

**EFFECTS OF THE NICKEL PHOSPHATE PREPARATION METHOD ON
THE ETHYLENE SYNTHESIS FROM ETHANOL**



**POAWARIN RAJITDUMRONG
PIYANAT JITMOUD**

**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตต่อการสังเคราะห์
เอทิลีนจากเอทานอล
จัดทำโดย นายปวรินทร์ กระจิตคำรงค์ รหัสประจำตัว 46010435
นายปิยะณัฐ จิตต์หวมวด รหัสประจำตัว 46010458
อาจารย์ที่ปรึกษา คร.สุชาสินี เนรมิตตคพงษ์
ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลโดยผ่านปฏิกิริยาจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลฟอสเฟต โดยปฏิกิริยานี้เกิดในคอลัมน์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตใช้วิธีเตรียมแบบตกตะกอนร่วม และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450, 500, 550, 600 และ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ จากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตถูกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 450 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงที่สุดประมาณ 96 และอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ถ้าอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลสูง แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค่า ซึ่งคาดว่าเฟสของนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตไปยับยั้งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

Report Title Effects of the nickel phosphate preparation method on the ethylene synthesis from ethanol

By Mr. Poawarin Rajitdumrong ID. 46010435
 Mr. Piyanat Jitmoud ID. 46010458

Advisor Dr. Sutasinee Neramittagapong

Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
 Department of Chemical Engineering
 Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

This study was to investigate the synthesis of ethylene from ethanol via ethanol dehydration on the nickel phosphate catalysts. The reactions were carried out in packed column at temperature of 300, 350, 400 and 450 °C under atmospheric pressure. All products were analyzed by Gas Chromatography. Nickel phosphate catalysts were prepared by co-precipitation method and calcined at 450, 500, 550, 600 and 650 °C. The synthesized nickel phosphate catalysts were characterized by X-ray diffractometer and X-ray fluorescence spectrometry. It has been found that the nickel phosphate catalyst calcined at 600 °C showed the highest yield to ethylene about 96 % at 450 °C. The molar ratio of Ni-P had an effect to the catalytic activity. The higher ratio exhibited the low activity. It has been supposed that the formation of NiO phase could inhibit the catalytic activity of nickel phosphate catalysts.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาบัตรฉบับนี้จะไม่สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี หากปราศจากความกรุณาและความอนุเคราะห์ของหลายฝ่ายด้วยกัน ซึ่งทางคณะผู้จัดทำจึงขอขอบพระคุณ

ดร. สุธาสินี เนรมิตคทพงศ์ และดร. อาทิตย์ เนรมิตคทพงศ์อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาบัตรและอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ คำแนะนำตลอดจนช่วยแก้ปัญหาให้ความรู้และเอาใจใส่ดูแลเสมอมา ทำให้ปริญญาบัตรนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

คุณวัชรภรณ์ ปราณี ที่ให้ความช่วยเหลืออย่างดีมาโดยตลอด

เพื่อนนักศึกษาทุกคนที่ช่วยเหลือ และให้คำแนะนำต่างๆ

และต้องขอขอบพระคุณ บุคคลที่สำคัญที่สุด คือ บิดา มารดา อันเป็นที่เคารพยิ่ง ผู้ซึ่งอบรมเลี้ยงดูให้โอกาสในการศึกษา และเป็นกำลังใจให้ฟันฝ่าอุปสรรคจนกระทั่งมีวันนี้ ข้าพเจ้าขอระลึกถึงพระคุณอันสุดประมาณ และขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ปวรินทร์ ระจิตดำรงค์

ปิยะณัฐ จิตต์หมวด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	1
1.4 ขั้นตอนของการทำงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 เอทิลีน.....	3
2.1.1 คุณสมบัติของเอทิลีน.....	3
2.1.2 ประโยชน์ของเอทิลีน.....	3
2.1.3 การสังเคราะห์เอทิลีน.....	4
2.2 ปฏิกริยาขจัดน้ำของเอทานอล.....	5
2.3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	7
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต.....	7
3.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล.....	8
3.3 การวิเคราะห์ผล.....	9
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	10
4.1 ผลของอุณหภูมิที่เผาคือโครงสร้างผลึก.....	10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาจัดน้ำ.....	11
4.3 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสของตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต.....	15
4.4 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสต่อปฏิกิริยา จัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต.....	17
4.5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ต่อปฏิกิริยาจัดน้ำ.....	19
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	21
เอกสารอ้างอิง.....	22
ภาคผนวก ก.....	24
ภาคผนวก ข.....	27
ภาคผนวก ค.....	30
ภาคผนวก ง.....	37
ภาคผนวก จ.....	45
ภาคผนวก ฉ.....	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อัตราส่วน Ni-P ที่เตรียม.....	16
ก.1 ค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 450, 500, 550, 600 และ 650 องศาเซลเซียส โดยให้อุณหภูมิ ในการเร่ง ปฏิกิริยาที่ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์และฉีดเอทานอลเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี 0.5 ไมโครลิตร.....	25
ก.2 ค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วน Ni-P โดยให้ อุณหภูมิในการเร่ง ปฏิกิริยาที่ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์และฉีดเอทานอลเข้าเครื่อง ก๊าซโครมาโตกราฟี 0.5 ไมโครลิตร.....	26
ค.1 ข้อมูลปริมาณเอทานอล (99.9%) และพื้นที่ได้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี.....	31
ค.2 ข้อมูลปริมาณเอทิลีน (99.5%) และพื้นที่ได้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี.....	32
ค.3 ข้อมูลปริมาณน้ำ (50%) และพื้นที่ได้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี.....	33
ค.4 ข้อมูลปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ (99.5%) และพื้นที่ได้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี.....	34
ค.5 ข้อมูลปริมาณอะซิตัลดีไฮด์ (99.5%) และพื้นที่ได้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี.....	35
ค.6 ข้อมูลปริมาณอะซิโตน (99.5%) และพื้นที่ได้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี.....	36

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของเอทิลีน.....	3
2.2 โครงสร้างเอทานอล.....	4
3.1 แผนภาพการเตรียมตัวตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต.....	7
3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ต่อกับเครื่องโครมาโทกราฟีแบบใช้ก๊าซ.....	8
4.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ	10
4.2 ผลของอุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตระหว่างร้อยละการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิที่เผาต่างกัน.....	11
4.3 ผลของอุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตระหว่างร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิที่เผาต่างกัน	12
4.4 ผลของอุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตระหว่างร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิที่เผาต่างกัน	13
4.5 ร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์กับร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	14
4.6 ร้อยละผลได้กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิต่างกัน	15
4.7 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อัตราส่วนนิกเกิลต่อฟอสฟอรัส.....	16
4.8 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสต่อร้อยละการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิที่เผา 600 องศาเซลเซียส.....	17
4.9 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิที่เผา 600 องศาเซลเซียส.....	18
4.10 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ต่อร้อยละผลได้ของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิที่เผา 600 องศาเซลเซียส.....	19
ก.1 กราฟมาตรฐานของเอทานอล.....	31
ก.2 กราฟมาตรฐานของเอทิลีน.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.3 กราฟมาตรฐานของน้ำ.....	33
ค.4 กราฟมาตรฐานของโคเอทิลอีเทอร์.....	34
ค.5 กราฟมาตรฐานของอะซีตัลดีไฮด์.....	35
ค.6 กราฟมาตรฐานของอะซีโตน.....	36
ง.1 แผนผังแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟี.....	38
ง.2 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซ (Flow meter) โดยวิธีสังเกตการณ์เคลื่อนที่ของฟองสบู่.....	40
ง.3 ภาพแสดงส่วนประกอบของส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Sample Chamber).....	41
ง.4 เทอร์มัลคอนดักทีวิตีเทคเตอร์.....	44
จ.1 แสดงการเกิดของรังสีเอกซ์ (a) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นใน ของอะตอมหลุดออกไป (b) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมกับคาย รังสีเอกซ์ออกมา.....	46
จ.2 ปรัชญาการเคลื่อนที่เบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี.....	47
ฉ.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง.....	49
ฉ.2 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF.....	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารปิโตรเคมีขั้นต้นในกลุ่มโอเลฟินส์ที่สำคัญที่สุดคือ เอทิลีน เพราะมีความต้องการใช้ในปริมาณที่สูงมากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และสูงกว่าสารปิโตรเคมีทุกชนิด ซึ่งเอทิลีนจะนำไปผลิต โพลีเมอร์และสารปิโตรเคมีขั้นกลาง ปัจจุบันการผลิตเอทิลีนได้มาจากก๊าซธรรมชาติหรือผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม [1] ด้วยเหตุที่ความต้องการใช้ก๊าซธรรมชาติเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ประกอบกับแหล่งก๊าซธรรมชาติภายในประเทศมีจำกัด ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องหาวัตถุดิบที่เหมาะสมในการผลิตเอทิลีน โดยผ่านปฏิกิริยาขจัดน้ำ (Dehydration) ของเอทานอลเพื่อทดแทนก๊าซธรรมชาติที่เป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป ซึ่งเอทานอลที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเอทิลีนนั้นสามารถผลิตได้จากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร จากงานในกลุ่มวิจัยนี้พบว่าปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนที่สูงแต่ยังให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลหรือร้อยละผลได้ที่ไม่สูงมากนัก ดังนั้นจึงควรศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตต่อการสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลเพื่อหาสภาวะเหมาะสมในการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีน เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้เร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัส

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตด้วย วิธีตกตะกอนร่วมจากสารละลายนิกเกิลไนเตรทและกรดฟอสฟอริกโดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ทำการเผาที่ 450, 500, 550, 600 และ 650 องศาเซลเซียส
- 1.3.2 เลือกอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เหมาะสมจากข้อ 1.3.1 ไปทดลองต่อ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วน โดย โมลของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสที่อัตราส่วน 1:1, 2 :1 และ 3:2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.3.3 ทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมได้ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ติดตั้งเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีเพื่อวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์โดยเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส

1.4 ขั้นตอนของการทำงานวิจัย

ตอนที่ 1 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

- 1.4.1 รวบรวมและศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดเตรียมอุปกรณ์ วัสดุดิบ และสารเคมี
- 1.4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอนร่วม
- 1.4.4 ทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต
- 1.4.5 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดลอง และสรุปผลการทดลอง

ตอนที่ 2 ศึกษาค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลเมื่อปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสที่อัตราส่วน 1:1, 2 :1 และ 3:2 โดยขั้นตอนการทดลองทำเช่นเดียวกับตอนที่ 1

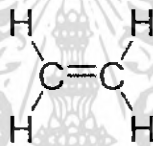
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เอทิลีน

2.1.1 คุณสมบัติของเอทิลีน

เอทิลีนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงที่ไม่อิ่มตัวหรืออัลคีน ซึ่งมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม ประกอบด้วยคาร์บอนสองอะตอม และไฮโดรเจนสี่อะตอม ซึ่งมีสูตรเป็น C_2H_4 ซึ่งเป็นสารโอเลฟินส์ [2] และมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 โดยเอทิลีนจะเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งได้แก่ ถุงพลาสติก ไม้เทียม ท่อ PVC แก้วพลาสติก และขวด เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเอทิลีน [2]

2.1.2 ประโยชน์ของเอทิลีน

เอทิลีนเป็นวัตถุดิบสำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี [3] ซึ่งสามารถผลิตเป็นสารผลิตภัณฑ์ดังนี้

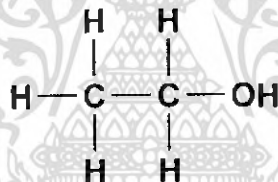
- โพลีเอทิลีน ใช้ทำถุงพลาสติก
- ไวนิลคลอไรด์ ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) ซึ่งนำไปทำท่อน้ำประปา ผนังเทียมสำหรับผลิตกระเป๋ากอล์ฟ เฟอร์นิเจอร์ เป็นต้น
- กรดอะซิติก ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตสีย้อม ยารักษาโรค ภาพถ่าย
- เอทิลีนออกไซด์ ใช้เป็นน้ำยาเคลือบผิว น้ำยาฆ่าเชื้อโรค ยารักษาโรค
- เอทิลีนไกลคอล ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเส้นใยโพลีเอสเตอร์ เพื่อนำไปทำเสื้อผ้า
- สไตรีน ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโพลีสไตรีนและยางสังเคราะห์

2.1.3 การสังเคราะห์เอทิลีน

การสังเคราะห์เอทิลีนสามารถทำได้หลายวิธี [4] โดยใช้สารตั้งต้นและปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

- ก๊าซสังเคราะห์ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นเมทานอลแล้วเมทานอลทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นเอทิลีน
- เมทานอล โดยทำปฏิกิริยาขจัดน้ำจะได้ไดเมทิลอีเทอร์แล้วนำไปทำปฏิกิริยาขจัดน้ำอีกครั้งกลายเป็นเอทิลีน
- แนฟทา โดยทำปฏิกิริยาสลายตัวด้วยไอน้ำ (Steam Cracking)
- เอทานอล โดยทำปฏิกิริยาขจัดน้ำ

เอทานอลมีสูตรเคมี C_2H_5OH และมีสูตร โครงสร้างดังรูปที่ 2.2 คุณสมบัติของเอทานอล หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ คือ แอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟง่าย มีความไวไฟและค่าออกเทนสูง (เอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 มีค่าออกเทนสูงถึง 113) สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย อาทิ ใช้ผลิตอาหาร และเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรม ใช้เป็นเชื้อเพลิง เป็นต้น [5, 6]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างเอทานอล [6]

เอทานอลนั้นสามารถผลิตได้ทั้งจากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี โดยใช้เอทิลีนเป็นวัตถุดิบ และกระบวนการทางชีวเคมี โดยใช้พืชผลหรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่มีแป้งและน้ำตาลสูงเป็นวัตถุดิบ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมและมีวัตถุดิบที่สามารถเลือกใช้ได้หลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของแต่ละประเทศ เช่น ข้าวโพด ข้าวฟ่าง มันสำปะหลัง อ้อย กากน้ำตาล สาหร่าย ฯลฯ นอกจากนี้ยังมีความพยายามพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อการผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบที่มีเซลลูโลสสูง เช่น ฟางข้าว ชี้อ้อย และหญ้า เป็นต้น

การผลิตเอทานอลจากพืชผลทางการเกษตรมี 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการหมัก (Fermentation) และกระบวนการกลั่น (Distillation) ในกรณีใช้ผลิตพวกแป้ง เช่น มันสำปะหลัง จะเพิ่มขั้นตอนการเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาลก่อน โดยการบดให้ละเอียด ต้มให้สุกแล้วใช้เอนไซม์ย่อยสลายแป้งให้เป็นน้ำตาล

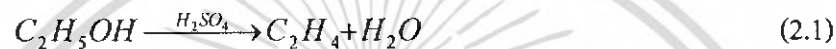
กระบวนการหมัก หมายถึงขั้นตอนการใช้ยีสต์ เพื่อเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์หรือเอทานอล ส่วนกระบวนการกลั่นคือ การนำเอทานอลที่ได้จากการหมักไปกลั่นที่ความดันต่ำกว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรยากาศ จะได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 95.6 โดยปริมาตร แต่ถ้านำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ต้องใช้เทคนิคอื่นๆ มาช่วยแยกน้ำออกอีกครั้ง เพื่อให้ได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร ซึ่งเรียกว่าเอทานอลบริสุทธิ์ (Absolute Alcohol) หรือเอทานอลไร้น้ำ (Anhydrous Alcohol) [5]

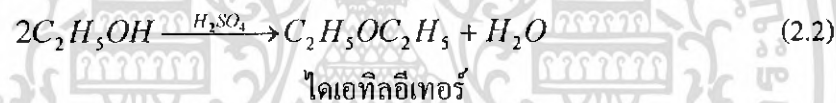
2.2 ปฏิกริยาขจัดน้ำของเอทานอล

โดยทั่วไปแล้วการศึกษาการสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลโดยปฏิกริยาขจัดน้ำสามารถเกิดปฏิกริยาได้ดังนี้ [7]

- ถ้ากรดซัลฟิวริกเข้มข้นมาก และอุณหภูมิที่ทำปฏิกริยาสูงจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีน



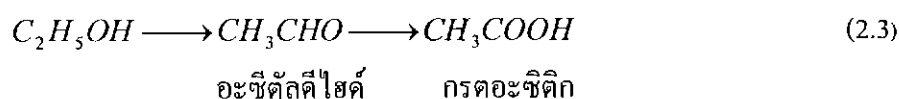
- ถ้ากรดซัลฟิวริกเข้มข้นน้อย และอุณหภูมิที่ทำปฏิกริยาดำจะ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์



กรดซัลฟิวริกที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกริยามีความเป็นกรดสูงและเป็นของเหลวที่เกิดการกัดกร่อนได้ง่าย ดังนั้นในกระบวนการผลิตจะเกิดอันตรายได้ง่าย เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเมื่อทำปฏิกริยากับเอทานอลจะให้ความร้อนที่สูงอาจเกิดการลุกไหม้ได้ ดังนั้นควรเลือกตัวเร่งปฏิกริยาที่มีลักษณะเป็นของแข็งที่มีความเป็นกรด

2.3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการเลือกตัวเร่งปฏิกริยาที่มีลักษณะเป็นของแข็งจึงศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่างานวิจัย T. Zaki [8] ได้ศึกษาความว่องไวของปฏิกริยาขจัดน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกริยาโลหะทรานซิชันออกไซด์ เช่น โครเมียมออกไซด์ จากการทดลองพบว่าปฏิกริยาขจัดน้ำนั้นมีความสัมพันธ์กับความแรงของพื้นผิวที่มีความเป็นกรด ซึ่งตัวเร่งปฏิกริยาส่วนมากจะมีพื้นผิวความเป็นกรดแต่จะเกิดปฏิกริยาข้างเคียงขึ้นดังสมการ [9]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากงานวิจัยของ J.Haber และคณะ[10] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น Heteropolyacids ซึ่งเป็นเกลือของ โปแตสเซียมและเงินของกรดทั้งสโตฟอสฟอริก โดยมีสูตรโมเลกุลเป็น $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ และ $Ag_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ และได้ทำการเปลี่ยนแปลงค่า x ซึ่งค่า x จะเป็นตัวกำหนดว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของแข็ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ค่า x จะอยู่ในช่วง $2 \leq x < 3$ ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาขจัดน้ำและปฏิกิริยาเติมน้ำ จะมีค่าลดลงเมื่อค่า x มีค่าเพิ่มขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยา $Ag_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ค่า x จะอยู่ในช่วง $0 < x < 3$ ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาขจัดน้ำและปฏิกิริยาเติมน้ำ จะมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับกรดที่มีโปรตอน และตัวเร่งปฏิกิริยา $Ag_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ จะให้ค่าร้อยละผลได้ที่สูงในการเปลี่ยนเอทานอลเป็นอะซีตัลดีไฮด์

จากงานวิจัยของ F.M. Bautista และคณะ [11] ได้ศึกษาคุณสมบัติของกรดและเบสในเฟสแก๊สผ่านปฏิกิริยาขจัดน้ำและปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของไซโคลเฮกซานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โลหะฟอสเฟต เช่น อะลูมิเนียมฟอสเฟต เหล็กฟอสเฟต เป็นต้น ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออสตราบาน ซึ่งใช้วิธีเตรียมเป็น โซลเจล พบว่าเหล็กอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($FeAl(PO_4)_2-A$) และแคลเซียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($Ca_3Al_3(PO_4)_2-A$) มีความไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงในเฟสแก๊ส โดยอุณหภูมิที่เผาคือ 650 องศาเซลเซียสและอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส

จากผลงานวิจัยของวัชรารักษ์ ปราณีและคณะ [12] การเปลี่ยนเอทานอลในปฏิกิริยาขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต เพื่อให้ได้เอทิลีนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาได้แก่ นิกเกิลฟอสเฟต และ อะลูมิเนียมฟอสเฟต พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 50 องศาเซลเซียสจาก 300 ถึง 450 องศาเซลเซียสแนวโน้มในการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนจะเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันแนวโน้มในการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์จะลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนน้อยกว่านิกเกิลฟอสเฟต

ดังนั้นจากงานวิจัยข้างต้นจึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนที่สูง แต่ยังคงให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลที่ต่ำโดยใช้วิธีเตรียมเป็นโซลเจล เพื่อหาสภาวะเหมาะสมในการเปลี่ยนเอทานอล ไปเป็นเอทิลีน เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้เร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัส เพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลที่สูง

บทที่ 3

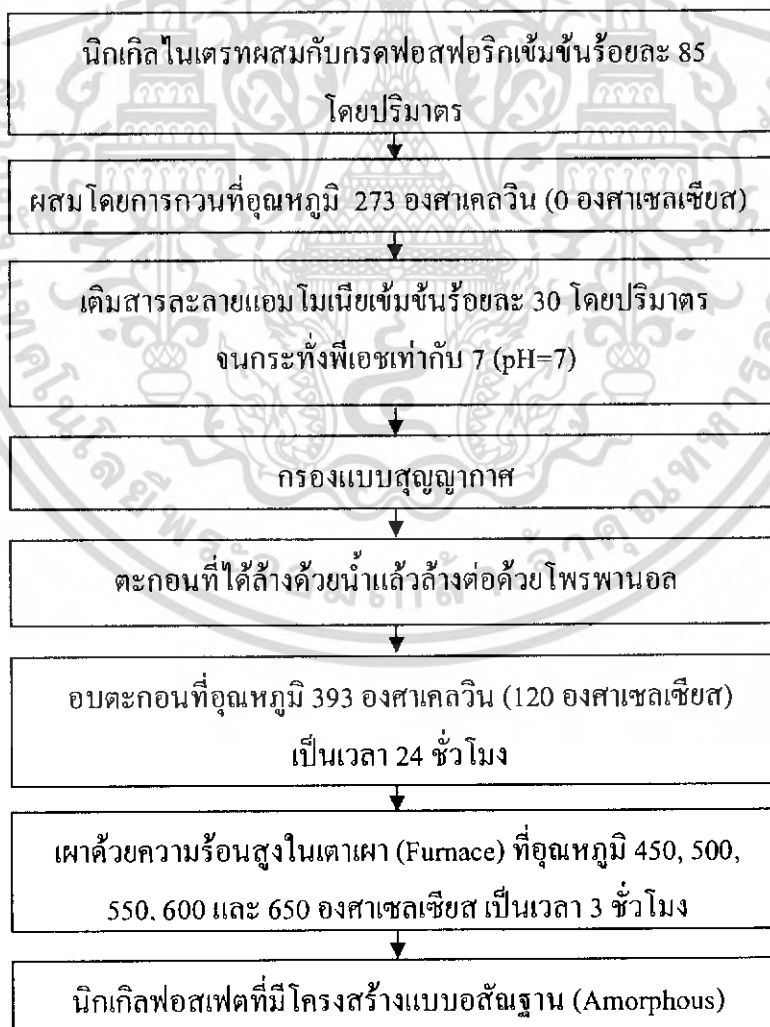
วิธีการดำเนินงานวิจัย

ศึกษาเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ซึ่งสามารถแบ่งการดำเนินงานได้ดังนี้

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต [11]

ตอนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตโดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่เผา

เตรียมได้จากการผสมสารละลายนิกเกิลไนเตรท (Asia Pacific Specialty Chemicals Limited CAN 000 316 138) กับกรดฟอสฟอริกเข้มข้น (S.d. fine-chem limited) เติมน้ำละลายแอมโมเนียเข้มข้น (VWR international limited) เพื่อให้สารละลายตกตะกอนนำไปกรองด้วยระบบสุญญากาศแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำและโพรพานอล (Labscan Asia Co.,Ltd.) จากนั้นนำไปเข้าเตาอบและเข้าเตาเผาความร้อนสูงต่อไป ได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตมีขั้นตอนโดยละเอียด ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

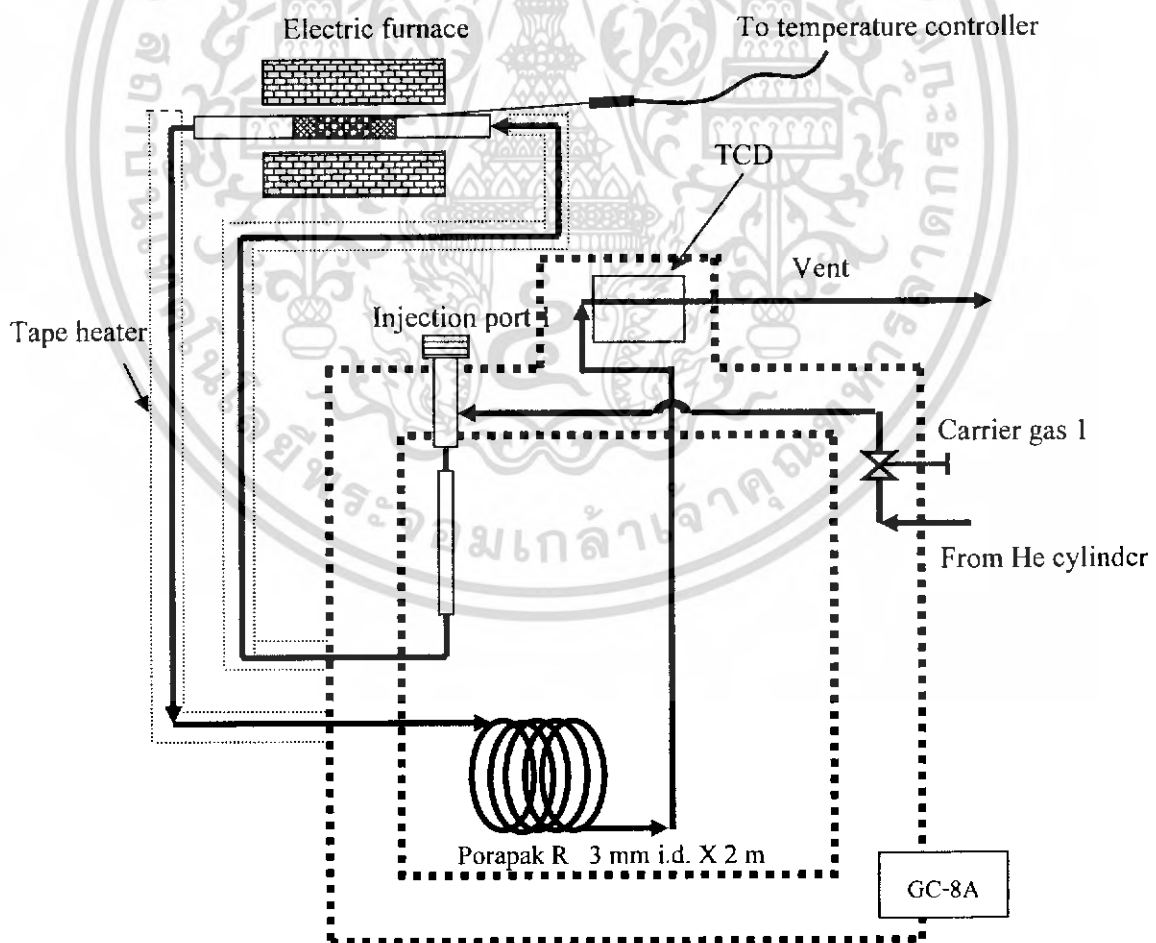
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตโดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัส

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตด้วยวิธีเดียวกันกับตอนที่ 1 โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสที่อัตราส่วน 1:1, 2:1 และ 3:2 ด้วยการเพิ่มกรดฟอสฟอริกเข้มข้นตามอัตราส่วนโดยโมลและนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลโดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัมลงในหลอดแก้วของเครื่องปฏิกรณ์ และฉีดเอทานอลที่มีร้อยละความบริสุทธิ์ 99.90 (J.T. Baker) ครั้งละ 0.5 ไมโครลิตร ผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์ทางตัวรองรับที่ 1 (Injection port 1) ให้เกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็จะเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคการแยกทางโครมาโตกราฟีแบบใช้ก๊าซ (Gas Chromatography) ชุดเครื่องปฏิกรณ์มีลักษณะการทำงานดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ต่อกับเครื่องโครมาโตกราฟีแบบใช้ก๊าซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาดテナไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การวิเคราะห์ผล

วิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคการแยกทางโครมาโตกราฟีแบบใช้ก๊าซ (Shimadzu GC 8A, TCD, Porapak R) เพื่อหาปริมาณเอทานอล เอทิลีนและผลิตภัณฑ์อื่นๆที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้นำมาคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผัน (Conversion) ค่าร้อยละการเลือกเกิด (Selectivity) และค่าร้อยละผลได้ (Yield) โดยร้อยละการแปลงผันสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

ร้อยละการ

$$\text{แปลงผันของเอทานอล} = \frac{\text{จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของเอทานอลที่เปลี่ยนแปลงไป}}{\text{จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น+จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของเอทานอลที่เหลืออยู่}} \times 100 \quad (3.1)$$

ค่าร้อยละการเลือกเกิด (Selectivity) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของเอทิลีนที่เกิดขึ้น}}{\text{จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของเอทานอลที่เปลี่ยนแปลงไป}} \times 100 \quad (3.2)$$

ค่าร้อยละผลได้ (Yield) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของเอทิลีนที่เกิดขึ้น}}{\text{จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น+จำนวน โมลอะตอมคาร์บอนของเอทานอลที่เหลืออยู่}} \times 100 \quad (3.3)$$

จากนั้นนำผลการวิเคราะห์มาเปรียบเทียบผลเพื่อเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

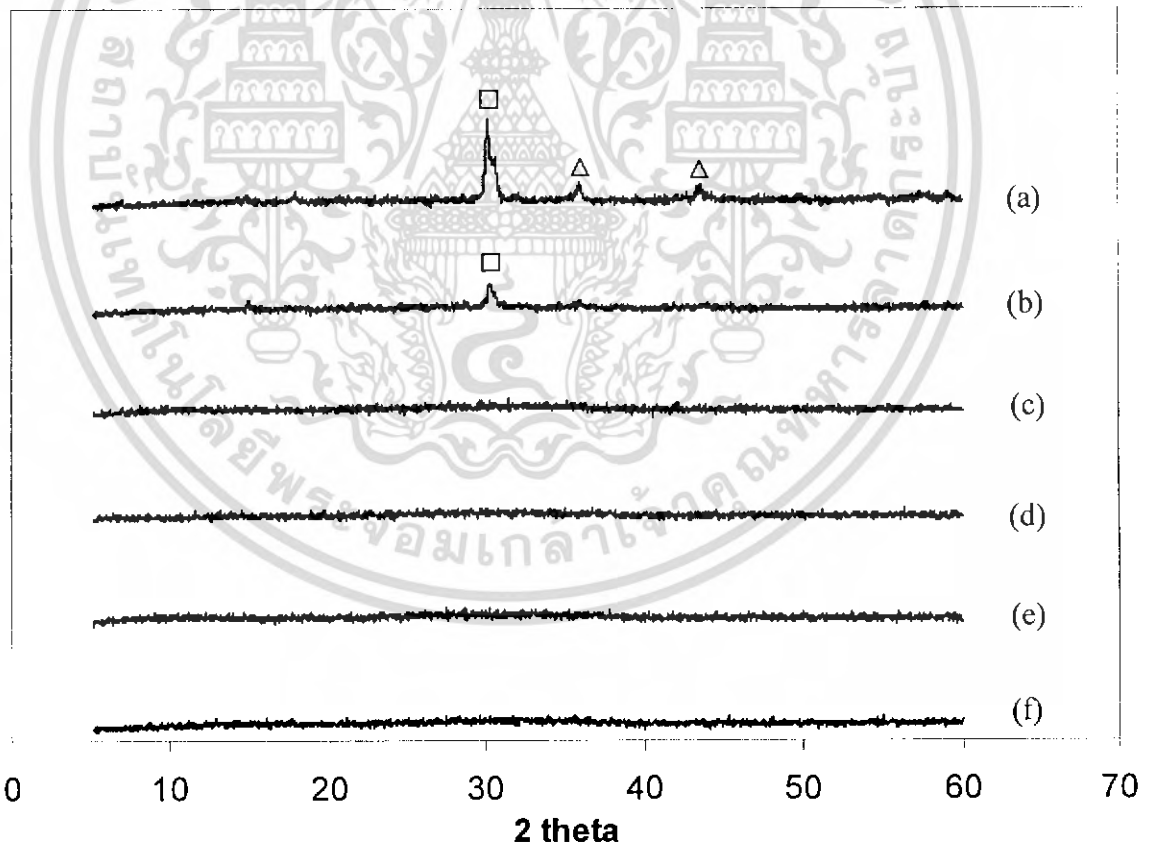
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมได้ทั้งหมดถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังนี้

4.1 ผลของอุณหภูมิที่เผาต่อโครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 550 องศาเซลเซียสดังรูปที่ 4.1 จะเกิดโครงสร้างแบบไม่เป็นผลึกหรือแบบอสัณฐาน (Amorphous) ส่วนที่อุณหภูมิ 600 และ 650 องศาเซลเซียส จะเกิดโครงสร้างแบบผลึก (Crystalline) โดยที่อุณหภูมิการเผา 600 องศาเซลเซียส จะเกิดฟีกของนิกเกิลฟอสเฟตขึ้นเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.1 (b) และที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จะเกิดฟีกของนิกเกิลฟอสเฟตขึ้นอย่างเด่นชัด อีกทั้งเกิดฟีกของนิกเกิลออกไซด์บางส่วนดังรูปที่ 4.1 (a)



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

(a) 650 °C; (b) 600 °C; (c) 550 °C; (d) 500 °C; (e) 450 °C; (f) 500°C เกรดการค้า

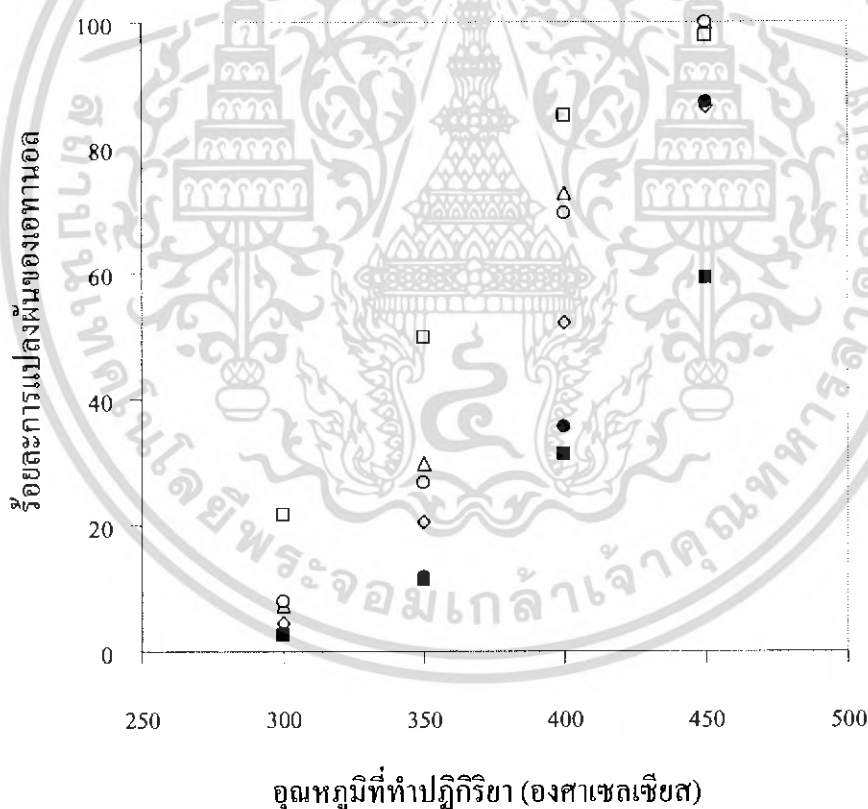
\square นิกเกิลฟอสเฟต, Δ นิกเกิลออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเปรียบเทียบ โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตเกรดการค้าที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเหมือนกันพบว่า มีโครงสร้างแบบออสถูเนียนเหมือนกัน

4.2 ผลของอุณหภูมิที่เผาต่อปฏิกิริยาขจัดน้ำ

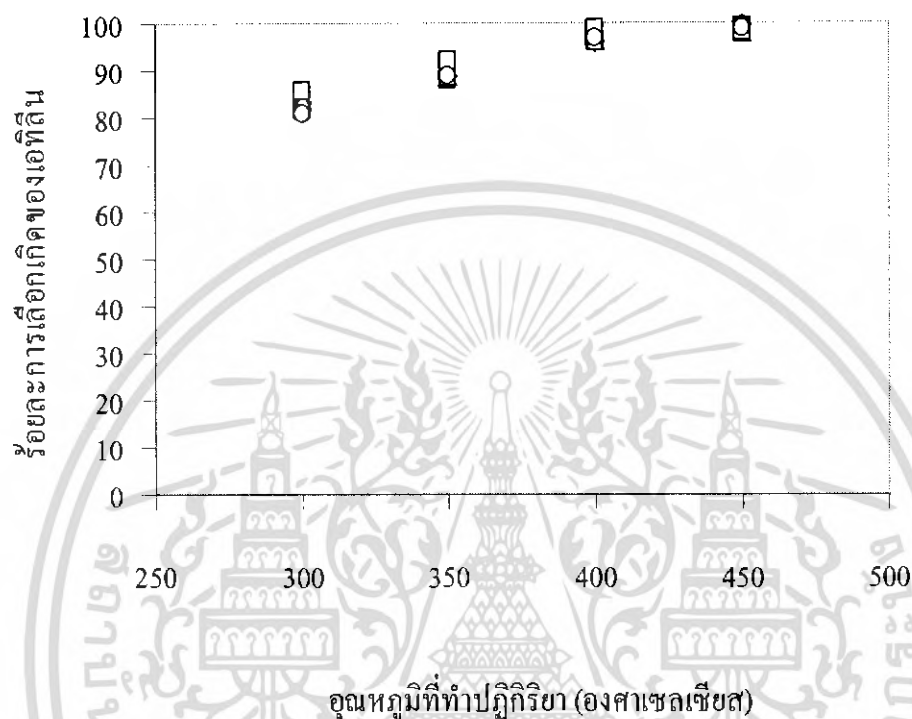
จากการทดลองการเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตพบว่าเกิดผลิตภัณฑ์ขึ้นสองชนิดคือ เอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการใช้อุณหภูมิที่เผาแตกต่างกัน พบว่าอุณหภูมิที่เผามีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอล โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.2 ซึ่งสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลมากที่สุดและเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตเกรดการค้า



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตระหว่างร้อยละการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิที่เผาต่างกัน (◇ 450 °C, ■ 500°C, ● 500°C เกรดการค้า [13], △ 550°C, □ 600°C, ○ 650°C)

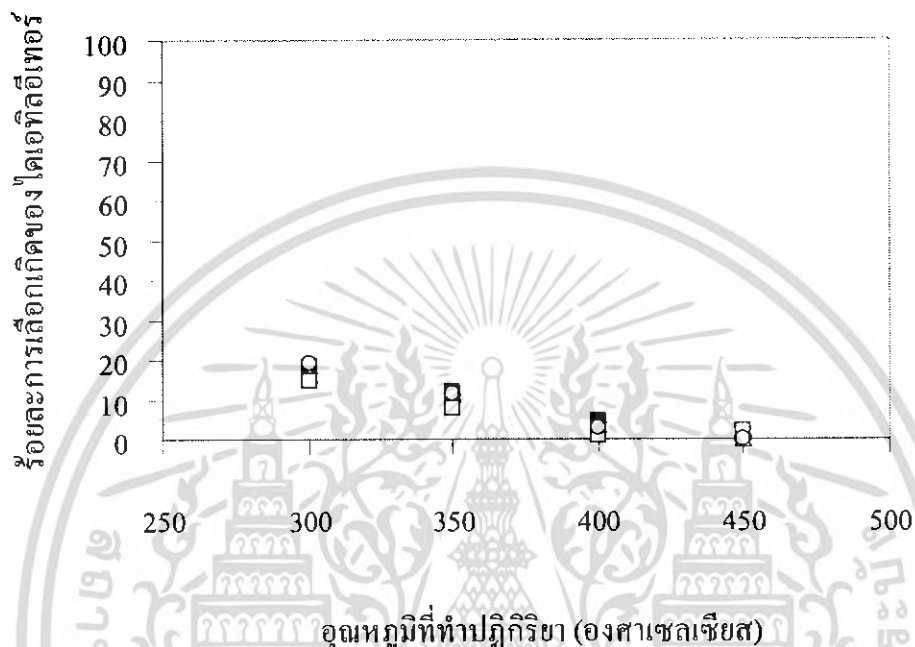
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.3 เมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนมีค่าเพิ่มขึ้น แต่อุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิต่างๆ ไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน โดยให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเอทิลีนที่ใกล้เคียงกัน



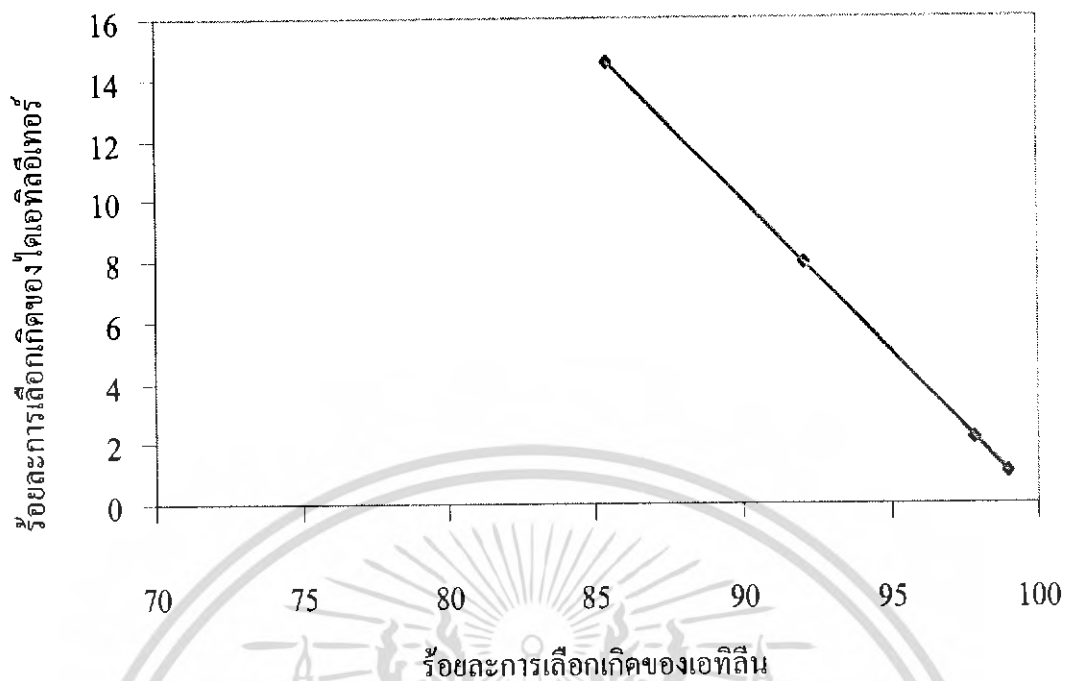
รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตระหว่างร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิที่เผาต่างกัน (\diamond 450 °C, \blacksquare 500 °C, \triangle 550 °C, \square 600 °C, \circ 650 °C)

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์มีค่าลดลง แสดงว่าไคเอทิลอีเทอร์จะเกิดได้มากที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาค่าๆ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตทั้งหมดที่เตรียมได้มีค่าร้อยละการเลือกเกิดที่ใกล้เคียงกัน จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการเผาไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์และเอทิลีน



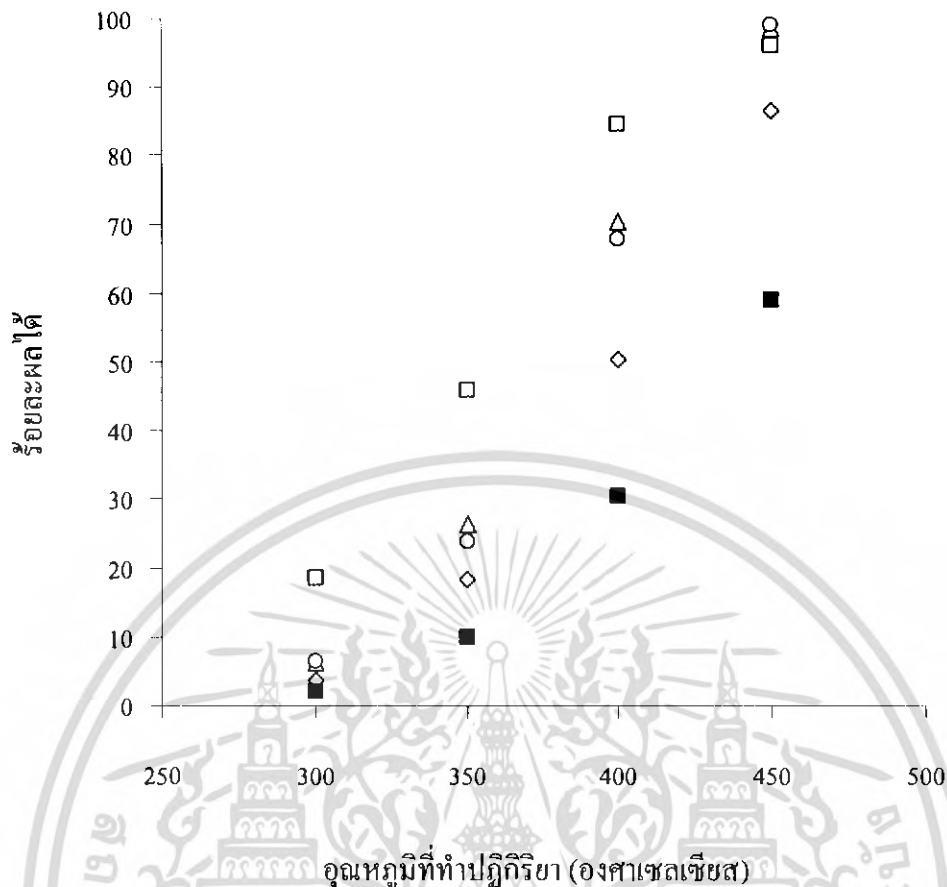
รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิที่เผาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตระหว่างร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิที่เผาต่างกัน (\diamond 450 °C, \blacksquare 500 °C, \triangle 550 °C, \square 600 °C, \circ 650 °C)

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์กับค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนจะเพิ่มขึ้น เมื่อร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์มีค่าต่ำลงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งไคเอทิลอีเทอร์มีแนวโน้มที่จะเป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) จึงควรนำสมมติฐานนี้ไปทดลองต่อไป



รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์กับร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

เมื่อศึกษาค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน ยังไม่สามารถตัดสินใจเลือกอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้จึงพิจารณาค่าร้อยละผลได้กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละผลได้มากที่สุดเมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเป็น 450 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มาทำการศึกษาต่อโดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1, 2:1 และ 3:2



รูปที่ 4.6 ร้อยละผลได้กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เผาที่อุณหภูมิต่างกัน (◇ 450 °C, ■ 500 °C, △ 550 °C, □ 600 °C, ○ 650 °C)

4.3 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียม

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตจากการเตรียมที่อัตราส่วนนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1, 2:1 และ 3:2 โดยเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-Ray Fluorescence Spectrometry : XRF, Siemens SRS3400) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction : XRD, Bruker D5005) จะเห็นว่าตัวอย่างที่ 1, 2 และ 3 ประกอบด้วยโครงสร้างหลักที่เหมือนกันคือ NiPO_4 และ NiO พบว่าตัวอย่างที่ 2 ที่เตรียมได้อัตราส่วน โดยโมลนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสเป็น 1.25:1 ซึ่งไม่ได้

อัตราส่วนตามที่ต้องการที่ 2:1 และเมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วน โดยโมลนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสที่

ไม่เท่ากันใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

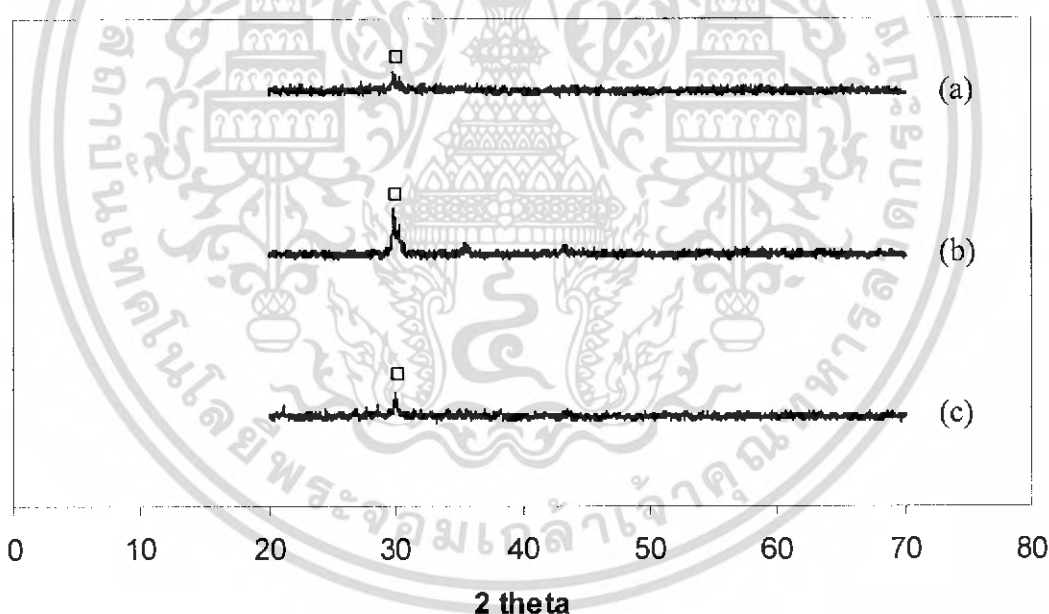
เตรียมได้ของตัวอย่างที่ 1 และ 2 จะเห็นว่าอัตราส่วนโดยโมลนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสมีค่าเท่ากันและเมื่อพิจารณากราฟรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าพีคของตัวอย่างที่ 1 (a) และพีคของตัวอย่างที่ 2 (b) มีพีคหลักของนิกเกิลฟอสเฟตที่ตำแหน่งเดียวกัน จึงสันนิษฐานว่าตัวอย่างที่ 1 และ 2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณลักษณะเฉพาะเหมือนกัน

ตารางที่ 4.1 คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อัตราส่วน Ni-P ที่เตรียม

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต	อัตราส่วนโดยโมล Ni-P ที่ต้องการ	อัตราส่วนโดยโมล Ni-P ^a ที่เตรียมได้	โครงสร้างหลัก ^b
ตัวอย่างที่ 1	1:1	1.26:1	NiPO ₄
ตัวอย่างที่ 2	2:1	1.25:1	NiPO ₄
ตัวอย่างที่ 3	3:2	1.36:1	NiPO ₄

*a วิเคราะห์ด้วยวิธี XRF

*b วิเคราะห์ด้วยวิธี XRD

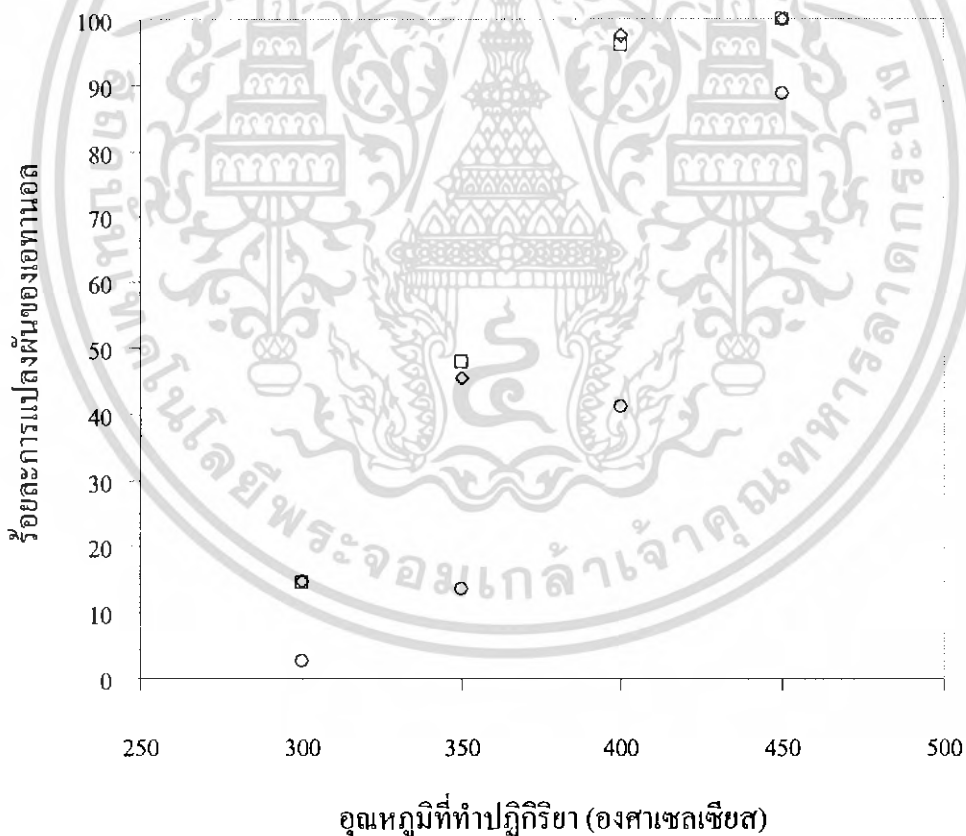


รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อัตราส่วนนิกเกิลต่อฟอสฟอรัส ((a) ตัวอย่างที่ 1 ; (b) ตัวอย่างที่ 2 ; (c) ตัวอย่างที่ 3 □ นิกเกิลฟอสเฟต)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

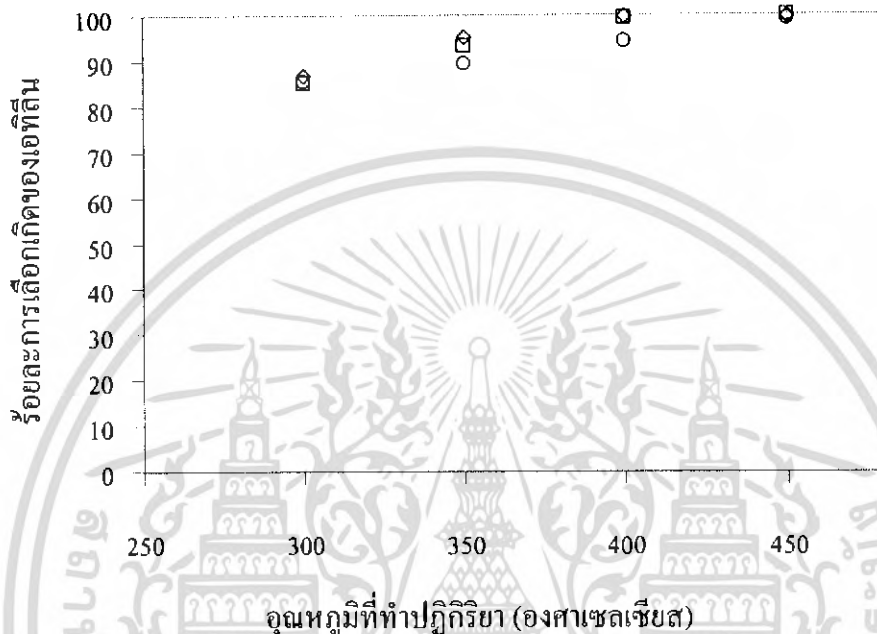
4.4 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสต่อปฏิกิริยา ขจัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

จากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสดังตัวอย่างที่ 1, 2 และ 3 ที่เตรียมได้ เมื่อนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อศึกษาร้อยละการแปลงผันของเอทานอล เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาจากกราฟรูปที่ 4.8 ทั้ง 3 ตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นและพบว่าตัวอย่างที่ 1 และ 2 มีค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลที่ใกล้เคียงกันในทุกอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาประกอบกับคุณลักษณะเฉพาะที่เหมือนกัน จึงสรุปได้ว่าตัวอย่างที่ 1 และ 2 ที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสเหมือนกันและตัวอย่างทั้งสองให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลที่มากกว่าตัวอย่างที่ 3 ซึ่งเห็นได้ว่าเมื่อจำนวนโมลของนิกเกิลมากกว่าทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลไม่ได้อาจเนื่องจากการเกิดเฟสของนิกเกิลออกไซด์



รูปที่ 4.8 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสต่อร้อยละการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิที่เผา 600 องศาเซลเซียส (◇ ตัวอย่างที่ 1, □ ตัวอย่างที่ 2, ○ ตัวอย่างที่ 3)

จากรูปที่ 4.9 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนเพิ่มขึ้น และจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิเกิลต่อฟอสฟอรัสของตัวอย่างที่ 1, 2 และ 3 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนที่ใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเดียวกัน ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนนิเกิลต่อฟอสฟอรัสไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน

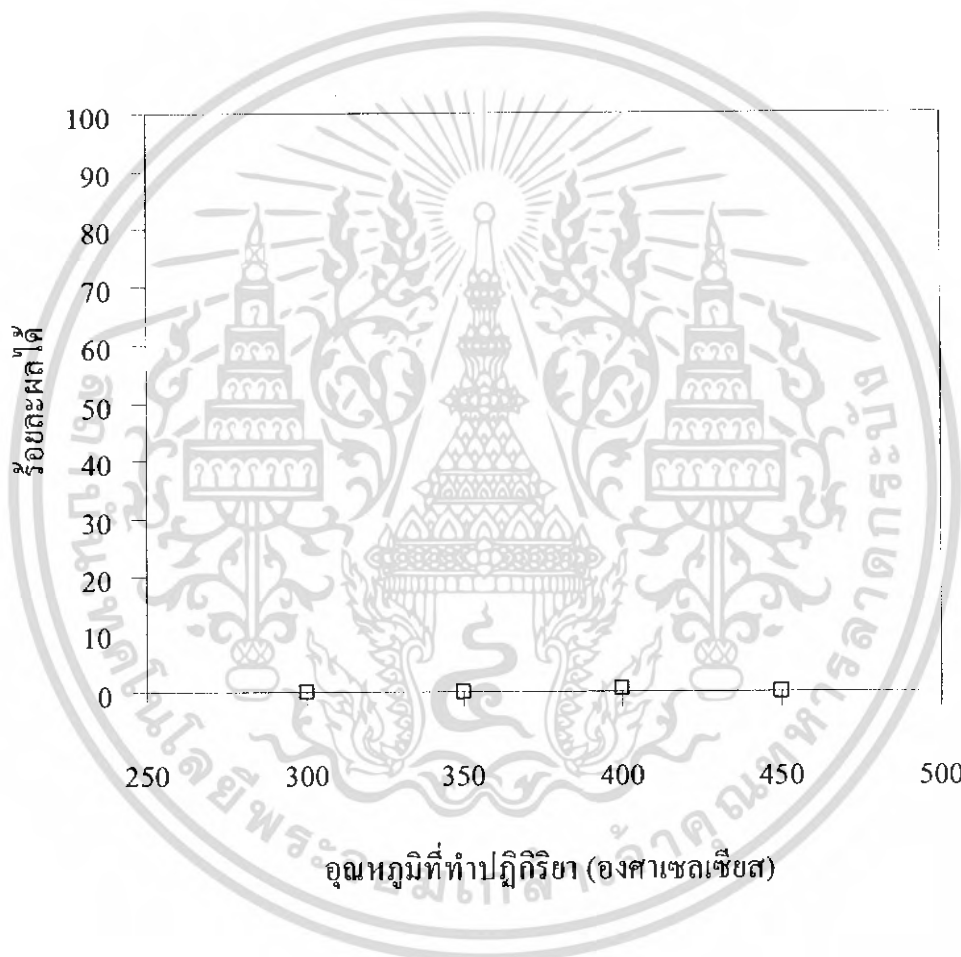


รูปที่ 4.9 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิเกิลต่อฟอสฟอรัสต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิที่เผา 600 องศาเซลเซียส (◇ ตัวอย่างที่ 1, □ ตัวอย่างที่ 2, ○ ตัวอย่างที่ 3)

จากการพิจารณากราฟรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของนิเกิลต่อฟอสฟอรัสนั้นจะมีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอล ดังนั้นจึงพิจารณาที่ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลประกอบกับคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตดังตัวอย่างที่ 1, 2 และ 3 ซึ่งเมื่อพิจารณาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ พบว่าแต่ละตัวอย่างมีเฟสของนิเกิลออกไซด์เกิดขึ้นซึ่งเฟสนี้อาจไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยานี้ ดังนั้นจึงนำนิเกิลออกไซด์เกรดการค้ามาทดสอบปฏิกิริยาขจัดน้ำเพื่อศึกษาค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน

4.5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ต่อปฏิกิริยาขจัดน้ำ

เมื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์เกรดการค้า (Soekawa Chemicals) โดยเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.10 พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนมีค่าน้อยมากเมื่อทดสอบอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาที่ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลมีค่าร้อยละ 10 เท่านั้นและพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นผลิตภัณฑ์อะซีตัลดีไฮด์ที่สูง ดังนั้นจึงสันนิษฐานได้ว่าการเกิดเฟสของนิกเกิลออกไซด์นั้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยานี้



รูปที่ 4.10 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ต่อร้อยละผลได้ของเอทิลีนกับ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิที่เผา 600 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาดารางที่ 4.1 จะเห็นว่าเมื่อจำนวน โมลของนิกเกิลเพิ่มขึ้นทำให้เฟสของนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตมีมากขึ้น และจากงานวิจัยของ M.Glinski และคณะ [14] ได้ศึกษาปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจน (dehydrogenation) และปฏิกิริยาขจัดน้ำในการเปลี่ยน 1-ออกทานอล ไปเป็น 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์โดยมีซิลิกาเป็น

ตัวรองรับ เมื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาพบว่า 1-ออกทานอล สามารถเปลี่ยนไปเป็นเอทิล-1-เฮกซานอลได้บ้างเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อผู้จัดทำรายงานฉบับนี้ไปเยี่ยมชมโรงงานที่ทำการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบประเภทแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าสารประกอบประเภทอัลคีน และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์โดยมีซัลเฟตเป็นตัวรองรับ พบว่านิกเกิลออกไซด์ไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำจึงได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นประเภทอัลคีน (ethylene) น้อย ซึ่งงานวิจัยของ M.Glinski และคณะพบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ซึ่งให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนน้อย ดังรูปที่ 4.10



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในการเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีนโดยปฏิกิริยาขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมเพื่อให้ได้เอทิลีนมากที่สุด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมและเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลประมาณ 97 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนประมาณ 97 และร้อยละผลได้ประมาณ 96 ที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 450 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์เอทิลีน

จากการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตเกรดการค้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมได้มีค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตเกรดการค้า

จากการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่อัตราส่วนนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสที่เตรียมได้กับค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอล พบว่าเมื่อจำนวน โมลของนิกเกิลเพิ่มขึ้นทำให้เฟสของนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตมีมากขึ้นเป็นผลให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลมีค่าลดลงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยในกลุ่มที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดจะเหมาะสมกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำ และเมื่อจำนวน โมลของนิกเกิลน้อยลงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมีค่าความเป็นกรดมากขึ้น จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.26:1 หรือ 5:4 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม

เอกสารอ้างอิง

- [1] ศุภวรรณ ดันตยานนท์, **ปิโตรเคมี**. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene>
- [3] วีรพจน์ ลือประสิทธิ์สกุล, **ความรู้เกี่ยวกับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและการพัฒนาอุตสาหกรรมปิโตรเคมีในประเทศไทย**. กรุงเทพฯ : เคียวรี่บุ๊ค, 2535.
- [4] Sheldon, Roger A., **Chemicals from Synthesis Gas : Catalytic Reactions of CO and H₂**,
D. Reidel Publishing Company.
- [5] <http://www.vcharkarn.com>
- [6] <http://www.uni-saarland.de/fak8/schneider/anichem/struktur/ethanol.gif>
- [7] Hill John W., Petrucci Ralph H., **General Chemistry An Integrated Approach**., Second Edition, Prentice-Hall, 1999., pp.967.
- [8] Zaki T., “Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts”.,
Journal of Colloid and Interface Science., 2005, vol. 284, pp.606-613.
- [9] Ralph H.Petrucci, William S.Harwood, **General Chemistry Principle and Modern Applications**., Seven Edition, Prentice-Hall, 1997.
- [10] Haber J., Pamin K., Matachowski L., Napruszewska B., and Poltowicz J., “Potassium and silver salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene”., **Journal of catalysis**., vol. 207, 2002, pp. 296-306.
- [11] Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A., Luna D., Marinas J.M., Quiros R.A., Romero A.A., “Influence of acid-base properties of catalysts in the gas-phase dehydration -dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous AlPO₄ and several inorganic solids”., **Applied Catalyst A :General**., 2003, vol. 243, pp. 93-107.
- [12] วัชรกรณัฏ์ ปราณีย์ สุชาลีณี เนรมิตตกพงษ์ และอาทิตย์ เนรมิตตกพงษ์., **การเร่งปฏิกิริยาจัดหน้าของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนด้วยสารประกอบโลหะฟอสเฟต**., การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15.
- [13] วัชรกรณัฏ์ ปราณีย์ และสุชาลีณี เนรมิตตกพงษ์., **การสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต**., บัณฑิตศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [14] Glinski M., Kijenski J., Sitarska B., “Catalytic transformations of 1-octanol and 2-ethyl-1-Hexanol over oxide catalysts, 1. transition metal oxides as catalysts”.,
React.Kinet.Catal.Lett , 1997, Vol. 62, pp. 377-382.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, **เคมีวิเคราะห์ 2 (Analytical chemistry II)**, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ, 2531.
- [16] จตุพร วิทยาคุณและนุรักษ์ กฤษดาบุรุษ, **การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์ (Catalysis : Fundamentals and Applications)**, โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, พิมพ์ครั้งที่ 1 พ.ศ.2547.
- [17] http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf_XRFs.htm



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก
ข้อมูลจากการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 ค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 450, 500, 550, 600 และ 650 องศาเซลเซียส โดยให้อุณหภูมิในการเร่ง ปฏิกิริยาที่ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์และฉีดเอทานอลเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี 0.5 ไมโครลิตร

Calcined Temp (°C)	Reaction Temp (°C)	Conv (%)	Product Selectivity		
			Ethylene	Diethyl ether	Acetone
450	300	4.44	83.20	16.79	0.00
	350	20.6	88.92	11.07	0.00
	400	52.36	95.86	4.14	0.00
	450	86.59	99.40	0.59	0.00
500	300	2.61	81.48	18.51	0.00
	350	11.41	88.11	11.88	0.00
	400	31.30	96.69	4.48	0.00
	450	59.26	99.14	0.86	0.00
550	300	7.38	83.75	16.25	0.00
	350	29.86	88.65	11.35	0.00
	400	72.87	96.40	3.59	0.00
	450	100.00	98.11	0.07	1.82
600	300	21.65	85.43	14.57	0.00
	350	49.86	92.05	7.94	0.00
	400	85.10	98.97	1.02	0.00
	450	97.83	97.83	2.17	1.82
650	300	7.88	80.80	19.19	0.00
	350	26.96	88.76	11.23	0.00
	400	69.59	96.98	3.01	0.00
	450	100.00	98.65	0.08	1.27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 ค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วน Ni-P โดยให้อุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาที่ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์และฉีดเอทานอลเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี 0.5 ไมโครลิตร

Ratio Ni : P	Reaction Temp (°C)	Conv (%)	Product Selectivity			Yield
			Ethylene	Diethyl ether	Acetaldehyde	
3 to 2	300	2.8	85.3	14.7	0.0	2.3
	350	13.6	89.2	10.8	0.0	12.1
	400	41.2	94.3	5.7	0.0	38.9
	450	88.8	99.1	0.9	0.0	88.0
1 to 1	300	14.7	86.6	13.4	0.0	12.7
	350	45.6	95.1	4.9	0.0	43.4
	400	97.5	99.6	0.4	0.0	97.1
	450	100.0	99.7	0.0	0.3	99.7
2 to 1	300	14.6	85.1	14.8	0.0	12.4
	350	47.9	93.2	6.9	0.0	44.6
	400	96.2	99.4	0.6	0.0	95.6
	450	100.0	100.0	0.0	0.0	100.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



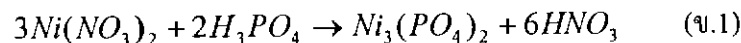
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.1 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni_3(PO_4)_2$ 5 กรัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni_3(PO_4)_2$ 5 กรัม

- $Ni_3(PO_4)_2$ 5 กรัม

จากปฏิกิริยาเคมี



มวลโมเลกุลของ $Ni(NO_3)_2$ = 182.693 g/mol

มวลโมเลกุลของ H_3PO_4 = 97.997 g/mol

มวลโมเลกุลของ $Ni_3(PO_4)_2$ = 366.027 g/mol

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

$$Ni(NO_3)_2 = 5gNi_3(PO_4)_2 \left| \frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{3molNi(NO_3)_2}{1molNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{182.693gNi(NO_3)_2}{molNi(NO_3)_2} \right|$$

$$= 7.487 \text{ g}$$

$$H_3PO_4 = 5gNi_3(PO_4)_2 \left| \frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{2molH_3PO_4}{1molNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{97.997gH_3PO_4}{molH_3PO_4} \right|$$

$$= 2.677 \text{ g}$$

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ มวลโมเลกุล 290.81 g/mol

- H_3PO_4 ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตร ความหนาแน่น 1.75 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 7.487gNi(NO_3)_2 \left| \frac{290.81gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{182.693gNi(NO_3)_2} \right|$$

$$= 11.917 \text{ g}$$

$$H_3PO_4 = 2.677gH_3PO_4 \left| \frac{mlH_3PO_4}{1.75gH_3PO_4} \right| \left| \frac{100mlH_3PO_4 \text{ solution}}{88mlH_3PO_4} \right|$$

$$= 1.738 \text{ ml}$$

โดยเกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

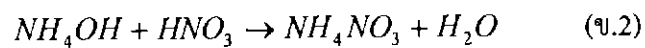
$$HNO_3 = 5gNi_3(PO_4)_2 \left| \frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{6molHNO_3}{1molNi_3(PO_4)_2} \right| = 0.0819 \text{ mol}$$

ดังนั้นเกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวม 0.0819 mol

ต้องใช้สารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 6.5 mol/dm^3 เพื่อปรับให้เป็นกลาง (pH 7)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากปฏิกิริยาเคมี



$$\text{NH}_4\text{OH} = 0.0819 \text{ mol HNO}_3 \left| \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{OH}}{1 \text{ mol HNO}_3} \right| \left| \frac{\text{dm}^3 \text{ NH}_4\text{OH solution}}{6.5 \text{ mol NH}_4\text{OH}} \right| \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ dm}^3} \right|$$

$$= 12.6 \text{ ml}$$

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 5 กรัม

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.917 g
- สารละลาย H_3PO_4 1.738 ml
- สารละลายแอม โมเนีย 12.6 ml



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

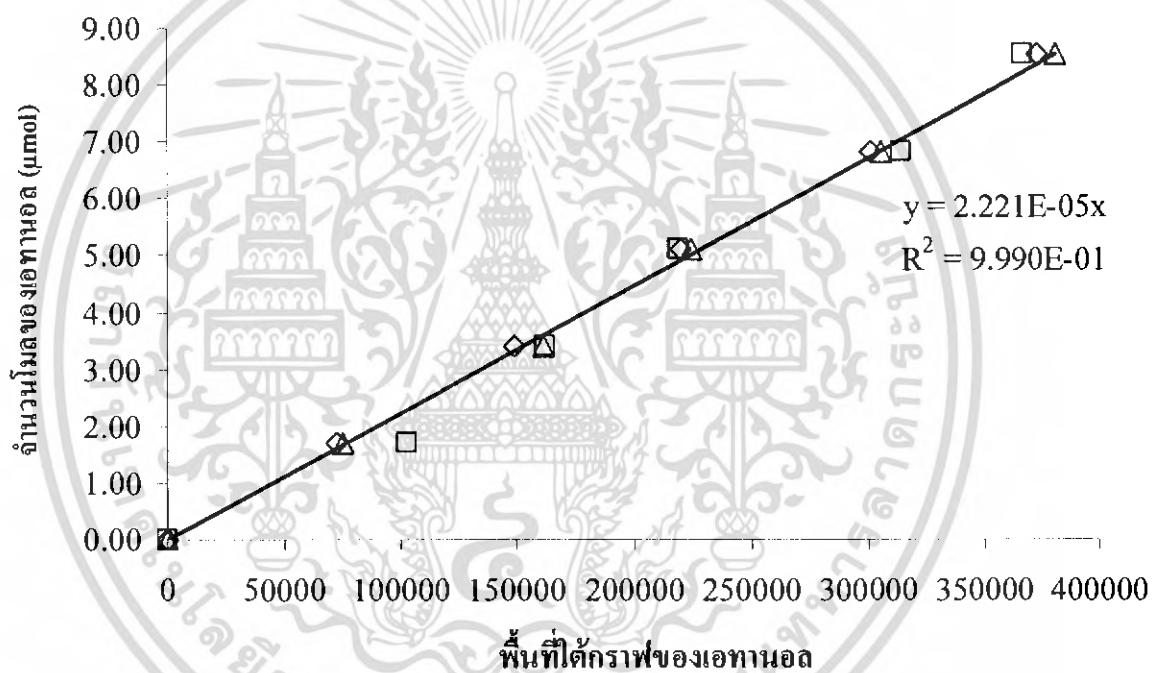


ภาคผนวก ก
ข้อมูลกราฟมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.1 ข้อมูลปริมาณเอทานอล (99.9%) และพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

ปริมาณ (μl)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (μmol)
	1	2	3	
0.099	72498	102470	75132	1.69587
0.198	148645	162543	161468	3.39174
0.297	220031	218989	224374	5.08761
0.396	301242	314508	305342	6.78348
0.495	373035	367482	381161	8.47935

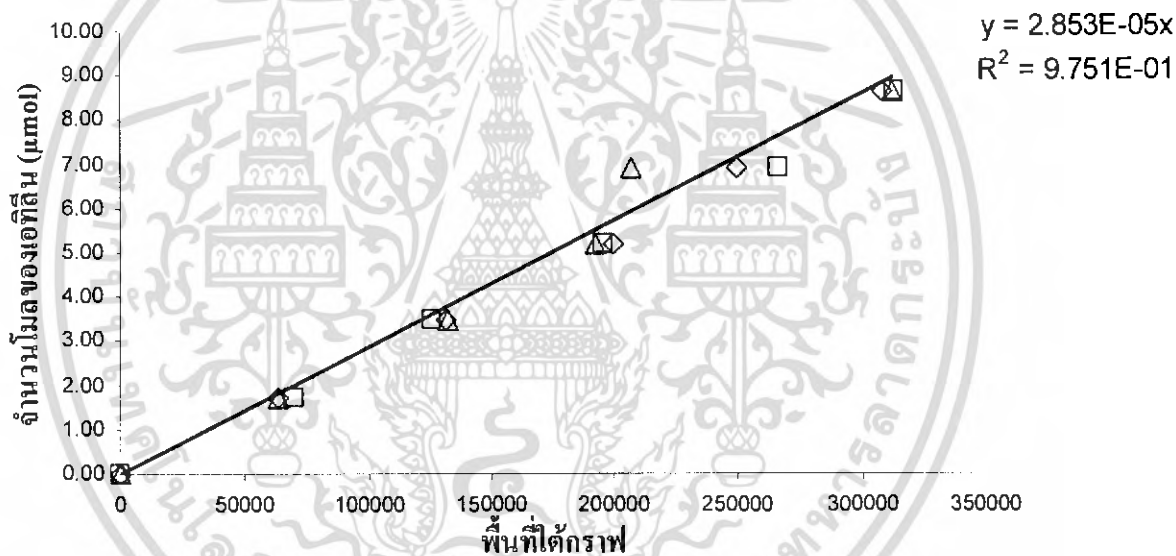


รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของเอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.2 ข้อมูลปริมาตรเอทิลีน (99.5%) และพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

ปริมาณ (μl)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (μmol)
	1	2	3	
0.0498	63244	69722	63384	1.723838
0.0995	131545	126272	132559	3.447675
0.1493	199910	195613	192707	5.171513
0.1990	249972	266623	206924	6.89535
0.2488	308108	313447	312435	8.619188

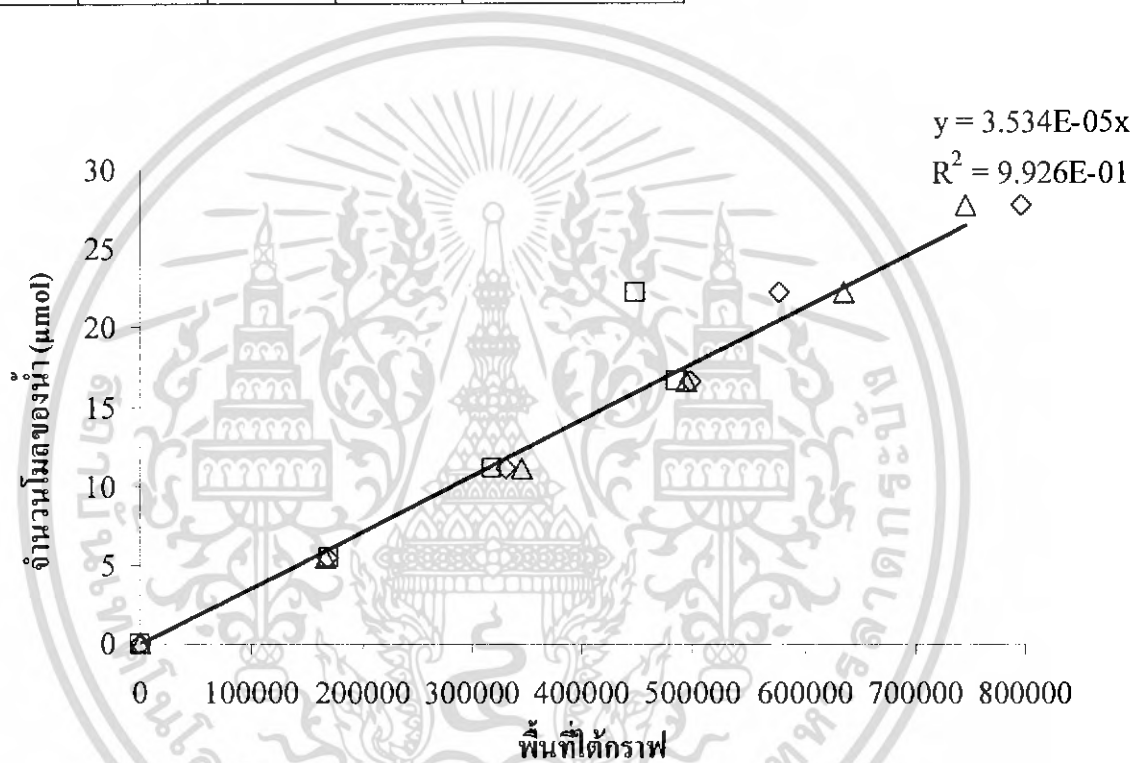


รูปที่ ค.2 กราฟมาตรฐานของเอทิลีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.3 ข้อมูลปริมาณน้ำ (50%) และพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

ปริมาณ (μl)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวน โมล (μmol)
	1	2	3	
0.1	169111	169439	166601	5.544
0.2	331032	317676	345860	11.088
0.3	497673	485733	493925	16.632
0.4	577036	449426	634504	22.176
0.5	795507	818136	746093	27.72

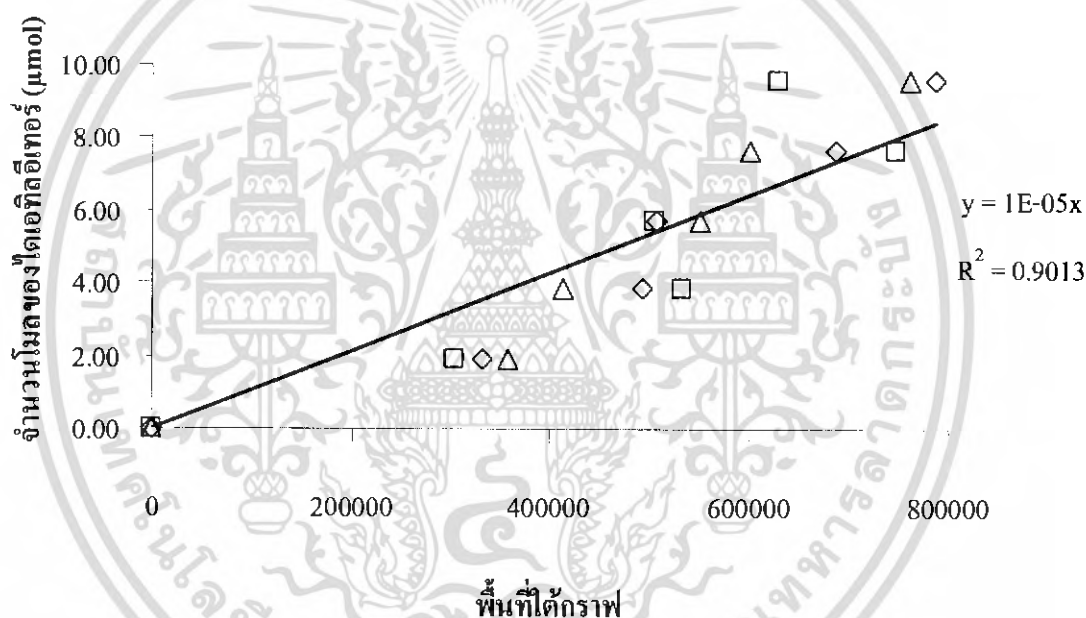


รูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานของน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.4 ข้อมูลปริมาตรไดเอทิลอีเทอร์ (99.5%) และพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง
ก๊าซโครมาโตกราฟี

ปริมาณ (μl)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (μmol)
	1	2	3	
0.199	332544	303760	357310	1.9104
0.398	492882	533288	413838	3.8208
0.597	508261	505959	551484	5.7312
0.796	685706	745903	601287	7.6416
0.995	786282	629162	759335	9.552

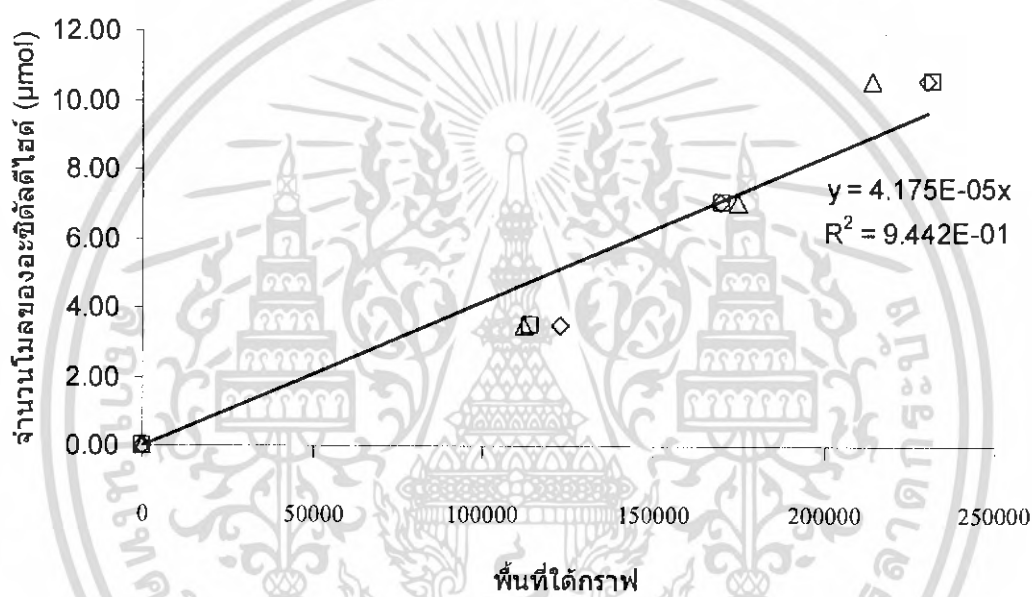


รูปที่ ค.4 กราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.5 ข้อมูลปริมาณอะซีตัลดีไฮด์ (99.5%) และพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง
ก๊าซโครมาโตกราฟี

ปริมาณ (μl)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (μmol)
	1	2	3	
0.199	122606	113870	111805	3.50638
0.398	169607	170088	174828	7.01276
0.597	230202	231892	213843	10.51914

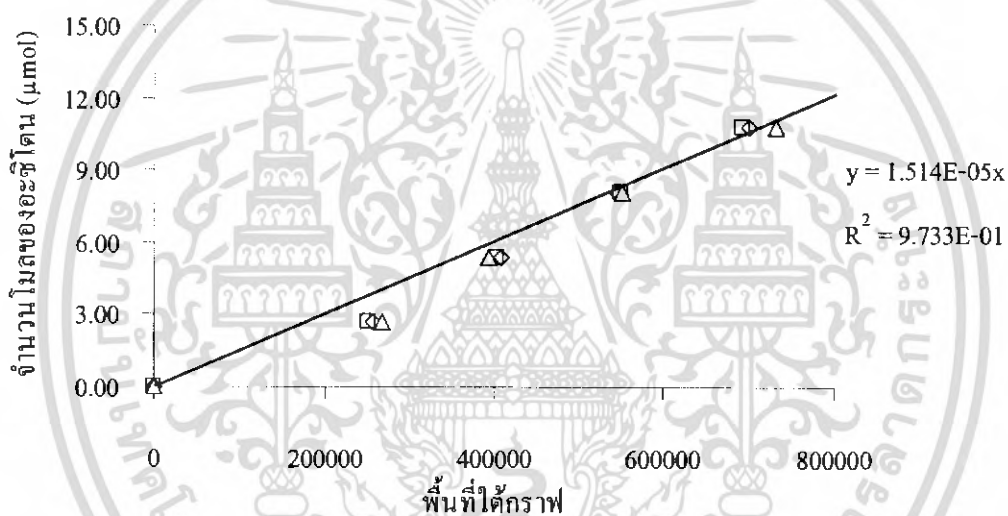


รูปที่ ค.5 กราฟมาตรฐานของอะซีตัลดีไฮด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.6 ข้อมูลปริมาตรอะซิโตน (99.5%) และพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

ปริมาณ (μl)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (μmol)
	1	2	3	
0.199	256919	250746	266723	2.70441
0.398	408610	402677	393700	5.40882
0.597	545527	549255	552047	8.11323
0.796	699165	691851	731368	10.81764
0.995	810054	808745	820643	13.52205



รูปที่ ค.6 กราฟมาตรฐานของอะซิโตน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



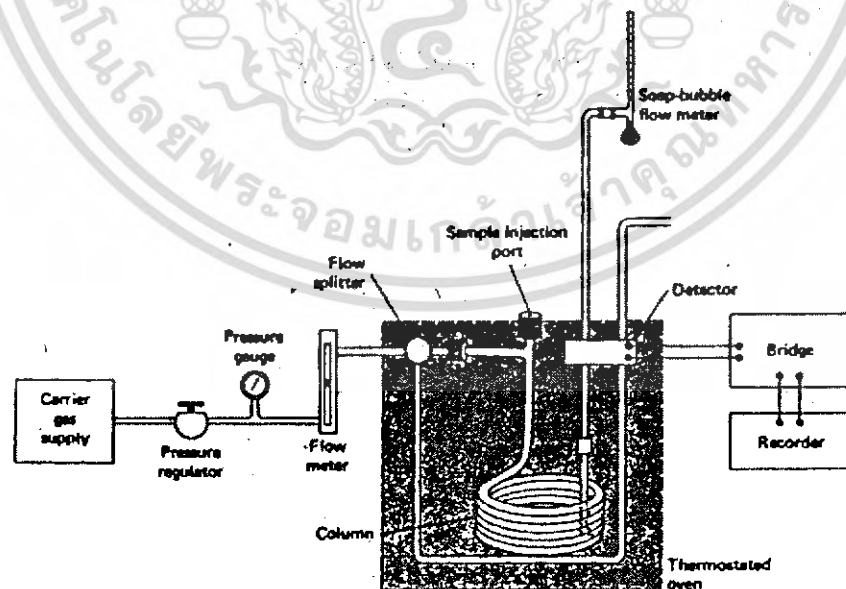
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) [15]

ก๊าซโครมาโตกราฟี (GC) เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์ ด้วยวิธีโครมาโตกราฟี ซึ่งนิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เพราะมีความสามารถแยกและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ และยังให้ผลที่เที่ยงตรงรวดเร็วกว่าลิควิดโครมาโตกราฟี ก๊าซโครมาโตกราฟี มีเทคนิคในการวิเคราะห์ 2 วิธี คือ การใช้เฟสที่อยู่กับที่เป็นของแข็ง เรียกว่า “gas-solid chromatography” (GSC) และการใช้เฟสที่อยู่กับที่เป็นของเหลว เรียกว่า “gas-liquid chromatography” (GLC) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้มีเฟสที่เคลื่อนที่ได้เป็นก๊าซ เทคนิคทั้งสองได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ โดยที่เทคนิคของ GLC เป็นที่นิยมกันมากกว่า ก๊าซโครมาโตกราฟีใช้ได้กับสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ ณ อุณหภูมิของคอลัมน์นั้นๆ ดังนั้นวิธีการของก๊าซโครมาโตกราฟีจึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบอินทรีย์เท่านั้น เพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย จะไม่ใช้วิธีก๊าซโครมาโตกราฟีสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ เพราะสารประกอบอนินทรีย์ไม่สามารถกลายเป็นไอได้ในอุณหภูมิปกติ (ที่ทำการทดลอง) ของคอลัมน์ วิธีก๊าซโครมาโตกราฟีสามารถใช้ในการวิเคราะห์ ได้ทั้งคุณภาพและทางปริมาณ

เครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟี

เครื่องมือที่ใช้ในก๊าซโครมาโตกราฟีมีส่วนประกอบอยู่หลายส่วน ดังแสดงในรูปที่ ง.1 ทั้งแบบ GSC และ GLC จะมีส่วนประกอบต่างๆเหมือนกัน แตกต่างกันเฉพาะชนิดของสารที่บรรจุในคอลัมน์ ดังนั้นเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ที่ต่างๆจึงเหมือนกันสามารถนำมากล่าวไว้เป็นเรื่องเดียวกัน



รูปที่ ง.1 แผนผังแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟี [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก๊าซตัวพาจะบรรจุไว้ในถังที่สามารถควบคุมความดันของก๊าซที่ปล่อยออกมาได้สารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าไปในเครื่องก่อนเข้าสู่คอลัมน์ ต้องถูกความร้อนทำให้กลายเป็นไอก่อน หลังจากนั้นจึงผ่านไปคอลัมน์โดยมีก๊าซเป็นตัวพา หลังจากสารตัวอย่างถูกอีลิวต์ออกจากคอลัมน์ด้วยก๊าซตัวพาจะเข้าสู่เครื่องตรวจดีเทคเตอร์ (Detector) ตัวดีเทคเตอร์ จะเป็นตัวแปรขนาดของสารตัวอย่างให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ดีเทคเตอร์จะส่งไปยังเครื่องบันทึกเครื่องบันทึกจะบันทึกเป็นกราฟ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดของสัญญาณที่ได้รับจากเครื่องดีเทคเตอร์ (Detector response) ถ้าเปรียบเทียบการทำงานของเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีกับการทำงานของร่างกายมนุษย์จะได้ว่า ตัวดีเทคเตอร์เปรียบเสมือนสมอง และคอลัมน์เปรียบเสมือนหัวใจ

พิจารณาส่วนประกอบต่างๆของเครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟีตามลำดับดังนี้

ก๊าซตัวพา (Carrier Gas)

ก๊าซที่เป็นก๊าซตัวพาต้องเป็นก๊าซเฉื่อยที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างได้ ก๊าซที่ใช้ทั่วไปคือ ฮีเลียม ไนโตรเจน และอาร์กอน ก๊าซเหล่านี้ไม่เป็นพิษต่อผู้ทดลองในบางกรณี ไฮโดรเจนหรือก๊าซอื่นบางตัวก็สามารถใช้เป็นตัวพาได้ ตามความเป็นจริงแล้วก๊าซไฮโดรเจนใช้ได้ดีที่สุดและมีประโยชน์มากแต่ไม่ค่อยนิยมใช้ เพราะเกิดอันตรายได้ง่าย เนื่องจากเป็นก๊าซที่ลุกติดไฟได้ง่าย และสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว ฮีเลียมเป็นก๊าซที่ใช้ได้ดีรองลงมา แต่มีราคาแพง ส่วนก๊าซไนโตรเจนนั้นมีราคาถูก แต่ทำให้ความไวของการทดลองลดลง (Sensitivity) การเลือกใช้ก๊าซตัวพานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของดีเทคเตอร์ ต้องเลือกให้ดีเทคเตอร์มีความไวมากที่สุด ตัวอย่าง เช่น ถ้าใช้ดีเทคเตอร์ชนิดเทอร์โมลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) ควรเลือกใช้ก๊าซไฮโดรเจนหรือฮีเลียม ตามปกติจะนิยมใช้ก๊าซฮีเลียมมากกว่าด้วยเหตุผลที่กล่าวมาแล้ว เครื่องดีเทคเตอร์มีหลายชนิดดังนั้นการเลือกใช้ก๊าซตัวพาต้องคำนึงถึงความสามารถของเครื่องดีเทคเตอร์ต่อก๊าซตัวพานั้นๆด้วย อัตราการไหลของก๊าซตัวพาก็มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเกี่ยวกับสัญญาณของดีเทคเตอร์ด้วย เมื่ออัตราการไหลของก๊าซตัวพาเพิ่มขึ้น จะทำให้เนื้อที่ของพีกลดลง ความสูงของพีกลดลง ถ้าอัตราการไหลของก๊าซลดลงถึง 15-25 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที จะทำให้ความสูงของพีคเพิ่มขึ้น ในการวิเคราะห์ทางารวัดปริมาณต้องทำให้การไหลของก๊าซคงที่อยู่เสมอในอัตราที่เหมาะสมที่จะทำให้เกิดพีคที่คงที่ โดยปกติจะใช้อัตราการไหลระหว่าง 50-150 ลบ.ซม./นาที สำหรับคอลัมน์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 0.5 นิ้ว ถ้าคอลัมน์ใหญ่ขึ้นอัตราการไหลของก๊าซควรเพิ่มขึ้นตามส่วนของพื้นที่หน้าตัดที่เพิ่มขึ้น

สรุปได้ว่าอัตราการไหลของก๊าซตัวพามีความสำคัญอยู่ 2 ประการ คือ

1. มีผลต่อค่ารีเทนชันไทม์ขององค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ผ่านในคอลัมน์ถ้าอัตราการไหลเร็วก็จะทำให้องค์ประกอบของสารออกจากคอลัมน์ได้เร็ว และลักษณะพีค

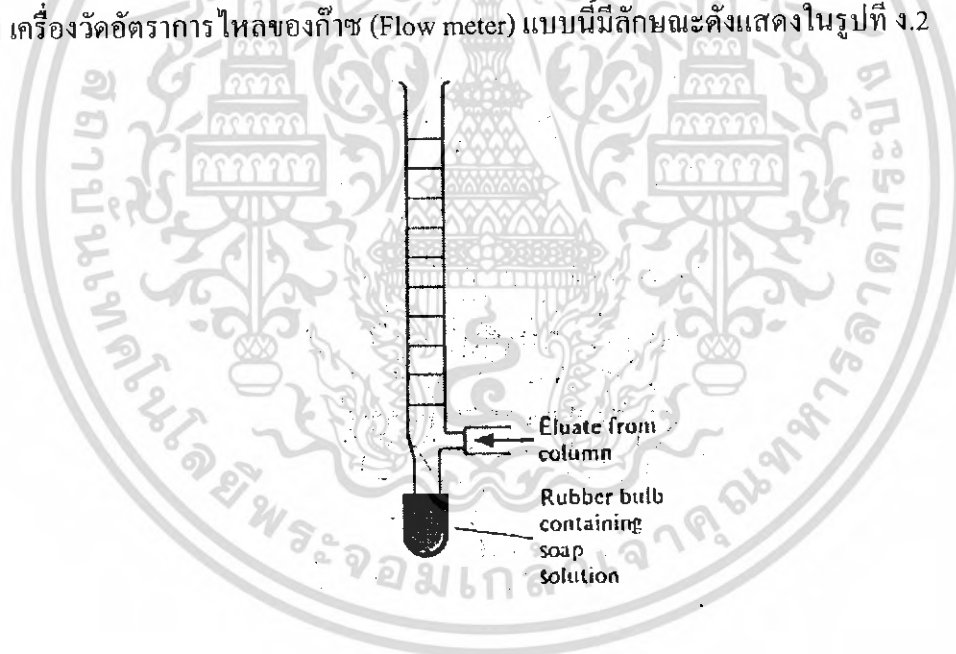
จะกว้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. มีผลต่อขนาดของสัญญาณของเครื่องดีเทคเตอร์ คือถ้าไหลช้าจะทำให้ความสูงของพีคเพิ่มขึ้น ดังนั้นการควบคุมการไหลของก๊าซตัวพา จึงเป็นสิ่งสำคัญมากในการทำก๊าซโครมาโตกราฟี การควบคุมการไหลของก๊าซทำได้โดยการควบคุมความดัน นอกจากนี้จะมีเครื่องควบคุมความดันของก๊าซแล้วต้องมีเส้นลวดที่มีรูเล็กๆ เป็นคาปิลารีเข้าช่วยด้วยซึ่งจะทำให้ตั้งระยะการไหลของก๊าซได้กว้างขึ้นจาก 0-200 ลบ.ซม. ต่อ นาที หรือมีความดันเป็น 0-60 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

วิธีวัดการไหลของก๊าซ ก๊าซที่ผ่านลงในคอลัมน์หรือออกจากคอลัมน์สามารถควบคุมการไหลได้ และจากความสำคัญของการไหลของก๊าซตัวพาดังที่กล่าวมา ตลอดจนค่าอัตราการไหลของก๊าซตัวพาทำให้สามารถคำนวณหาค่าต่างๆ ที่ใช้แสดงเอกลักษณ์ของสารต่างๆ จึงต้องมีวิธีวัดขนาดของอัตราการไหลของก๊าซด้วย วิธีที่ใช้วัดทั่วไปคือ

วิธีสังเกตการณ์เคลื่อนที่ของฟองสบู่ (Soap Bubble) วิธีนี้ใช้น้ำสบู่ใส่ลงในบิวเรตให้อยู่ที่ก้นของบิวเรต แล้วปล่อยก๊าซตัวพาออกจากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีให้เข้าไปในบิวเรตทางข้างล่าง จะทำให้เกิดฟองสบู่ สังเกตดูการเคลื่อนที่ของฟองสบู่ และจับตาดูในระยะ 1 นาที ปริมาตรของฟองสบู่ที่กระจายขึ้นไปในบิวเรต คือปริมาตรของก๊าซเป็นลูกบาศก์เซนติเมตรใน 1 นาที เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซ (Flow meter) แบบนี้มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ ๓.2



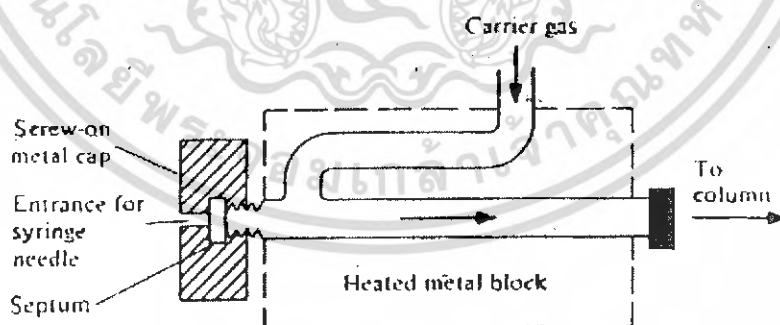
รูปที่ ๓.2 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซ (Flow meter) โดยวิธีสังเกตการณ์เคลื่อนที่ของฟองสบู่ [15]

ก๊าซและสารตัวอย่างที่ไหลออกจากคอลัมน์จะไหลเข้าเครื่องวัดทางด้านข้างที่อยู่ตอนล่างของก้นบิวเรต ที่ตอนล่างของบิวเรตจะถูกปิดด้วยลูกยางและบรรจุน้ำสบู่ไว้เหนือหลอดด้านข้างที่ก๊าซไหลเข้ามา ก๊าซที่ไหลมาจากคอลัมน์จะทำให้น้ำสบู่เป็นฟองแล้วเคลื่อนที่ขึ้นไปตามบิวเรต

ปริมาณที่ฟองสบู่ใช้เคลื่อนที่ไปในบิวเรตต์อนาคที คืออัตราเร็วของก๊าซนั่นเอง เราสามารถแคลิเบรทสเกลที่บิวเรตต์ให้สามารถอ่านเป็นอัตราการไหลของก๊าซในหน่วย ลบ.ซม./นาที ได้

ระบบฉีดสารตัวอย่าง (Sample injection system)

การฉีดสารตัวอย่างลงสู่คอลัมน์ในการทำก๊าซโครมาโตกราฟีต้องใส่ให้มีปริมาณน้อยที่สุดและรวดเร็วที่สุด สารตัวอย่างจะมีคุณลักษณะเป็นก๊าซหรือของเหลวก็ได้ ถ้าเป็นของเหลวจะต้องถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซก่อนที่จะเข้าคอลัมน์ด้วยความร้อนตรงส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ ถ้าเป็นของเหลวประมาณ 0.005 ถึง 0.05 ลบ.ซม. ถ้าเป็นก๊าซประมาณ 1 ถึง 10 ลบ.ซม. เทคนิคในการนำสารตัวอย่างเข้าไปในคอลัมน์ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของสารตัวอย่าง ถ้าสารตัวอย่างเป็นก๊าซสามารถนำใส่เข้าไปในคอลัมน์ได้หลายวิธี สำหรับงานที่เป็นกิจวัตรควรใช้ระบบที่มีวาล์วปิดเปิดมากกว่า (gas sampling valve) ซึ่งทำให้ก๊าซผ่านเข้าเครื่องโดยตั้งปริมาตรได้อย่างอัตโนมัติ สำหรับวิธีการใช้สารตัวอย่างบรรจุในเข็มฉีดยา แล้วฉีดเข้าไปในคอลัมน์ก็สามารถทำได้แต่ได้ผลไม่ดีเท่ากับการใช้ระบบที่มีวาล์ว ถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลวสามารถนำเข้าสู่คอลัมน์ได้โดยใช้เข็มฉีดยา (Syringe) เข็มฉีดยาที่ใช้ต้องเป็นชนิดไมโครที่สามารถวัดขนาดได้ละเอียดถึง 0.005 ลบ.ซม. ตามปกติสารตัวอย่างที่ใช้ในก๊าซโครมาโตกราฟีจะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เมื่อฉีดสารตัวอย่างเข้าไปก่อนเข้าสู่คอลัมน์จะถูกเปลี่ยนให้เป็นไออย่างรวดเร็ว ณ บริเวณที่เรียกว่า Sample chamber ซึ่ง ณ บริเวณนี้ต้องมีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารตัวอย่างแต่ต้องไม่สูงจนทำให้สารตัวอย่างเกิดการสลายตัวได้ หลังจากนั้นก๊าซตัวพาจะพาสารตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์ ส่วนของ sample chamber จะมีรูปร่างได้หลายแบบแล้วแต่บริษัทผู้ผลิตออกแบบ แต่ไม่ว่าจะมีรูปร่างอย่างไรหน้าที่การทำงานจะเหมือนกัน ถ้าวาดภาพของส่วนประกอบของ Sample Chamber จะมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ภาพแสดงส่วนประกอบของส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Sample Chamber) [15]

ถ้าสารตัวอย่างเป็นของแข็งจะทำการวิเคราะห์โดยวิธีก๊าซโครมาโตกราฟีโดยตรงไม่ได้ ต้องใช้เทคนิคการนำสารตัวอย่างมาทำปฏิกิริยาทางเคมีให้ได้สารประกอบที่กลายเป็นไอได้ จากนั้นจึงนำไปฉีดเข้าคอลัมน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอลัมน์ (Column)

คอลัมน์ที่ใช้ในก๊าซโครมาโตกราฟีมี 2 ชนิด

1) Packed column คอลัมน์ชนิดนี้มีทั้งแบบที่ทำด้วยแก้วและทำด้วยโลหะ มีลักษณะเป็นหลอดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 1 ถึง 8 มิลลิเมตร มีความยาวได้ตั้งแต่ 2 ถึง 20 เมตร ถ้ามีความยาวมากหลอดคอลัมน์จะถูกขดเป็นวงกลม (coil) เพื่อให้บรรจุลงในเตา (oven) ได้ คอลัมน์ชนิดนี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้ง 2 แบบ คือ GSC และ GLC ถ้าทำการวิเคราะห์แบบ GSC จะใช้สารของแข็งที่เป็นตัวดูดซับบรรจุในคอลัมน์ ได้แก่ ซิลิกา อะลูมินา เป็นต้น ถ้าทำการวิเคราะห์แบบ GLC ต้องใช้ของแข็งที่เรียกว่า Solid Support ฉาบด้วยของเหลวที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่อยู่กับที่ ซึ่งมีจุดเดือดสูงที่เรียกว่า ซับสเตรต (Substrate)

2) Capillary column คอลัมน์ชนิดนี้ใช้ได้เฉพาะการวิเคราะห์แบบ GLC เท่านั้น ความยาวของคอลัมน์มีค่ามากตั้งแต่ 10 ถึง 100 เมตร หรือมากกว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 0.2 ถึง 0.5 มิลลิเมตร คาปิลลารีคอลัมน์ส่วนใหญ่หรือเกือบทั้งหมดทำด้วยหลอดแก้ว เหตุผลที่ไม่ใช้โลหะเพราะโลหะสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีได้หลายชนิด และเมื่อภายในคอลัมน์ต้องใช้อุณหภูมิสูงอาจทำให้โลหะเกิดปฏิกิริยาบางอย่างในคอลัมน์ได้ ตามปกติอุณหภูมิของคอลัมน์ต้องสูงกว่าจุดเดือดของสารตัวอย่าง 10 ถึง 25 °C การใช้คาปิลลารีคอลัมน์ในการทำ GLC ไม่ต้องใช้ของแข็งซับพอร์ท (Solid Support) วิธีเตรียมคอลัมน์ทำได้โดยใช้ของเหลวซึ่งเป็นเฟสที่อยู่กับที่ใส่ในคาปิลลารีคอลัมน์ของหลอดนั้นจะฉาบที่ผิวของคอลัมน์เป็นฟิล์มบางๆ ที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า 1 μm ความหนาของแผ่นฟิล์มของหลอดนั้นจะมีผลต่อการแยกด้วย คอลัมน์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการแยกสูงกว่า packed column ถึง 100 เท่า และสามารถใช้กับขนาดของสารตัวอย่างที่น้อยกว่า 0.01 μliter ความจุของคาปิลลารีคอลัมน์สามารถเพิ่มขึ้นได้โดยฉาบผิวของคอลัมน์แก้วด้วยวัสดุที่มีรูพรุน เช่น แกรไฟต์, โลหะออกไซด์ และซิลิเกต เสียก่อนให้มีลักษณะเป็น thin layer ซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวที่จะให้ของเหลวมาจับอยู่มากขึ้น เป็นการเพิ่มความจุของคอลัมน์ การใช้คาปิลลารีคอลัมน์พบว่าผลของการลดลงของความดัน (Pressure drop) เกิดขึ้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ คือสามารถคิดค่า $j = 1$ ค่าอัตราส่วน V_s/V_m ของคอลัมน์ชนิดนี้มีค่าในช่วง 100 ถึง 300 ซึ่งอยู่ในช่วงที่มีประสิทธิภาพสูงสุด เพราะมีผลตามทฤษฎีมาหลายพันเฟลต

จากการพิจารณาชนิดของคอลัมน์ที่ใช้ในการทดลอง และวัสดุที่บรรจุภายในคอลัมน์สรุปได้ว่าวัสดุที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์มี 3 ชนิด คือ ของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่อยู่กับที่ ของแข็งซับพอร์ทและของเหลวที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่อยู่กับที่ ซึ่งจะขอกล่าวรายละเอียดของสิ่งเหล่านี้ไว้ด้วย

ของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่อยู่กับที่ (Stationary solid phase) ของแข็งชนิดนี้ใช้เฉพาะ packed column เท่านั้น ซึ่งนำไปใช้กับการวิเคราะห์ที่เรียกว่า GSC ค่าสัมประสิทธิ์ของการ

กระจายของก๊าซสารตัวอย่างระหว่างเฟสของก๊าซที่เคลื่อนที่กับเฟสของแข็งที่อยู่กับที่มีค่าสูงมาก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเทียบกับการใช้เฟสที่อยู่กับที่เป็นของเหลว ในการใช้สารตัวอย่างชนิดเดียวกันทำให้ค่ารีเทนชันใหม่ในการทำ GSC มีค่ามากกว่าการทำ GLC ด้วยเหตุผลนี้ GLC จึงเป็นที่นิยมใช้กันมากกว่า GSC ตามปกติ GSC มักนิยมใช้ในการแยกสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เช่น ไอโซเมอร์ของบิวเทน (C_4H_{10}) และอะเซทาีน (C_2H_2) จาก เอทาีน (C_2H_4) ของแข็งที่ใช้เป็นตัวดูดซับหรือเฟสที่อยู่กับที่ใน GSC ได้แก่ แกรไฟต์ (Graphite) ผงคาร์บอนแกรไฟต์ดำ (Graphitized carbon blacks) ถ่านหิน (Charcoals) ซิลิกาเจล (Silica gel) อะลูมินา (Alumina) โพลาร์แพคคิว (Polarpak Q) โพลาร์แพคอาร์ (Polarpak R) ซีโอไลท์ (Zeolites) และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) เป็นต้น

ของแข็งซัพพอร์ท (Solid support) วัสดุชนิดนี้ใช้กับการวิเคราะห์แบบ GLC เท่านั้น มีหน้าที่ช่วยทำให้ของเหลวซึ่งเป็นเฟสที่อยู่กับที่ถูกยึดอยู่ในคอลัมน์ได้ และทำให้เฟสที่อยู่กับที่หรือของเหลวนั้นมีโครงสร้างทางกายภาพที่เหมาะสม ของแข็งซัพพอร์ทต้องเป็นสารที่เสถียร อนุญาตให้มีของคอลัมน์ที่ใช้ในการทดลอง จะต้องมีความเหมาะสมและสม่ำเสมอ ของแข็งซัพพอร์ทที่ใช้ส่วนใหญ่ได้มาจาก diatomaceous earths (SiO_2) ซึ่งประกอบด้วยกรู๊ปของ hydrated silica มีวิธีการอยู่หลายวิธีที่จะทำให้ diatomaceous earths กลายเป็นของแข็งซัพพอร์ทที่ดี

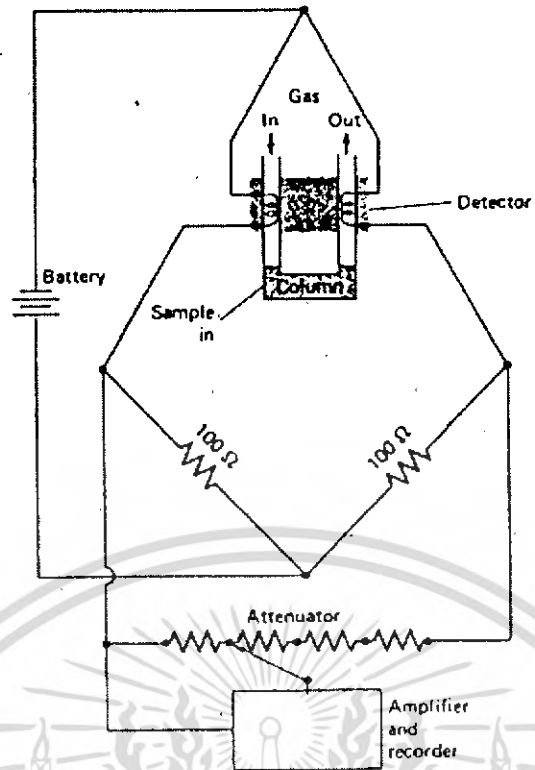
ของแข็งซัพพอร์ทที่ดีสำหรับการวิเคราะห์ GLC ต้องมีคุณสมบัติดังนี้คือ

1. มีความพรุนสม่ำเสมอ ขนาดของรูพรุนไม่เกิน 10 ไมครอน
2. มีพื้นที่ผิวมากประมาณ 1-20 ตารางเมตร ต่อกรัม
3. มีความแข็งไม่แตกง่าย
4. ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง
5. มีขนาดและรูปร่างเป็นแบบเดียวกันตลอด

ดีเทคเตอร์ (Detector)

ดีเทคเตอร์ ทำหน้าที่ตรวจสอบสารที่ออกจากคอลัมน์ว่ามีปริมาณมากน้อยเท่าไร ดังนั้น ดีเทคเตอร์ที่ใช้ต้องไวต่อสารมาก

Thermal conductivity detector (TCD) เทอร์มัลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ประกอบด้วยใยเส้นลวด (filament) ที่ทนความร้อนอยู่ตรงกลางหลอดเล็กๆ หรือแท่งโลหะที่ก๊าซต้องผ่านเข้าไป ใยเส้นลวดจะถูกทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า เมื่อผ่านสารที่ถูกแยกพร้อมก๊าซตัวพาไปยังเส้นลวด มันจะเป็นตัวนำความร้อนออกจากใยเส้นลวด ทำให้ความร้อนของใยเส้นลวดเปลี่ยนแปลงเมื่อปรับความร้อนของใยเส้นลวดให้เท่าเดิม โดยปรับความต้านทานของวงจรไฟฟ้า จะทำให้เกิดสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกผล (Recorder) ซึ่งขนาดของสัญญาณจะสัมพันธ์กับปริมาณของสารตัวอย่างนั่นเอง ลักษณะของเทอร์มัลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์แสดงไว้ในรูปที่ 4.4



รูปที่ ง.4 เทอร์มิสคอนดักติวิตีเทเดเตอร์ [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



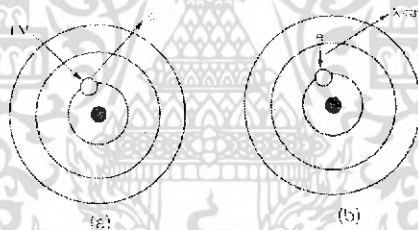
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction : XRD) [16]

เทคนิค X-Ray diffraction หรือ เรียกสั้นๆว่าเทคนิค XRD เป็น เทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสี X ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสี ที่มุมต่างๆกัน โดยมีตัว Detector เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบ และธาตุที่มีส่วนผสม หรือ โครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของ ผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณคร่าวๆ ของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกและความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่างได้อีกด้วย

การเกิดของรังสีเอกซ์

เมื่อยิงอนุภาคที่มีพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอนหรือรังสีเอกซ์ปฐมภูมิไปกระทบอนุภาคที่เป็นเป้าทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น (รูปที่ จ.1(a)) ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่างอยู่อย่างรวดเร็ว แต่การเข้ามาแทนที่ จะต้องคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอกซ์ (รูป จ.1(b))



รูปที่ จ.1 แสดงการเกิดของรังสีเอกซ์ (a) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมหลุดออกไป (b) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมกับคายรังสีเอกซ์ออกมา [16]

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคใช้ศึกษา โครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-Ray Diffraction)

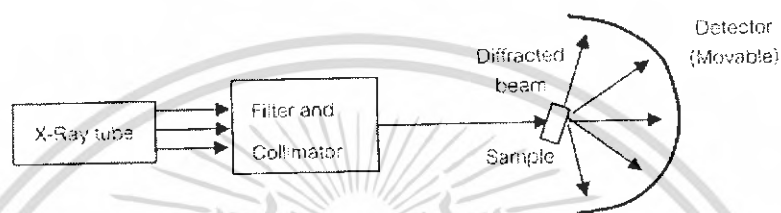
1) Powder X-Ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอกซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิฤภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรือเป็นอสัณฐาน เทคนิค Powder X-Ray Diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิฤภาคของวัสดุได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) Single-crystal X-Ray Diffraction สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น ตัวเร่งจะไม่ใช่ผลึกเดี่ยว

เนื่องจากการทดลองนี้ใช้วิเคราะห์แบบ Powder X-Ray Diffraction จึงจะไม่กล่าวถึงรายละเอียดของเทคนิค Single-crystal X-Ray Diffraction

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังรูป จ.2



รูปที่ จ.2 ปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี [16]

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่า หรือไม่เห็นอะไรเลยหากเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบสามารถเขียนได้ดังสมการ จ.1

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (จ.1)$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg's Equation โดย n คือจำนวนเต็มซึ่งเรียกว่าอันดับของการสะท้อน (Order of reflection) λ คือความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ d คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ θ คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

ถ้าเราสามารถวัดมุม 2θ ซึ่งเป็นมุมระหว่างรังสีที่เกิดการแทรกสอดกับรังสีตกกระทบ เราสามารถหาค่า d ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดได้



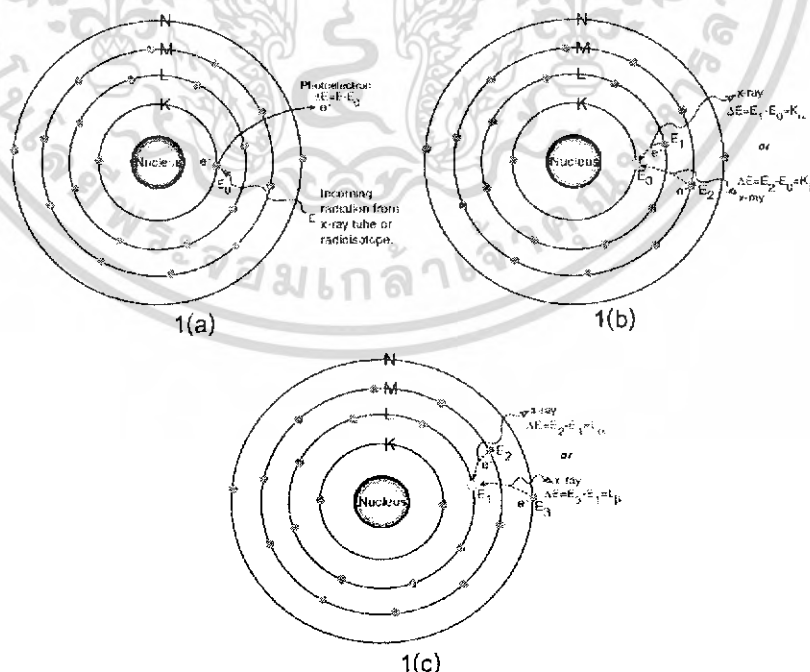
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence spectrometry : XRF) [17]

เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง

หลักการและวิธีการวิเคราะห์

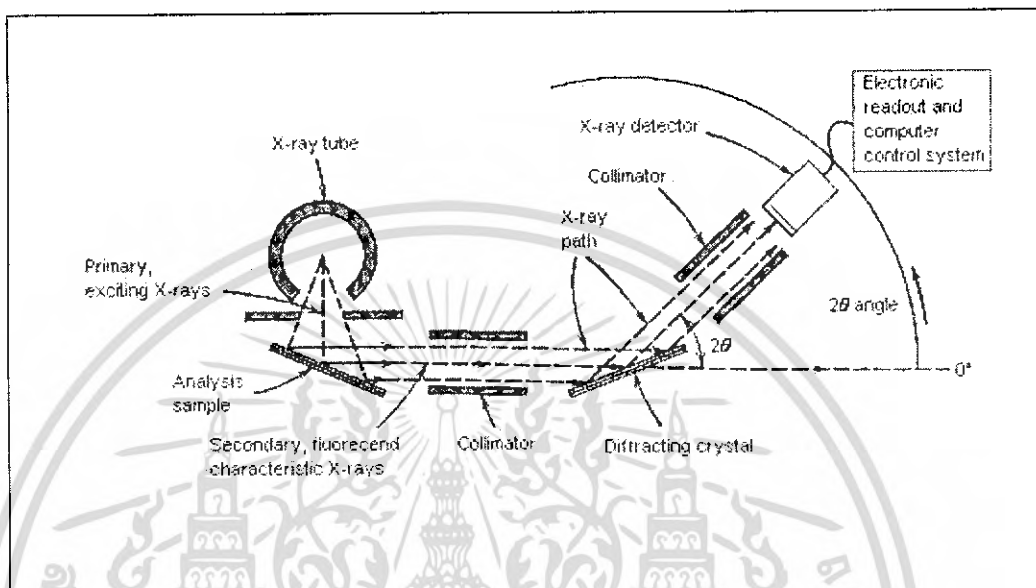
เมื่อรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง จะเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอม ในรูปของโฟโต้อิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ดังแสดงในรูปที่ 1 (a) ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียรอะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ (Secondary X-ray photon) ดังแสดงในรูปที่ 1 (b) และ (c) ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนส์” (Fluorescence) พลังงานของรังสีเอกซ์ทุติยภูมิที่ปลดปล่อยออกมาจะมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับความแตกต่างของระดับพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนวงนอกที่เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานกับระดับพลังงานของช่องว่างที่เกิดจากรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 1.2 รังสีเอกซ์ทุติยภูมิที่เกิดจากปรากฏการณ์ ฟลูออเรสเซนส์จะเป็นรังสีเอกซ์ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังนั้นเทคนิค XRF จึงใช้ในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่างอย่างไรก็ตามเทคนิค XRF จะไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุ 11 ธาตุแรกของตารางธาตุได้



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนส์ของสารตัวอย่าง [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากผู้จัดทำ หรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต หากมีข้อผิดพลาดประการใด ขออภัยเป็นอย่างสูง และขอสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

XRFs รังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่าน collimator ในรูปลำรังสีขนานไปยัง Diffracting crystal ซึ่งมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก(d) ที่แน่นอนเช่น คิวทซ์, ลิเทียมฟลูออไรด์, ไมกา ฯลฯ โดย Diffracting crystal จะทำให้อิทธิพลของรังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนเข้าสู่เครื่องตรวจวัดรังสีเอกซ์ (X-ray detector) โดยปกติ Diffracting crystal จะทำมุม Theta กับระนาบรังสีขนานจาก collimator และทำมุม 2Theta กับเครื่องตรวจวัด(รูปที่ ๓.2)



รูปที่ ๓.2 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF [17]

การคำนวณหาความยาวคลื่น(Wavelength, λ)ของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์จากสารตัวอย่าง จะทำได้โดยแทนค่าในสมการ Bragg's law

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (๓.1)$$

ถ้าความยาวคลื่นที่คำนวณได้จะสามารถชี้บ่งได้ว่ารังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุใดบ้าง เทคนิคการวิเคราะห์นี้ เรียกว่า Wavelength dispersive XRF ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเครื่อง XRF รุ่น SRS3400 เครื่อง XRF สามารถตรวจวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างที่มีปริมาณตั้งแต่ 0.1 ppm ขึ้นไปในสารตัวอย่าง