushima. 2005. "Raman spectroscopic study of molten $PbBr_2$–NaBr and $PbBr_2$–KBr mixtures." *Journal of Alloys and Compounds.* 397(1-2) : 226-230

[32] The Robert Gordon University. **X-Ray Analysis Using the Scanning Electron Microscope**. [Online]. Availabel :http://www2.rgu.ac.uk/life_semweb/xray.html

[33] Glenn A. Richard. 2010. **Bragg's Law and Diffraction:How waves reveal the atomic structure of crystals**. [Online]. Availabel : http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/

[34] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 60 ฉบับที่ 189

[35] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci and R. Lavecchia. 1995. "Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction." *Applied Catalysis A: General.* 137 : 327-348.

[36] G.R. Moradia, S. Nosratia and F. Yaripor. 2006. "Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas." *Catalysis Communications*. 8 : 598-606.

[37] Krit Lertjiamratna, Piyasan Praserthdama, Masahiko Araib and Joongjai Panpranot. 2010. "Modification of acid properties and catalytic properties of $AlPO_4$ by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether." *Applied Catalysis A: General*. 378 : 119-123.

[38] J.-L. Li, X.-G. Zhang and T. Inui. 1996. "Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

dispersion of CuO/ZnO/γ-Al_2O_3 in hybrid catalysts." *Applied Catalysis A: General*. 147 : 23-33.

[39] P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, Y. Yoneyama and N. Tsubaki. "Development of a new low-temperature methanol synthesis process." *Catalysis Today*. 89 : 447-454.

[40] V. Siva Kumar, A.H. Padmasri, C.V.V. Satyanarayana, I. Ajit Kumar Reddy, B. David Raju and K.S. Rama Rao. 2006. "Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether." *Catalysis Communications*. 7 : 745-751.

[41] Manit Duangpenmatr,Sutasinee Neramittagapong, and Arthit Neramittagapong. 2011. "Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol over Metal Phosphate Catalysts." *Graduate research conference*, Khon Kaen University.

[42] J. B. Peri. 1971. "Surface chemistry of $AlPO_4$ -a mixed oxide of Al and P." *Discussions of the Faraday Society* : 52, 55-65

[43] J.B. Moffat R. Vetrivel and B. Viswanathan. 1985. "A model cluster study of the acid-base properties of phosphate catalysts." *Journal of Molecular Catalysis*. 30 : 2171-180

[44] Lei Shi, Chunyang Zeng, Yuzhou Jin, Tiejun Wang and Noritatsu Tsubaki. 2012. "A sol–gel auto-combustion method to prepare Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis." *Catalysis Science & Technology*. 2 : 2569–2577.

[45] C. Baltes, S. Vukojevic and F. Schuth. 2008. "Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al_2O_3 catalysts for methanol synthesis." *Journal of Catalysis*. 258 : 334–344

[46] Reza Khoshbin and Mohammad Haghighi. 2013. "Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO–Al_2O_3/HZSM-5 nanocatalyst." *Chemical engineering research and design*. 91 : 1111-1122.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[47] JongWook Bae, Seung-Moon Kim, Suk-Hwan Kang, Komandur V.R. Chary, Yun-Jo Lee, Hyo-Jin Kim and Ki-Won Jun. 2009. "Effect of support and cobalt precursors on the activity of $Co/AlPO_4$ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 311 : 7-16.

[48] Zhuo Li, Jianqing Li, Meng Dai, Yongqiang Liu, Dezhi Han and Jinhu Wu. 2013. "The effect of preparation method of the $Cu–La_2O_3–ZrO_2/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$ hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas." *Fuel*. 121 : 173-177.

[49] Ruaa Ahmad, David Schrempp, Silke Behrens, Jörg Sauer, Manfred Döring and Ulrich Arnold. 2014. "Zeolite-based bifunctional catalysts for the single step synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas." *Fuel Processing Technology*. 121 : 38–46

[50] Ji Woo Jung, Yeong Jun Lee, Soong Ho Um, Pil J. Yoo, Dong Hyun Lee, Ki-Won Jun and Jong Wook Bae. 2012. "Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas." *Applied Catalysis B: Environmental*. 126 : 1– 8.

[51] Ji Woo Jeong, Chang-Il Ahn, Dong Hyun Lee, Soong Ho Um and Jong Wook Bae. 2013. "Effects of Cu–ZnO Content on Reaction Rate for Direct Synthesisof DME from Syngas with Bifunctional $Cu–ZnO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Catalyst." *Catalysis Letters*. 143 : 666–672.

[52] Renfeng Nie, Hong Lei, Saiyong Pan, Lina Wang, Jinhua Fei and Zhaoyin Hou. 2012. "Core–shell structured CuO–ZnO/H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether." *Fuel*. 96 : 419–425.

[53] Prasert Reubroycharoen, Suwattana Teppood, Tharapong Vitidsant, Chaiyan Chaiya, Suchada Butnark and Noritatsu Tsubak. 2009. "A Novel, Low Temperature Synthesis Method of Dimethyl Ether Over Cu–Zn Catalyst Based on Self-Catalysis Effect of Methanol." *Topics in Catalysis*. 52 : 1079–1084.

[54] Dongsen Mao, Jianchao Xia, Bin Zhang, Guanzhong Lu. 2010. "Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO–

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$ZnO–Al_2O_3$ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite." *Energy Conversion and Management*. 51 : 1134–1139.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO)

จากสมการ

$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$

$$3Cu(OH)_2(s) + Cu^{2+} + 2NO^{-3} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2(s)$$

$$Cu(OH)_2(s) + Cu^{2+} + CO_3^{-2} \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3(s)$$

$$Cu(OH)_2(s) + Zn^{2+} + CO_3^{-2} \longrightarrow (Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3$$

$$(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3 \longrightarrow CuOZnO + CO_2 + H_2O$$

ต้องการ CuO/ZnO 15 กรัม โดยได้จาก CuO 7.4114 กรัมและ ZnO 7.5886 กรัม

CuO 79.50 กรัม ได้จาก $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 241.60 กรัม

CuO 7.4114 กรัม ได้จาก $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (241.60/79.50)7.4114 = 22.5232 กรัม

ZnO 81.40 กรัม ได้จาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 297.49 กรัม

ZnO 7.5886 กรัม ได้จาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (297.49/81.40)7.5886 = 27.7338 กรัม

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 22.5232 กรัม คิดเป็น 0.0932 โมล

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 27.7352 กรัม คิดเป็น 0.0932 โมล

จำนวนโมลของเบสโซเดียมคาร์โบเนต (Na_2CO_3) ที่ใช้คือ

$$0.0932 + 0.0932 = 0.1864 \sim 0.2000 \text{ mol}$$

คิดเป็นน้ำหนัก $g/106 = 0.2$

$g = 21.2$ กรัม

ดังนั้นน้ำหนักของสารที่ต้องใช้เพื่อให้ได้อัตราส่วน CuO : ZnO = 1 คือ

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	22.5232 กรัม
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	27.7352 กรัม
Na_2CO_3	21.2 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether, DME)

1. การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion)

จากสมการ

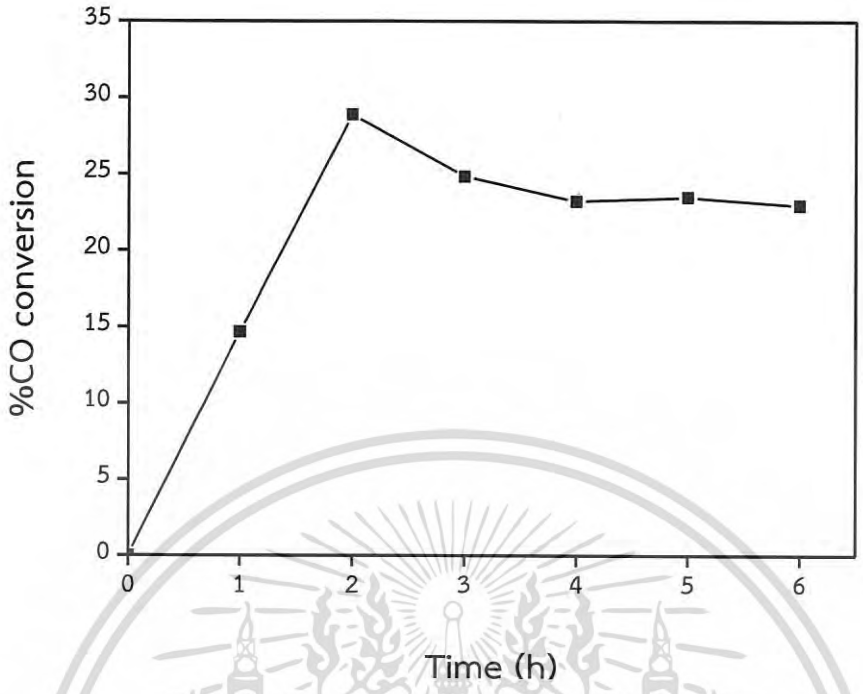
$$\%CO\ conversion = \frac{\left(Inlet\ CO - Outlet\ CO\right) \times 100}{Inlet\ CO}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ครั้งที่	Reactant Gas (inlet CO)		
	Area		
	Ar	CO	CO/Ar
1	41268	459273	11.13
2	41663	462543	11.10
3	40722	452093	11.10
เฉลี่ย	41218	457970	11.11

Product gas (Outlet CO)					
time	Ar	CO	CO/Ar	$(n_{in} - n_{out})/n_{in}$	%conv.
1	47308	448676	9.48	0.1467	14.67
2	54065	426997	7.90	0.2289	28.89
3	47962	400384	8.35	0.2484	24.84
4	51243	436866	8.53	0.2322	23.22
5	44810	381032	8.50	0.2349	23.49
6	46789	400634	8.56	0.2295	22.95
				เฉลี่ย	24.69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของคาร์บอนมอนอกไซด์เทียบกับเวลา

2. การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์

จากสมการ

$$\%\text{DME selectivity} = \frac{2n(\text{DME(mol)}) \times 100}{n\ (\text{All product(mol)})}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

products	CO_2	C_1	C_2	C_3	C_{4i}	C_{4n}	DME	MeOH
Area	10129	26744	15201	19582	25051	27489	7373048	203180
[a]C.mol	1.33E-04	3.51E-04	2.00E-04	2.57E-04	3.29E-04	3.61E-04	9.69E-02	2.67E-03
[b]C.mol*n.C	1.04E-06	2.74E-06	3.11E-06	6.02E-06	1.03E-05	1.13E-05	1.51E-03	2.08E-05
[c]%Selec.	0.07	0.17	0.20	0.38	0.66	0.72	96.47	1.33

$$\text{a. C.mol} = \frac{\text{Area} \times \text{mol gas}}{\text{Area standard gas}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

b. C.mol × number of Carbon

$$\text{c. \%Selec} = \frac{\text{b} \times 100}{\text{(all product mol)}}$$

3. คำนวณร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์

จากสมการ

$$\%\text{Yield} = \frac{\%\text{CO Conv.} \times \%\text{DME Selec.}}{100}$$

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-PM-250 %CO Conv. = 24.69

%DME Selec. = 93.69

$$\%\text{Yield} = \frac{24.69 \times 93.69}{100} = 23.13\ \%$$

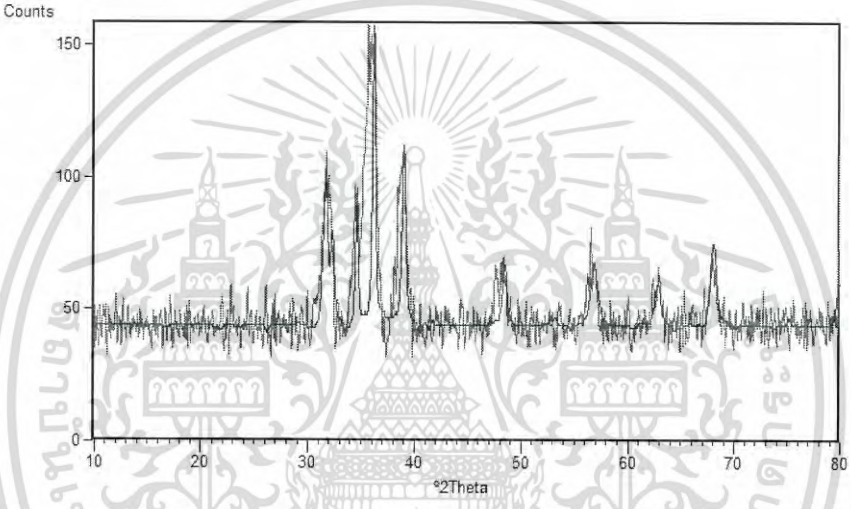
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

1. การคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

ในการคำนวณขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์จะใช้ Scherrer's equation ที่ 2θ = 38.80° โดยใช้โปรแกรม X'Pert Plus มีตัวอย่างการคำนวณดังนี้

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-PM



No.	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]
1	31.358	0.07303	2.8504	0.787
2	38.728	0.10994	2.3232	0.551
3	59.493	0.24618	1.5525	0.787
4	67.756	0.31072	1.3819	0.787
5	70.664	0.33445	1.332	0.96

จากสมการ

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta}$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์(1.54 Å)

θ คือมุมของการเลี้ยวเบน

β คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (FWHM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนค่าในสมการ $D = \dfrac{0.89 \times 1.54}{0.551 \times \cos(\frac{38.728}{2})}$

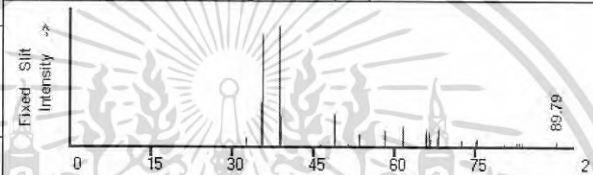
$D = 15.3$ nm

2. ไฟล์มาตรฐาน PDF#89-5895

PDF # 895895, Wavelength = 1.54060 (A)

89-5895 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 79.55
Volume[CD]: 81.08
Dx: 6.516 Dm:
Sys: Monoclinic
Lattice: End-centered
S.G.: C2/c (15)
Cell Parameters:
a 4.682 b 3.424 c 5.127
α β 99.420 γ
I/Icor: 3.76
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD #: 087122

Cu O
Copper Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Massarotti, V. et al., Z. Kristallogr., 213, 259 (1998)



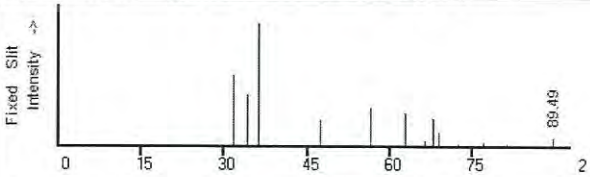
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
32.526	74	1	1	0	65.823	125	0	2	2	80.311	14	2	0	4
35.468	364	0	0	2	66.320	123	3	1	1	80.311	14	1	1	4
35.572	926	1	1	1	66.538	67	3	1	0	82.514	32	3	1	3
38.727	999 *	1	1	1	67.928	75	1	1	3	83.077	31	2	2	2
38.968	254	2	0	0	68.124	144	2	2	0	83.685	27	4	0	0
46.303	19	1	1	2	68.932	4	2	2	1	86.706	10	4	0	2
48.818	263	2	0	2	71.799	3	3	1	2	86.855	2	2	2	3
51.367	12	1	1	2	72.431	54	3	1	1	88.028	1	1	1	4
53.480	94	0	2	0	72.965	3	2	2	1	88.028	1	1	3	0
56.721	8	0	2	1	75.062	44	0	0	4	89.794	40	1	3	1
58.303	127	2	0	2	75.312	62	2	2	2					
61.606	165	1	1	3	79.770	2	0	2	3					

3. ไฟล์มาตรฐาน PDF#89-1397

PDF # 891397, Wavelength = 1.54060 (A)

89-1397 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 81.38
Volume[CD]: 47.77
Dx: 5.657 Dm:
Sys: Hexagonal
Lattice: Primitive
S.G.: P63mc (186)
Cell Parameters:
a 3.253 b c 5.213
α β γ
I/Icor: 5.43
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD #: 086254

Zn O
Zinc Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Schulz, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 32, 783 (1979)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
31.737	569	1	0	0	62.777	265	1	0	3	76.867	34	2	0	2
34.379	415	0	0	2	66.304	41	2	0	0	81.270	16	1	0	4
36.215	999 *	1	0	1	67.868	220	1	1	2	89.492	67	2	0	3
47.484	212	1	0	2	69.009	109	2	0	1					
56.536	308	1	1	0	72.465	16	0	0	4					

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

1. ข้อมูลการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	AlPO4-0 NO3-NH4				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0904 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	Outgas Time	23.3 hrs	Analysis Time	1087.2 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	05/16/2014 02:54
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570515_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	2.708E+02	m²/g
Langmuir Surface Area	4.325E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	3.099E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	3.519E+02	m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	3.133E+02	m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	3.558E+02	m²/g
t-Method External Surface Area	2.708E+02	m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00	m²/g
DR Method Micro Pore Area	7.655E+02	m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3115.0 Å at P/Po = 0.99381	1.603E+00	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	1.616E+00	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	1.631E+00	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	1.616E+00	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	1.631E+00	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	1.572E+00	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	1.599E+00	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	2.720E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.060E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.089E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.368E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.368E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	1.251E+02	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.368E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	1.251E+02	Å
DR Method Micro Pore Width	2.231E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.840E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.412E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.648E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

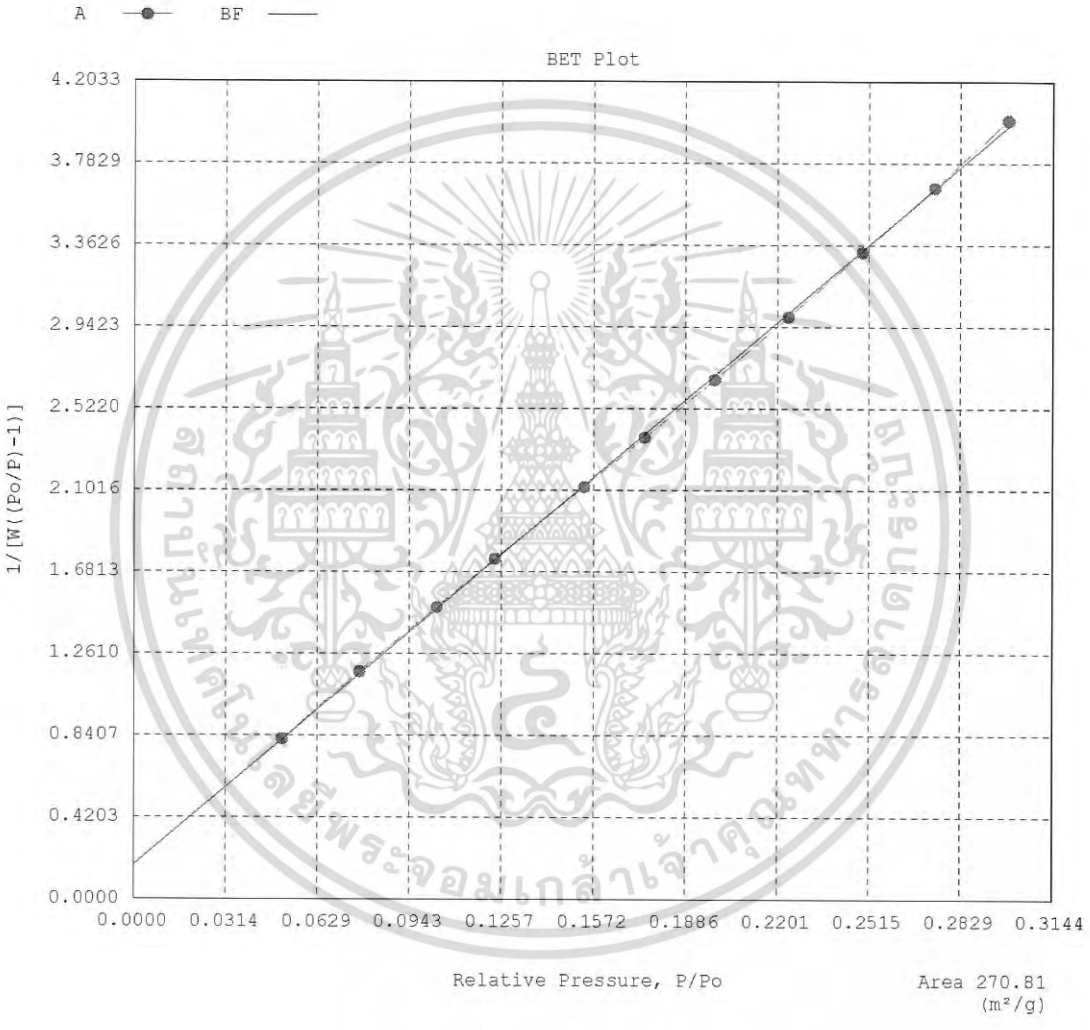
Thermal Transpiration : ON
Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm
Last Po Acquired 753.15 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

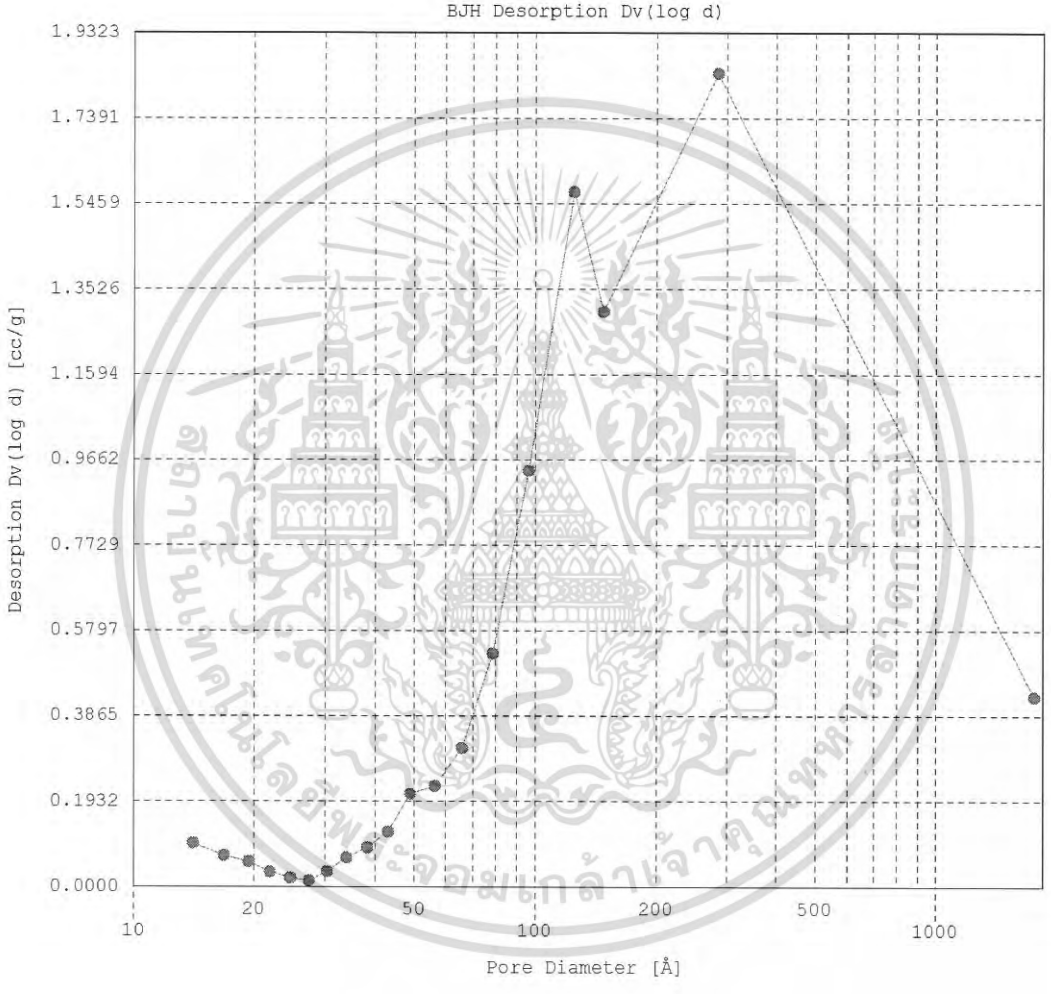
Sample ID	AlPO4-0 NO3-NH4				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0904 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.3 hrs	**Analysis Time**	1087.2 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/16/2014 02:54
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570515_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

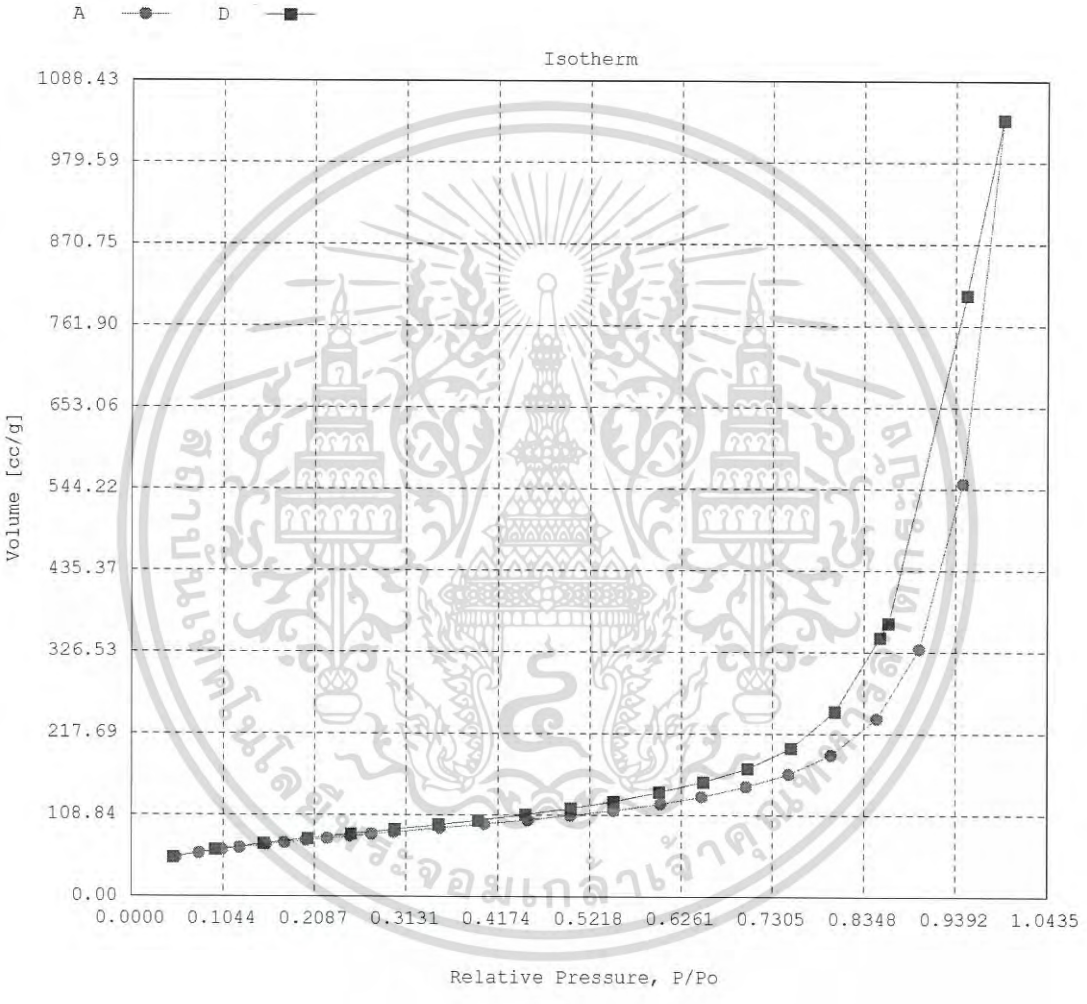
Sample ID	AlPO4-0 NO3-NH4				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0904 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine .
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.3 hrs	**Analysis Time**	1087.2 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/16/2014 02:54
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570515_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	AlPO4-0 NO3-NH4				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0904 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.3 hrs	**Analysis Time**	1087.2 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/16/2014 02:54
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570515_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ข้อมูลการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-PM

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CuZnCAlPO4-PM				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.1093 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	Outgas Time	23.6 hrs	Analysis Time	890.1 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	05/16/2014 23:30
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570516 1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.320E+02	m²/g
Langmuir Surface Area	2.095E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.434E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.870E+02	m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.446E+02	m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.893E+02	m²/g
t-Method External Surface Area	1.329E+02	m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00	m²/g
DR Method Micro Pore Area	3.833E+02	m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2549.0 Å at P/Po = 0.99242	7.511E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.538E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.669E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.535E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.669E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.528E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.489E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	1.362E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	5.240E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	5.373E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.276E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.354E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.584E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.354E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.584E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	2.212E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.800E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.389E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.602E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

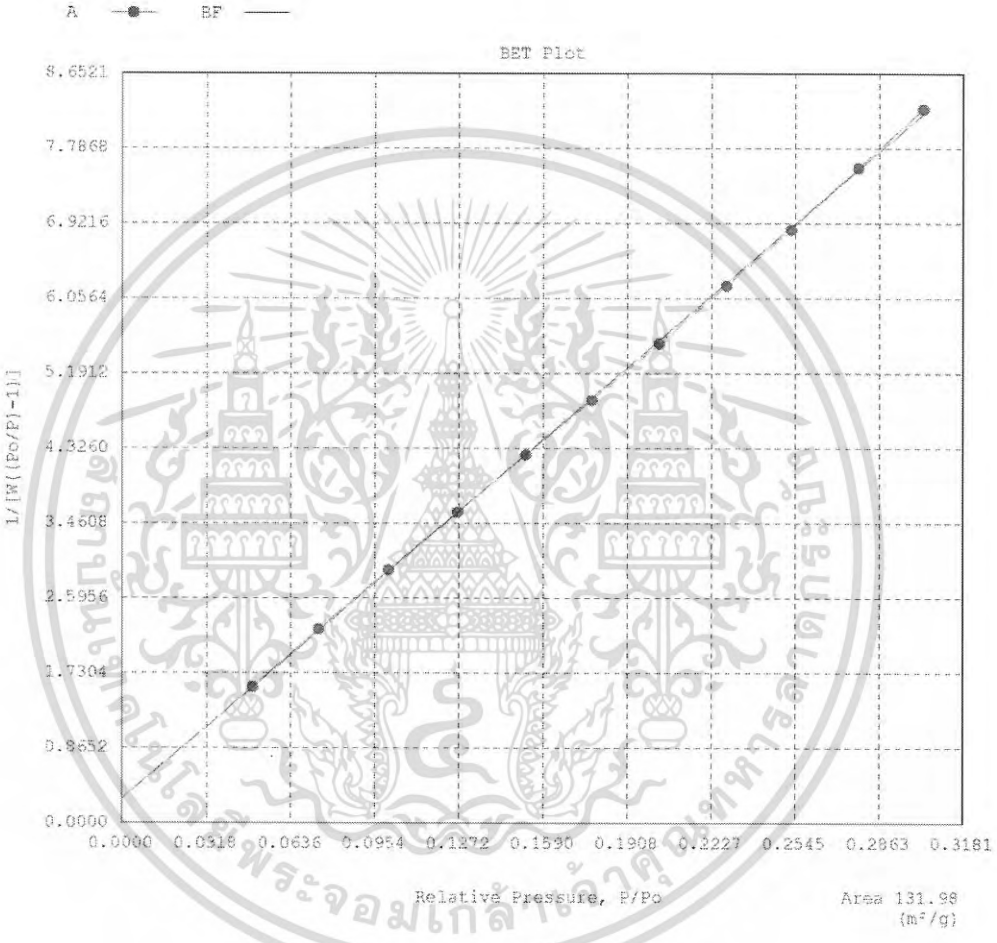
Thermal Transpiration : CK
Effective Molecule Diameter (d) 3.5400 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm
Last Po Acquired 756.85 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

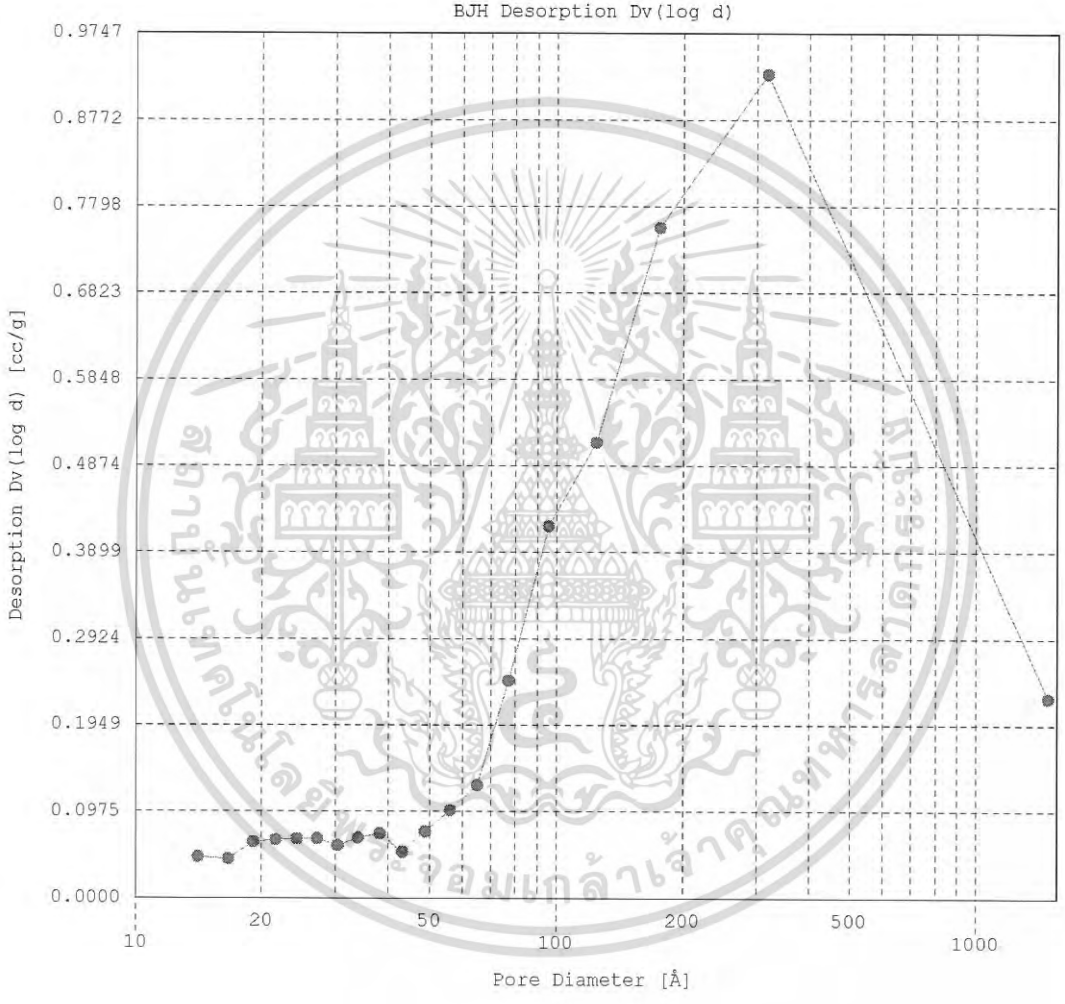
Sample ID	Cu2nOAlPO4-PM				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.1093 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.6 hrs	**Analysis Time**	820.1 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/16/2014 23:30
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570516_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

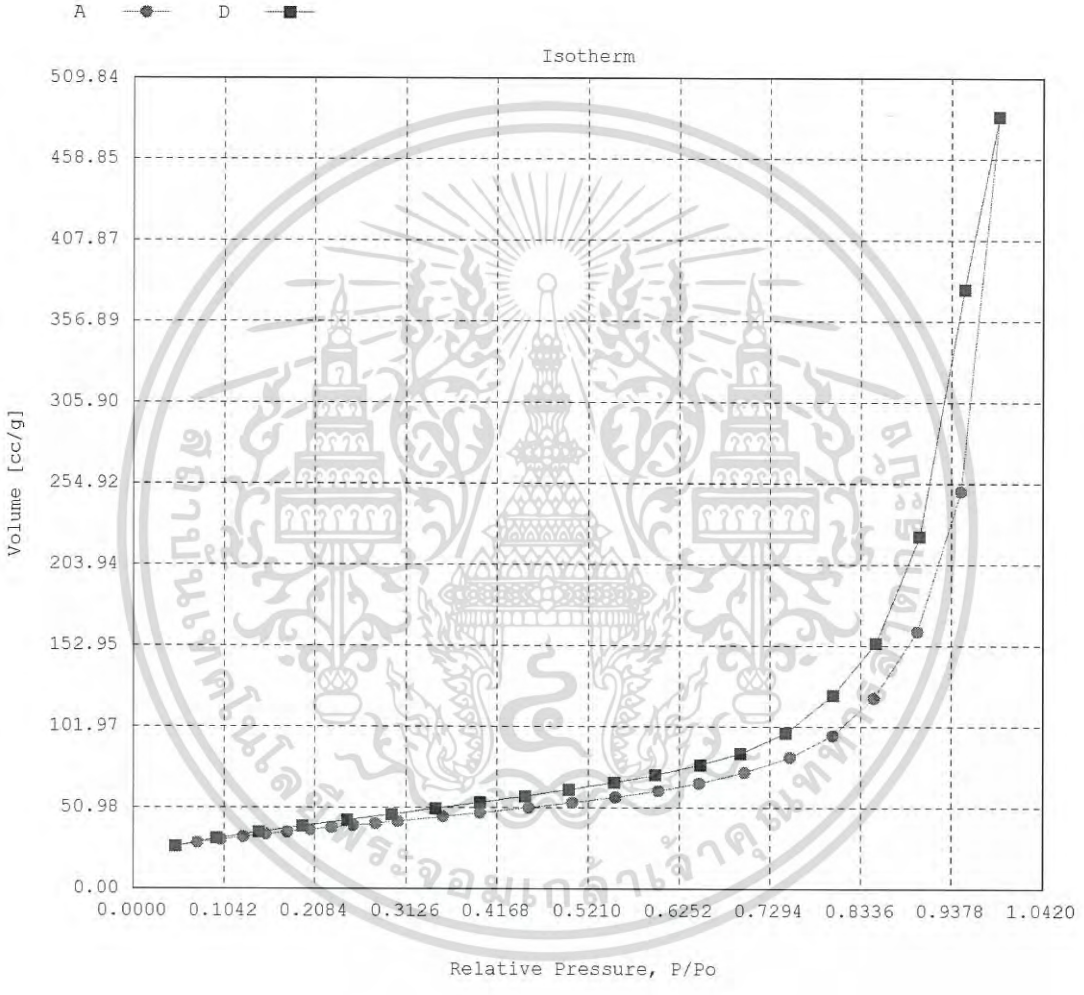
Sample ID	CuZnOAlPO4-PM				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.1093 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.6 hrs	**Analysis Time**	890.1 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/16/2014 23:30
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570516_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CuZnOAlPO4-PM				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.1093 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.6 hrs	**Analysis Time**	890.1 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/16/2014 23:30
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570516_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ข้อมูลการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-Wet-PM

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name:	C:\QCdata\¼Å BET\59\5\Nine\590530_1.RAW				
Sample ID:	CuOZnO/AlPO4	**Description:**	BET=11pt. Ads=22pt. Des=22pt.		
Comments:					
Operator:	Nine	**Sample weight:**	0.0662 g		
Analysis gas:	NITROGEN	**X sect. area:**	16.2 Å²/molec	**Non-ideality:**	6.58e-05
Adsbate (DRP):	Nitrogen	**Bath Temp.:**	77.35		
Outgas Temp:	300.0 °C	**Outgas Time:**	5.6 hrs	**Analysis Time:**	425.1 min
P/Po tolerance:	3	**Equil. time:**	2	**End of run:**	05/31/2016 01:34
Station #:	1	**PC sw. version:**	Pre-1.20		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	9.632E+01	m²/g
Langmuir Surface Area	1.552E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	9.665E+01	m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.239E+02	m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	9.796E+01	m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.250E+02	m²/g
t-Method External Surface Area	9.632E+01	m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00	m²/g
DR Method Micro Pore Area	2.768E+02	m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3006.1 Å at P/Po = 0.99363	4.547E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	4.534E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	4.593E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diamater	4.534E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diamater	4.593E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	4.469E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	4.537E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	9.777E-02	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	3.831E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	3.926E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.888E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.162E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.548E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.162E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.548E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	6.913E+01	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	2.640E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.483E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.787E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : ON
Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm
Last Po Acquired 759.69 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1
Thickness method : DeBoer

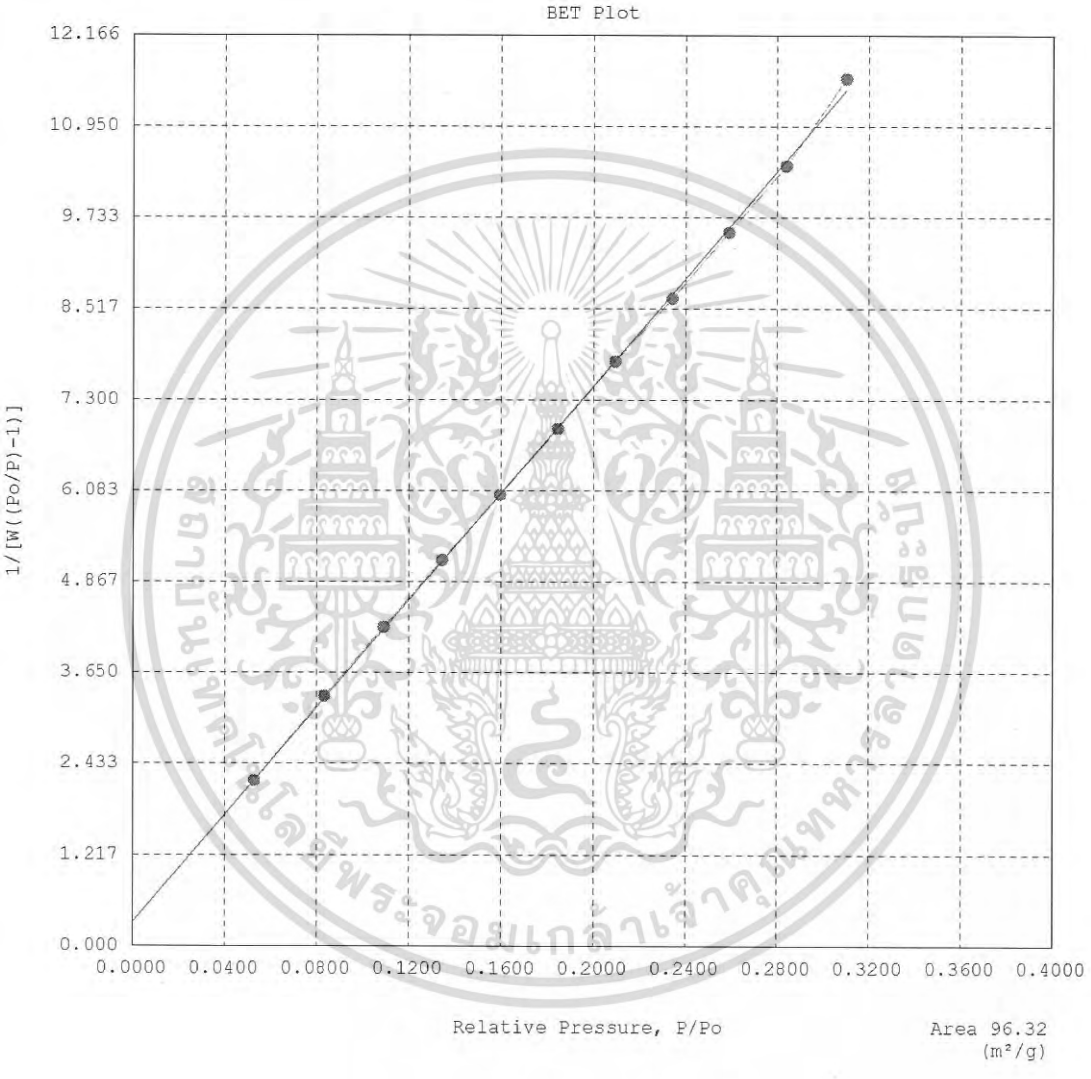
Interaction Constant (K) 2.9600 nm^3 x kJ/mol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name:	C:\QCdata\¼Å BET\59\5\Nine\590530_1.RAW				
Sample ID:	CuOZnO/AlPO4	**Description:**	BET=11pt. Ads=22pt. Des=22pt.		
Comments:					
Operator:	Nine	**Sample weight:**	0.0662 g		
Analysis gas:	NITROGEN	**X sect. area:**	16.2 Å²/molec	**Non-ideality:**	6.58e-05
Adsbate (DRP):	Nitrogen	**Bath Temp.:**	77.35		
Outgas Temp:	300.0 °C	**Outgas Time:**	5.6 hrs	**Analysis Time:**	425.1 min
P/Po tolerance:	3	**Equil. time:**	2	**End of run:**	05/31/2016 01:34
Station #:	1	**PC sw. version:**	Pre-1.20		

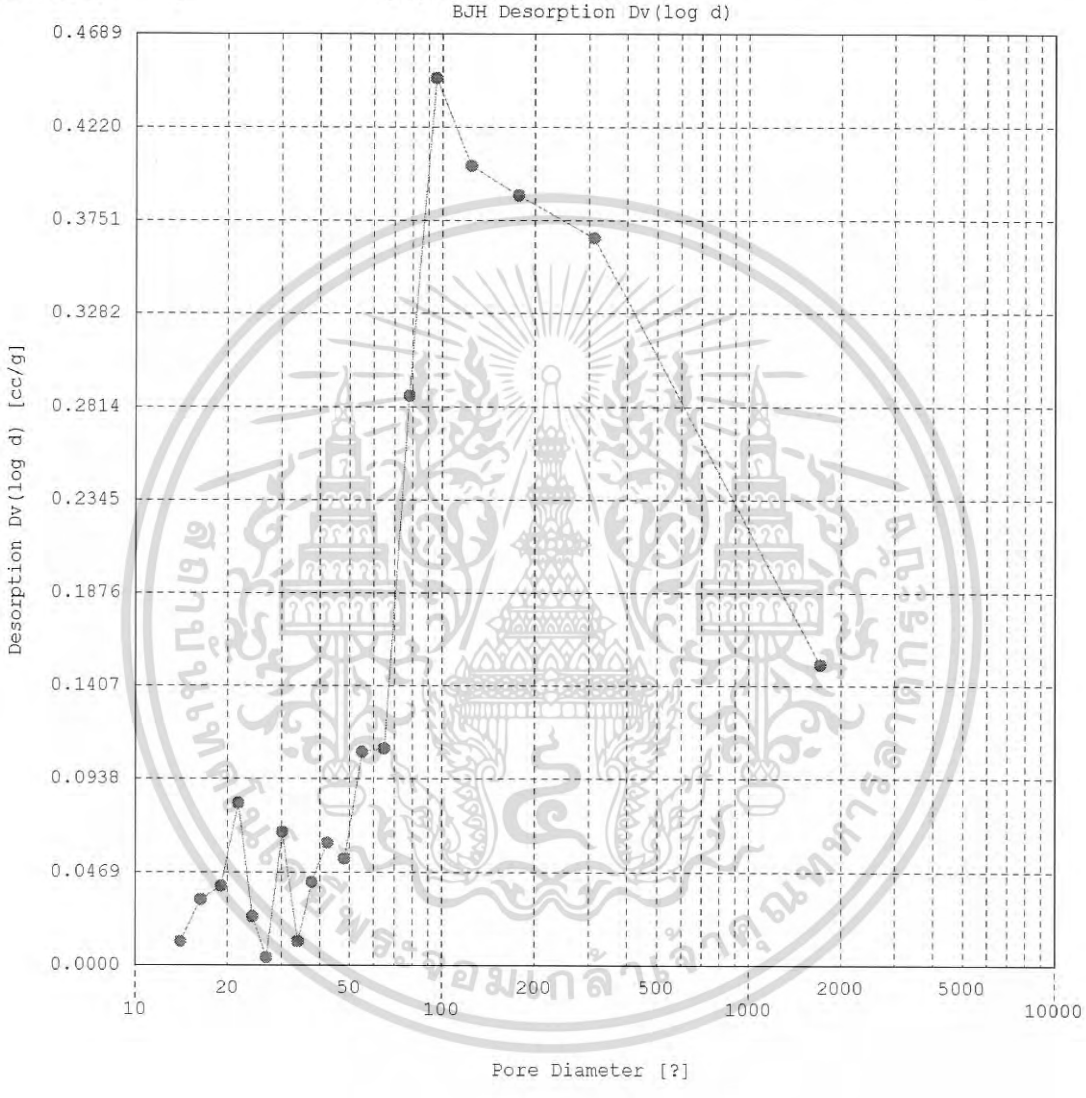
A —●— BF ——



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name:	C:\QCdata\¼Å BET\59\5\Nine\590530_1.RAW				
Sample ID:	CuOZnO/AlPO4	**Description:**	BET=11pt. Ads=22pt. Des=22pt.		
Comments:					
Operator:	Nine	**Sample weight:**	0.0662 g		
Analysis gas:	NITROGEN	**X sect. area:**	16.2 Å²/molec	**Non-ideality:**	6.58e-05
Adsbate (DRP):	Nitrogen	**Bath Temp.:**	77.35		
Outgas Temp:	300.0 °C	**Outgas Time:**	5.6 hrs	**Analysis Time:**	425.1 min
P/Po tolerance:	3	**Equil. time:**	2	**End of run:**	05/31/2016 01:34
Station #:	1	**PC sw. version:**	Pre-1.20		

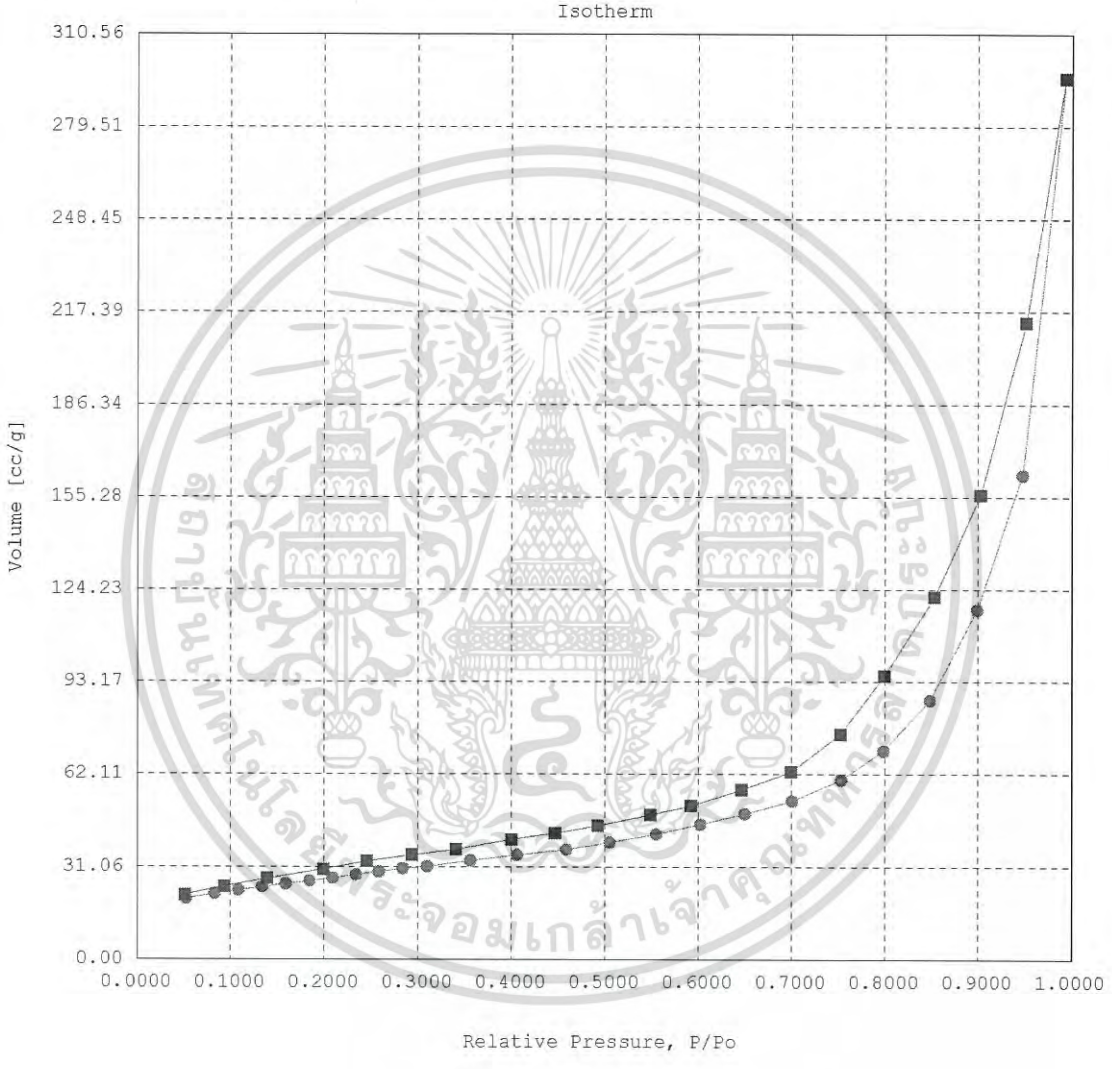


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name:	C:\QCdata\¼Å BET\59\5\Nine\590530_1.RAW				
Sample ID:	CuOZnO/AlPO4	**Description:**	BET=11pt. Ads=22pt. Des=22pt.		
Comments:					
Operator:	Nine	**Sample weight:**	0.0662 g		
Analysis gas:	NITROGEN	**X sect. area:**	16.2 Å²/molec	**Non-ideality:**	6.58e-05
Adsbate (DRP):	Nitrogen	**Bath Temp.:**	77.35		
Outgas Temp:	300.0 °C	**Outgas Time:**	5.6 hrs	**Analysis Time:**	425.1 min
P/Po tolerance:	3	**Equil. time:**	2	**End of run:**	05/31/2016 01:34
Station #:	1	**PC sw. version:**	Pre-1.20		

A —●— D —■—



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ข้อมูลการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-Co-IM เผาที่อุณหภูมิ 350 °C

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	Outgas Time	23.5 hrs	Analysis Time	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570530_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.207E+02	m²/g
Langmuir Surface Area	1.942E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.304E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.901E+02	m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.318E+02	m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.922E+02	m²/g
t-Method External Surface Area	1.207E+02	m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00	m²/g
DR Method Micro Pore Area	3.748E+02	m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2823.2 Å at P/Po = 0.99317	7.477E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.498E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.659E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.498E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.659E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.289E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.467E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	1.332E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	4.689E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	4.808E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.478E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.278E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.526E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.278E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.526E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	2.264E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.800E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.442E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	3.866E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

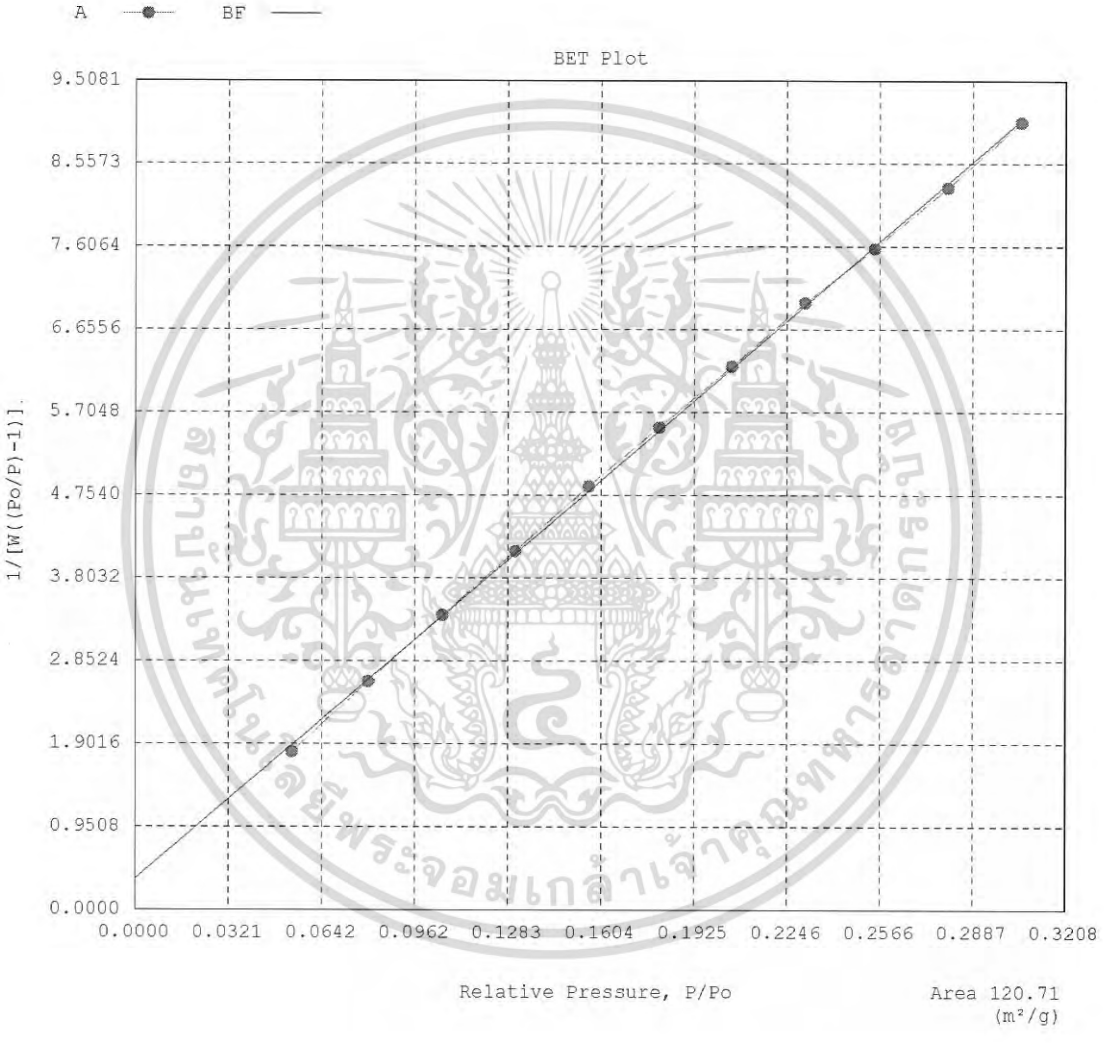
Thermal Transpiration : ON
Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm
Last Po Acquired 753.69 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

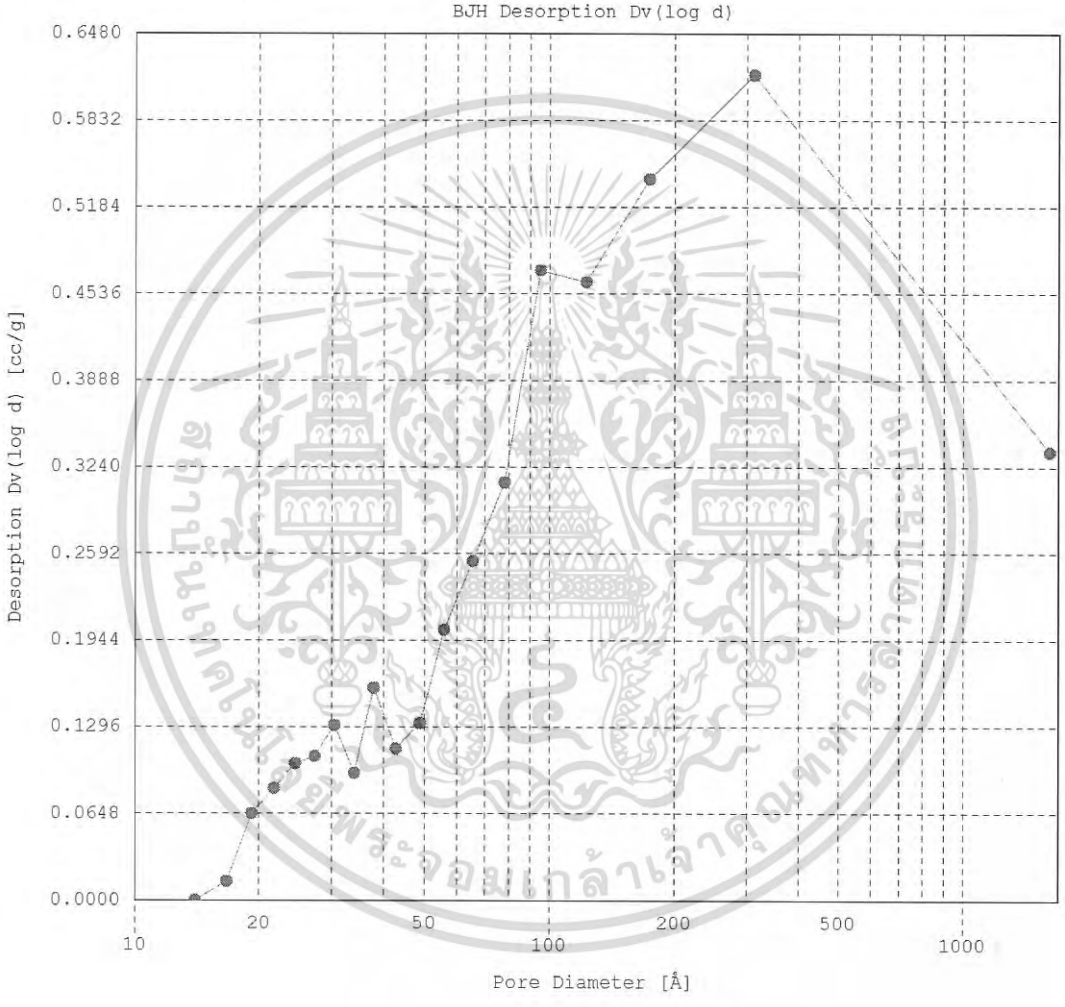
Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

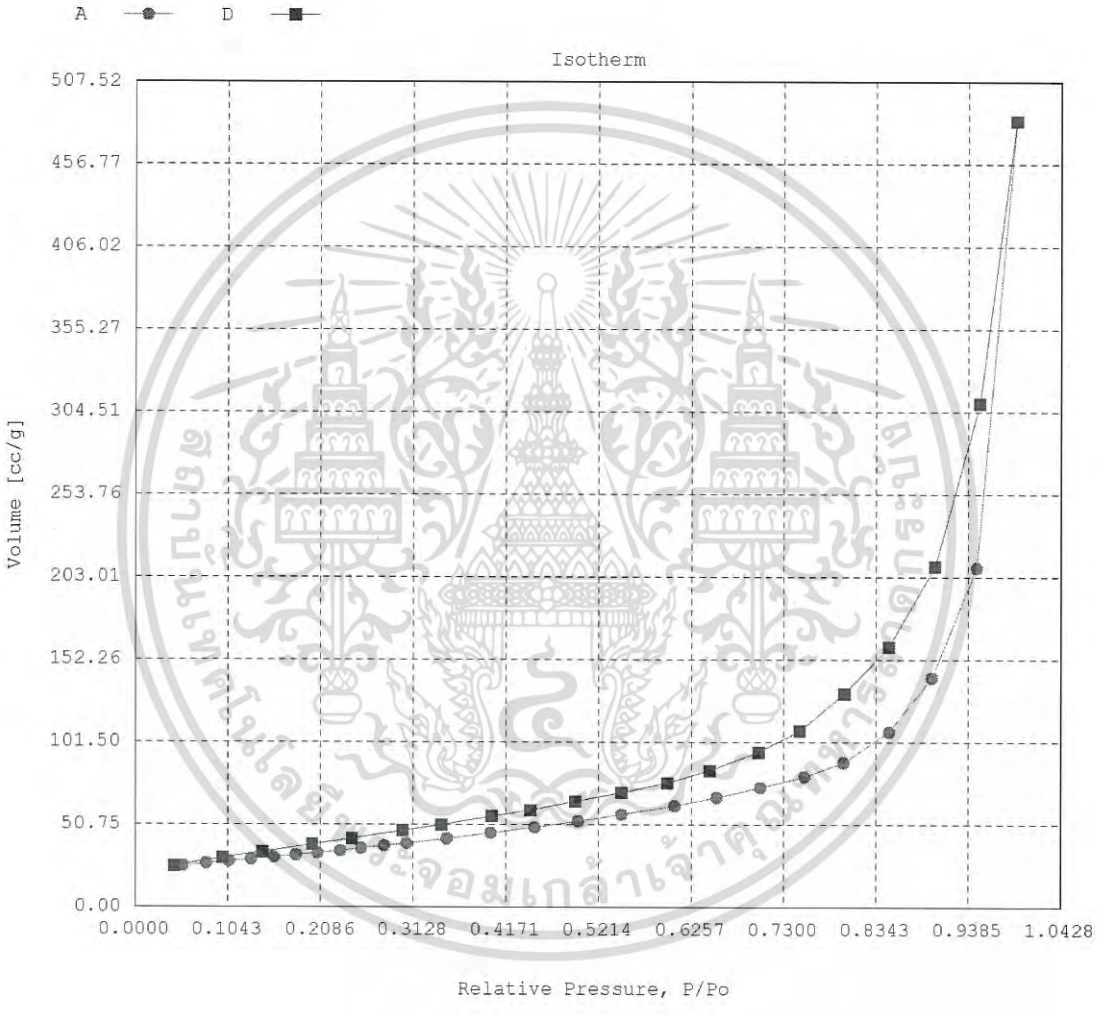
Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ข้อมูลการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-Co-IM เผาที่อุณหภูมิ 450 °C

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	Outgas Time	23.5 hrs	Analysis Time	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570530_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.207E+02	m²/g
Langmuir Surface Area	1.942E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.304E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.901E+02	m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.318E+02	m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.922E+02	m²/g
t-Method External Surface Area	1.207E+02	m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00	m²/g
DR Method Micro Pore Area	3.748E+02	m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2823.2 Å at P/Po = 0.99317	7.477E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.498E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.659E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.498E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.659E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.289E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.467E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	1.332E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	4.689E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	4.808E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.478E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.278E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.526E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.278E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.526E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	2.264E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.800E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.442E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	3.866E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

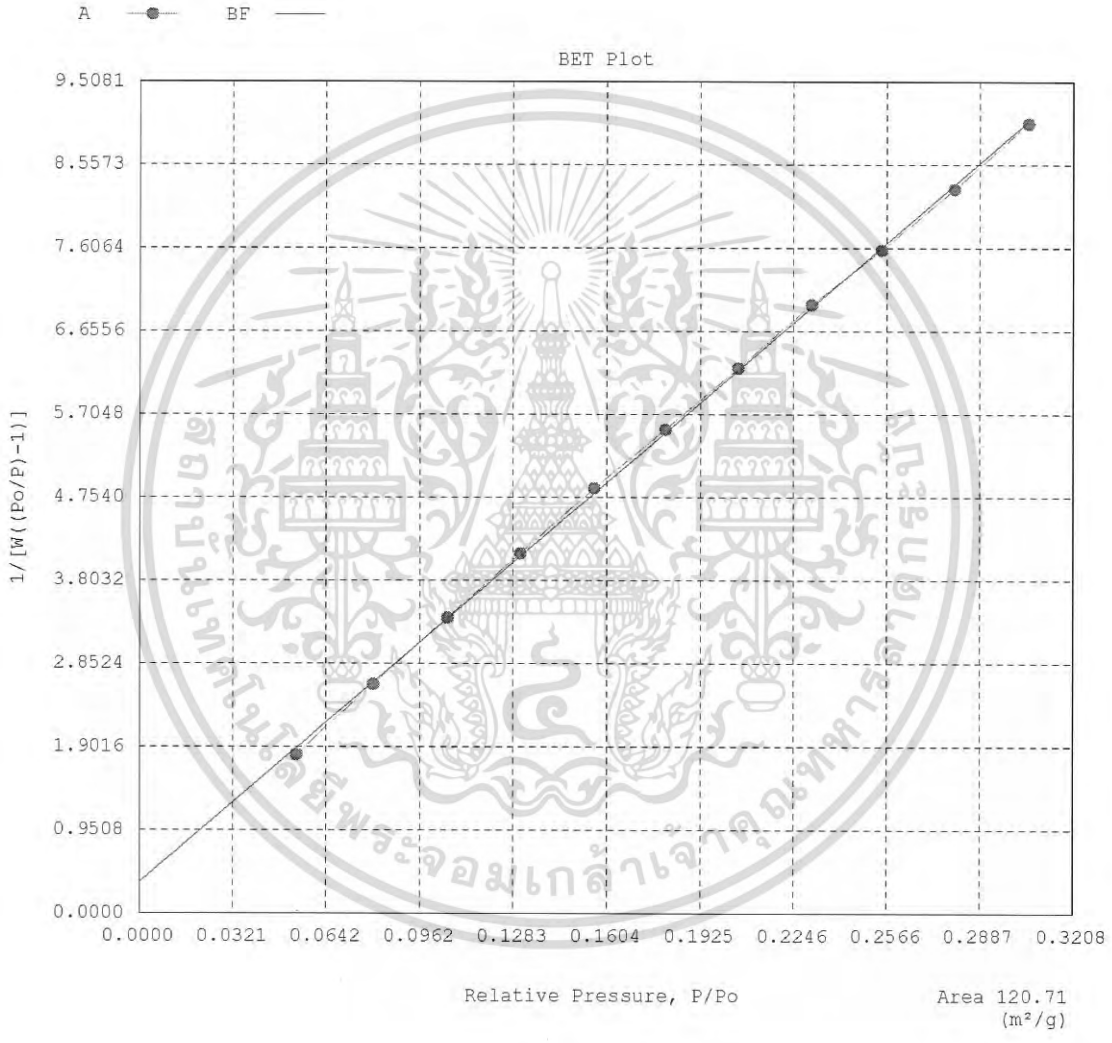
Thermal Transpiration : ON
Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm
Last Po Acquired 753.69 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

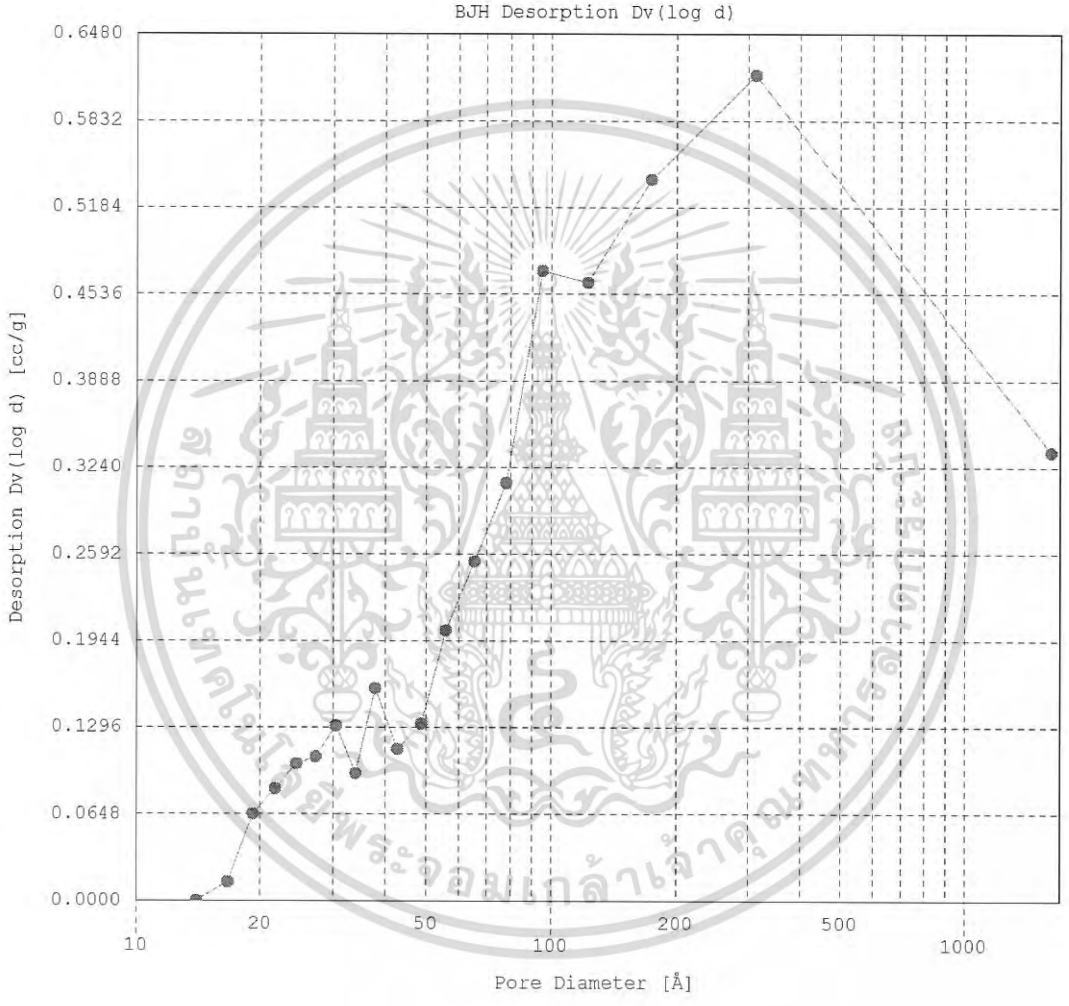
Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

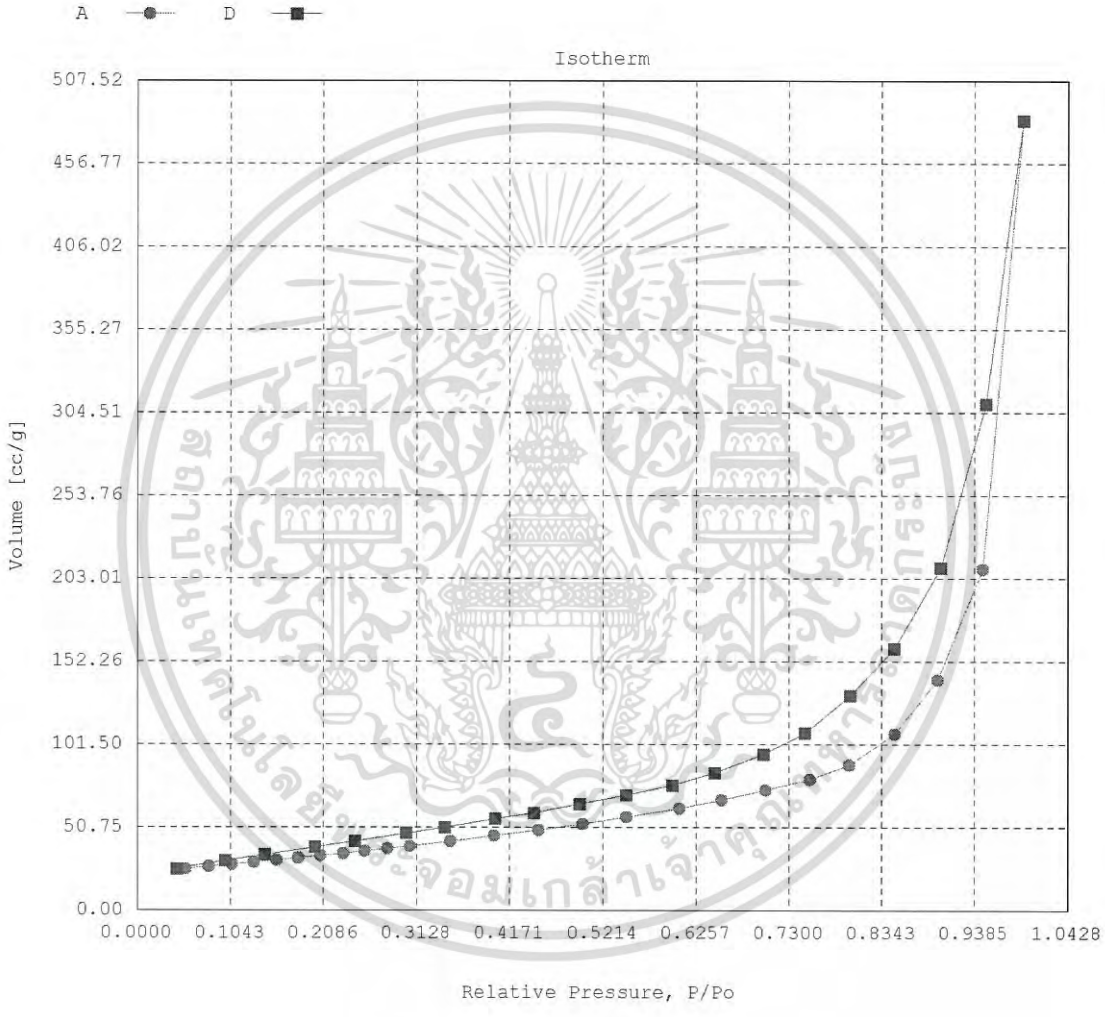
Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ข้อมูลการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/AP-Co-IM เผาที่อุณหภูมิ 550 °C

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	Outgas Time	23.5 hrs	Analysis Time	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570530_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.207E+02	m²/g
Langmuir Surface Area	1.942E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.304E+02	m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.901E+02	m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	1.318E+02	m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	1.922E+02	m²/g
t-Method External Surface Area	1.207E+02	m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00	m²/g
DR Method Micro Pore Area	3.748E+02	m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2823.2 Å at P/Po = 0.99317	7.477E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.498E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.659E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.498E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.659E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.289E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.467E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	1.332E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	4.689E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	4.808E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.478E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.278E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.526E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.278E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	9.526E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	2.264E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.800E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.442E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	3.866E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

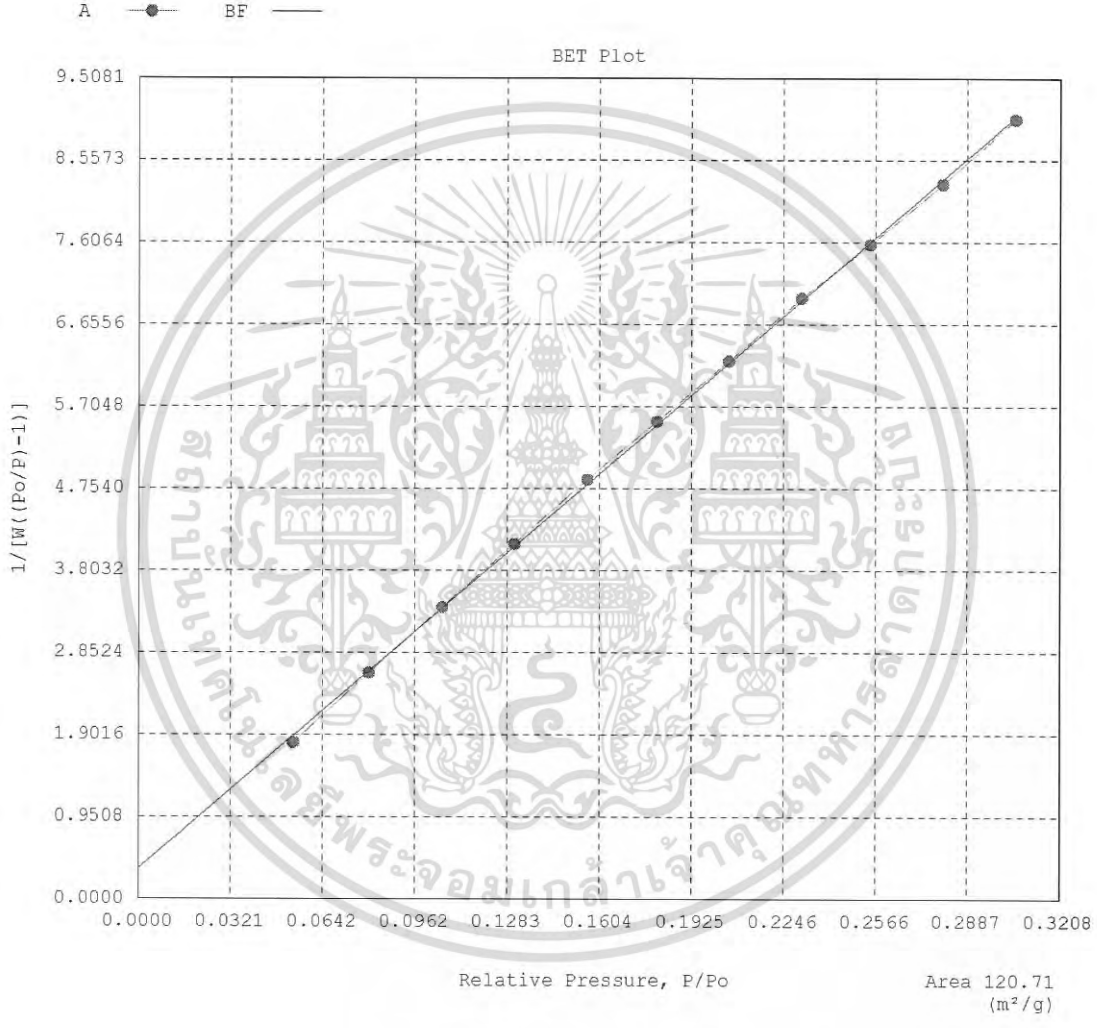
Thermal Transpiration : ON
Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å
Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm
Last Po Acquired 753.69 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

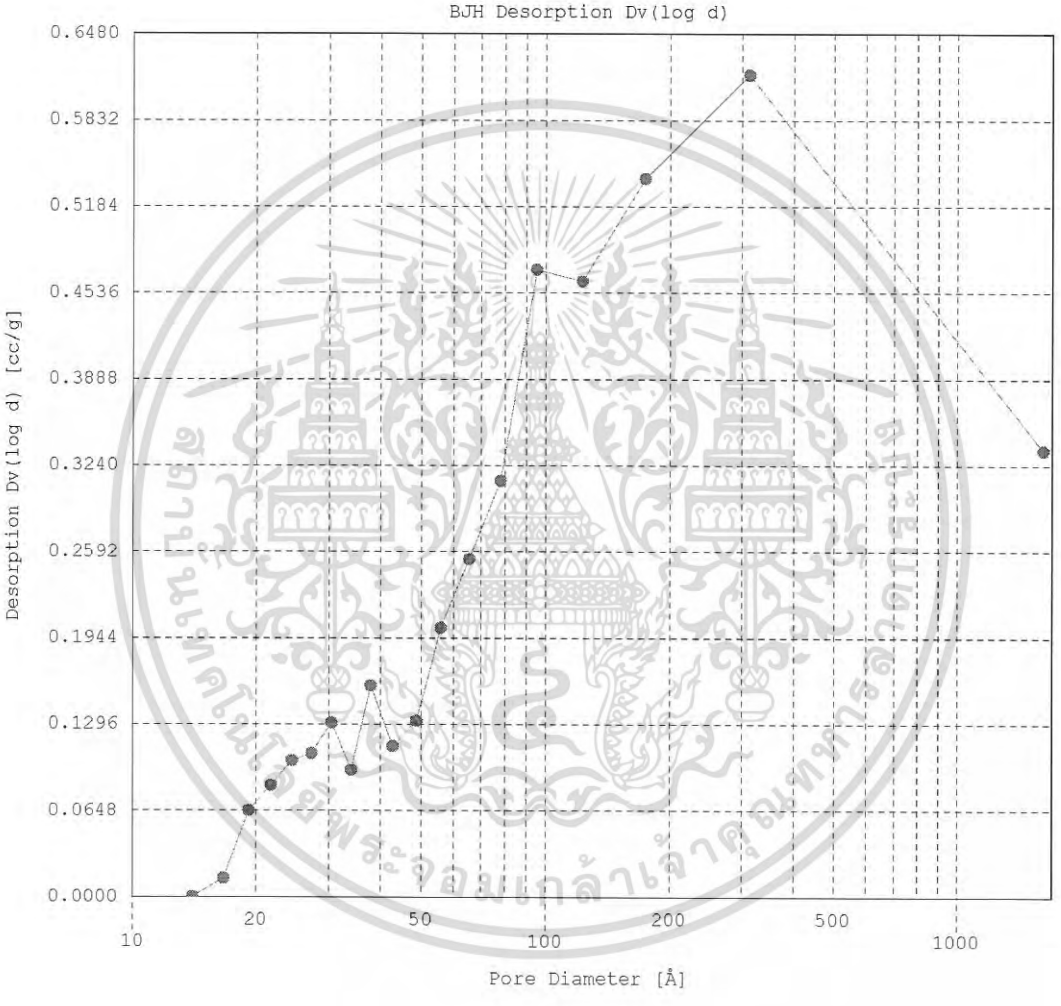
Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

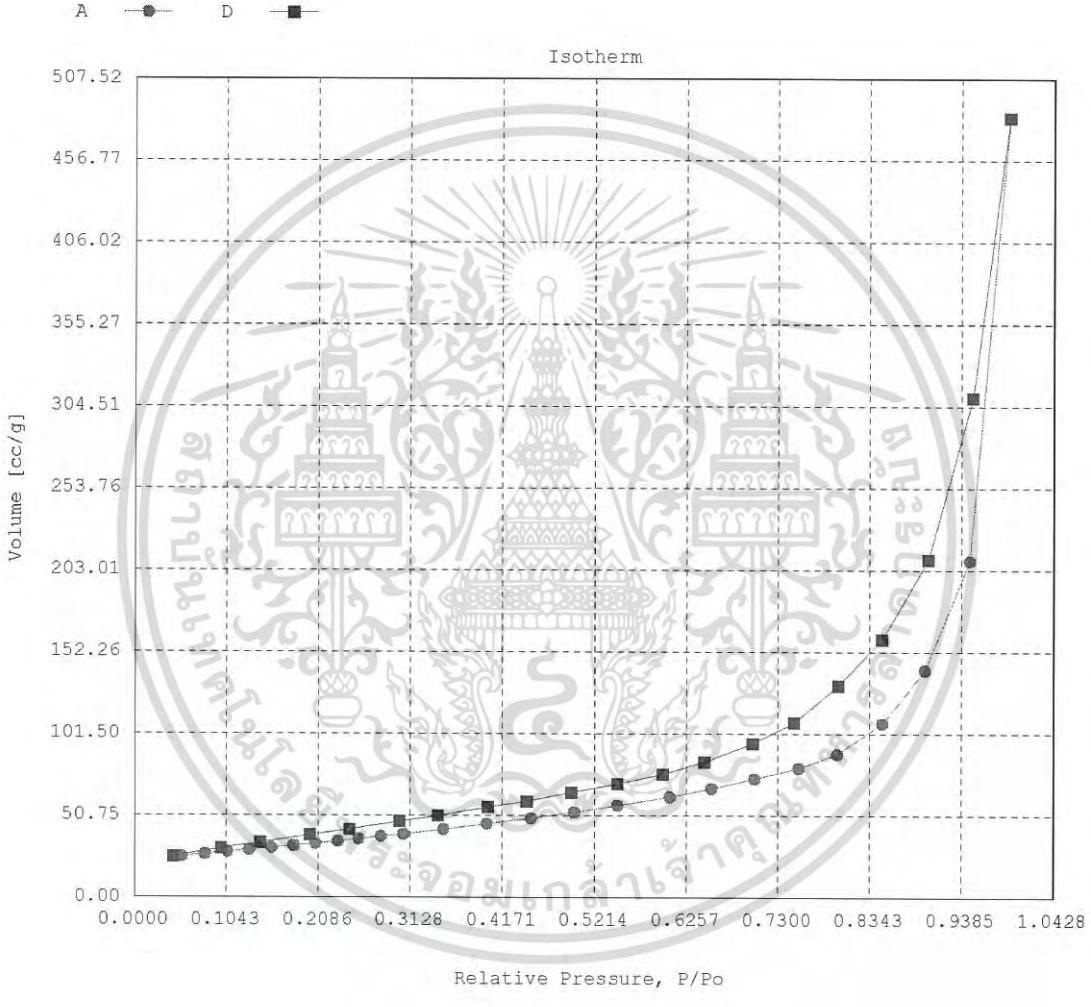
Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	CPI-350				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0620 g				
Adsorbate	NITROGEN	**Outgas Temp**	300.0 °C	**Operator**	Nine
Cross-Sec Area	16.2 Å²/molecule	**Outgas Time**	23.5 hrs	**Analysis Time**	602.4 min
NonIdeality	6.580E-05	**P/Po Toler**	2	**End of Run**	05/30/2014 19:03
Molecular Wt	28.0134 g/mol	**Equil Time**	2	**File Name**	570530_1.RAW
Station #	1	**Bath Temp.**	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นายเอกพงษ์ คงเจริญ

วัน เดือน ปีเกิด 23 มีนาคม 2534

ที่อยู่ 69/1 หมู่ 12 ตำบลหนองแวง อำเภอละหานทราย จังหวัดบุรีรัมย์ 31170

ประวัติการศึกษา 2556 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ เกรดเฉลี่ย 3.45 (เกียรตินิยมอันดับสอง) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2559 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีของไฮโดรคาร์บอน เกรดเฉลี่ย 3.81 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ทุนการศึกษาที่ได้รับ ทุนยกเว้นค่าธรรมเนียมการศึกษา

ผลงานทางวิชาการ

นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ เมืองยอซู ประเทศเกาหลีใต้

ชื่อบทความวิจัย : Low temperature synthesis of DME as a clean fuel over CuZnO/$AlPO_4$ nanocatalysts

ชื่อการประชุมวิชาการ : The 4th ASCON-IEEChE 2014 Innovative Energy & EnvironmentalChemical Engineering

นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ เมืองพัทยา ประเทศไทย

ชื่อบทความวิจัย : Effect of Preparation Method on CuZnO/$AlPO_4$ Catalysts for Low Temperature Synthesis of DME

ชื่อการประชุมวิชาการ : The 5th International Conference on Green and Sustainable Innovation (ICGSI 2015)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้