

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์
ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา
ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER ON ZIRCONIUM
MODIFIED Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-ALUMINA
IN FIXED BED REACTOR



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์
ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา
ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER ON ZIRCONIUM
MODIFIED Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-ALUMINA
IN FIXED BED REACTOR



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER ON ZIRCONIUM
MODIFIED Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-ALUMINA
IN FIXED BED REACTOR**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2017**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง

Synthesis of dimethyl ether on zirconium modified Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-alumina in fixed bed reactor

ชื่อนักศึกษา

นางสาวชนาทิพย์ ระดมเพ็ง รหัสนักศึกษา 57050393
 นางสาวณัฐกานต์ เล่ห์ประเสริฐ รหัสนักศึกษา 57050407
 นางสาวธัญญลักษณ์ แท้เจริญกุล รหัสนักศึกษา 57050422

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

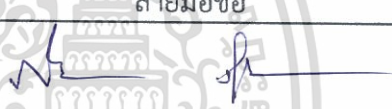

ปีการศึกษา

2560

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2560

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร ประธานกรรมการ	
ดร.พัชราภรณ์ วีระชนะศักดิ์ กรรมการ	พัชราภรณ์ วีระชนะศักดิ์
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียมในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวชานาทิพย์	ระดมเพ็ง	รหัสนักศึกษา 57050393
	นางสาวณัฐกานต์	เล่ห์ประเสริฐ	รหัสนักศึกษา 57050407
	นางสาวธัญญลักษณ์	แท้เจริญกุล	รหัสนักศึกษา 57050422
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2560		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ		

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 1 3 และ 5 ตามลำดับ ผสมด้วย $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคทางกายภาพ พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry, SEM-EDS) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง (X-ray Fluorescence, XRF) เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) และการวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีการวิเคราะห์ที่พื้นผิว (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ต่อ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 2 : 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3 mol% ของเซอร์โคเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 3%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 81.87 และค่าร้อยละการเลือกเกิดโดเมทิลอีเทอร์ 73.68

คำสำคัญ : การตกตะกอนร่วม แก๊สสังเคราะห์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ โดเมทิลอีเทอร์ แกมมา-อะลูมินา

Title	Synthesis of dimethyl ether on zirconium modified CuZnOAl ₂ O ₃ /γ-alumina in fixed bed reactor		
Students	Miss Chanathip Radompeng	Student ID	57050393
	Miss Nanchapak Leprasoet	Student ID	57050407
	Miss Tanyarat Taejaroenkul	Student ID	57050422
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2017		
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montree Thongkam		

Abstract

The special project studied on effect of Zirconium oxide modified over CuZnOAl₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst on the Dimethyl Ether Synthesis. CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ catalysts were synthesized by co-precipitation method on the ratio 1, 3 and 5mol% then physical mixing with γ-Al₂O₃, respectively. The catalysts were characterized by Spectrometry (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the Brunauer-Emmett-Teller surface area. The Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ 3%/γ-Al₂O₃ catalyst exhibited the highest CO conversion to 81.86% and DME selectivity of 73.68% (at conditions: temperature 250°C, pressure 4 MPa, gas flow rate (CO/H₂/Ar = 48/48/4) 20 mL/min and mole ratio of catalysts CuOZnOAl₂O₃ : γ-Al₂O₃ = 2 : 1.)

Keywords : Co-precipitation, Syngas, Zirconium oxide, Dimethyl ether, γ-Al₂O₃

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งของอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ ที่ได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ตลอดจนตรวจสอบแก้ไข จนทำให้โครงการพิเศษนี้เสร็จสมบูรณ์ อีกทั้ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ดร.พัชราภรณ์ วีระชวณะศักดิ์ ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษ และให้ข้อคิดเห็นอันเป็นประโยชน์ รวมทั้งการแก้ไขให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้นจนสำเร็จไปได้ด้วยดี และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ช่วยอำนวยความสะดวกตลอดการทำโครงการพิเศษนี้

สุดท้ายนี้คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ บิดา มารดา และบุคคลในครอบครัว รวมถึงเพื่อน ๆ ที่ ๆ ให้ความสนับสนุน ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจเสมอมาแก่คณะผู้จัดทำ ขอขอบคุณคณะอาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนให้ความรู้แก่คณะผู้จัดทำตั้งแต่ปีแรกจนกระทั่งสำเร็จการศึกษา



ชนาทิพย์ ระดมเพ็ญ
ภัฏฐกานต์ เล่ห์ประเสริฐ
ธัญญลักษณ์ แท้เจริญกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ไดม์ทิลอ์เทอร์.....	5
2.1.1 เทคโนโลยีการผลิตไดม์มทิลอ์เทอร์.....	6
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดม์มทิลอ์เทอร์.....	10
2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดม์มทิลอ์เทอร์.....	12
2.1.4 การใช้งานไดม์มทิลอ์เทอร์ด้านต่าง ๆ.....	16
2.1.5 อนาคตของไดม์มทิลอ์เทอร์ในด้านเชื้อเพลิง.....	17
2.2 ทองแดง.....	17
2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทองแดง.....	17
2.2.2 สมบัติทางกายภาพของทองแดง.....	18
2.3 คอปเปอร์ออกไซด์.....	18
2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์.....	18
2.3.2 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์.....	18
2.4 ซิงค์ออกไซด์.....	19
2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์.....	19
2.4.2 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์.....	19
2.5 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	19
2.5.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมิเนียมออกไซด์.....	19
2.5.2 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	20
2.5.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับแกมมา-อะลูมินา.....	20
2.6 เซอร์โคเนียมออกไซด์.....	21
2.6.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	21
2.6.2 สมบัติทางกายภาพของเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี 21

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	22
2.7.1 เทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุ.....	22
2.7.2 เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด.....	25
2.7.3 เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	27
2.7.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	31
2.7.5 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน.....	32
2.7.6 เทคนิคการแยกตัวอย่างที่เป็นสารผสม.....	34
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	35
2.8.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริดเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์.....	35
2.8.2 ผลของโซเดียมตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียม ออกไซด์ ในการสังเคราะห์เมทานอลจากคอปเปอร์ไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน	36
2.8.3 จำกัดการให้น้ำเพื่อลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยใช้ถ่านโค้กในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง.....	36
2.8.4 การสังเคราะห์โดยตรงของไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ที่อุดมไปด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์.....	36
2.8.5 การศึกษาผลของสารที่ใช้สังเคราะห์ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แตกต่างกันด้วยวิธี ตะกอนร่วม สำหรับปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์...	37
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	38
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	38
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์.....	38
3.3 แก๊สและสารเคมี.....	39
3.4 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.4.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตะกอนร่วม.....	39
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกนมา-อะลูมินาและคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกนมา-อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียออกไซด์ที่ 2 6 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลด้วยวิธีทางกายภาพ.....	42
3.4.3 การอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
3.4.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง.....	43
3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	45
3.5.1 การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุ.....	45
3.5.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร.....	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน.....	45
3.5.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค.....	45
3.5.5 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
3.5.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	46
3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา.....	46
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	47
4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
4.1.1 การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา (X-ray fluorescence, XRF).....	47
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน รังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	48
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared Spectroscopy, FT-IR).....	51
4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM-EDX).....	52
4.1.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BET).....	60
4.2 การศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	67
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
5.2 สรุปผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ DME.....	67
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	68
เอกสารอ้างอิง.....	69
ภาคผนวก.....	71
ภาคผนวก ก.....	72
ภาคผนวก ข.....	77
ภาคผนวก ค.....	87
ภาคผนวก ง.....	89
ภาคผนวก จ.....	96
คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ.....	99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของโดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น.....	6
2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตโดเมทิลอีเทอร์.....	15
2.3 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น.....	23
4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4.2 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
4.3 ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เฉลี่ยของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	64
ก.1 แสดงการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น.....	74
ก.2 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์.....	75
ก.3 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์.....	75
ก.4 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	75
ก.5 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	76
ก.6 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	76
ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	77
ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	79
ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	81
ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	83
ข.5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	2
1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	2
2.1 โครงสร้างไดเมทิลอีเทอร์ (DME).....	5
2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	7
2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	7
2.4 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	8
2.5 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	9
2.6 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	9
2.7 เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง.....	13
2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบแวนาลอย.....	14
2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด.....	16
2.10 ทองแดง.....	17
2.11 คอปเปอร์ออกไซด์.....	18
2.12 ซิงค์ออกไซด์.....	19
2.13 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	20
2.14 โครงสร้างอะลูมินา.....	20
2.15 เซอร์โคเนียมออกไซด์.....	21
2.16 เครื่อง X-ray Fluorescence.....	22
2.17 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น.....	22
2.18 (a) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร (b) อิเล็กตรอนในชั้น M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา.....	23
2.19 (a) แอ็บซอร์บชันเอ็ดจ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K, L, M (b) แอ็บซอร์บชันเอ็ดจ์ของคาร์บอน ไนโตรเจนและออกซิเจน.....	24
2.20 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	24
2.21 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	26
2.22 ระบบ Michelson Interferometer ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์.....	26
2.23 ตัวอย่างผล FT-IR ของ CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ และ CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ / γ-Al ₂ O ₃	27
2.24 เครื่อง X-ray Fluorescence.....	27
2.25 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี.....	28
2.26 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง X-ray Diffractometer.....	30
2.27 ตัวอย่างผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.28 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	31
2.29 ตัวอย่างผลการส่อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ ที่องค์ประกอบแตกต่างกัน	32
2.30 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ.....	33
2.31 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ.....	33
2.32 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์	34
2.33 หลักการและองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	35
3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน	40
3.2 ชุดเครื่องอัดเม็ดสาร	43
3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	44
4.1 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.00-048-1548), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JDPDS no.01-078-3325) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al ₂ O ₃ , JCPDS no.01-074-7229) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO ₂ , JCPDS no.00-048-1548).....	49
4.2 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al ₂ O ₃ เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมา-อะลูมินา (γ-Al ₂ O ₃ , JCPDS no. 74-2206)	50
4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm ⁻¹ เซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm ⁻¹	51
4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา (γ-Al ₂ O ₃) ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm ⁻¹	52
4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของ γ-Al ₂ O ₃ (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	53
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	53
4.7 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์	54
4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 mol% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	55
4.9 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 mol%.....	56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	56
4.11 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol%.....	57
4.12 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	58
4.13 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol%.....	59
4.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	62
4.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	62
4.16 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	63
4.17 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่น ๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น กับเวลาในการทำปฏิกิริยากอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	63
4.18 กราฟแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (โดเมทิลอีเทอร์)กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	64
ข.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	78
ข.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียออกไซด์ 3% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียออกไซด์ 5% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	84
ข.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	86



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
C	คอปเปอร์
Z	ซิงค์ออกไซด์
A	อะลูมิเนียมออกไซด์
A*	แกมมา-อะลูมินา
CO	วิธีการตกตะกอนร่วม
PM	วิธีการผสมทางกายภาพ
CZA (CO)	คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (วิธีการตกตะกอนร่วม)
CZA/A* (PM)	คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (วิธีการผสมทางกายภาพ)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

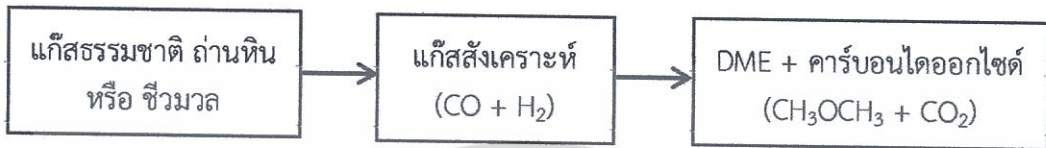
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากสถานการณ์ในปัจจุบันพลังงานเป็นสิ่งจำเป็นอย่างมาก ทั้งในด้านอุตสาหกรรม คมนาคมขนส่ง และในครัวเรือน ซึ่งพลังงานนั้นมาจากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์หรือเชื้อเพลิงฟอสซิลทำให้เชื้อเพลิงฟอสซิลที่เป็นแหล่งพลังงานหลักลดน้อยลงอย่างรวดเร็ว แม้ว่าจะมีการนำพลังงานจากแหล่งอื่นมาใช้ เช่น แก๊สธรรมชาติหรือถ่านหินแต่ก็ยังไม่อาจรองรับกับความต้องการ จึงมีการคิดค้นแหล่งพลังงานทดแทนจากแหล่งพลังงานอื่น ไม่ว่าจะเป็นพลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานขยะ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานถ่านหินสะอาด หรือเชื้อเพลิงทางเลือก ซึ่งเชื้อเพลิงทางเลือกนั้นเป็นพลังงานทดแทนที่ดีที่สุดในปัจจุบัน เนื่องจากช่วยลดปริมาณแก๊สเรือนกระจก แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ หรือ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน โดยพลังงานทดแทนที่มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบันนั่นก็คือ ไดมethylอีเทอร์ ซึ่งสามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้

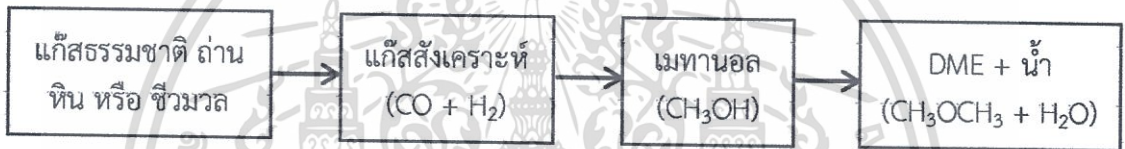
โดยไดมethylอีเทอร์หรือ ดีเอ็มอี (Dimethyl Ether, DME) มีสูตรเคมี คือ CH_3OCH_3 หรือ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ เป็นสารเคมีในกลุ่มอีเทอร์ สารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) แต่ไม่เป็นพิษ ไม่มีผลต่อการก่อมะเร็งและการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต ครึ่งชีวิตของการสลายตัวของ DME ในชั้นบรรยากาศเป็นเวลาสั้นมากเมื่อเทียบกับก๊าซเรือนกระจกตัวอื่น ๆ เช่น CO_2 หรือมีเทน ซึ่งไดมethylอีเทอร์มีจุดเดือดที่ -25.1 องศาเซลเซียส สามารถนำไปผลิตสารตั้งต้นหลากหลายประเภทและเป็นสารเคมีที่รู้จักกันดีในแง่ของการใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ หรือสารหล่อเย็นที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้เนื่องจากมีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55 - 60 มีความสามารถในการเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดสูงมาก เพราะเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดเขม่า (soot) หรือฝุ่นละออง (particulate matter หรือ PM) และไม่มีควันดำ (black smoke) รวมถึงปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ในปริมาณต่ำเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงปัจจุบันนอกจากนั้นยังมีสมบัติที่คล้ายกับแก๊สหุงต้ม (LPG) จึงสามารถนำมาใช้ทดแทนแก๊สหุงต้มได้ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า หรือ ในเซลล์เชื้อเพลิง

ไดมethylอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้ 2 วิธี คือการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ (Direct synthesis of DME) ดังรูปที่ 1.1 และการสังเคราะห์โดยอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Indirect synthesis of DME) หรือที่เรียกว่ากระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล ดังรูปที่ 1.2 แต่การผลิตไดมethylอีเทอร์ด้วย กระบวนการขจัดน้ำของเมทานอลนั้นจะใช้ค่าใช้จ่ายที่สูงเนื่องจากเมทานอล

นั้นเป็นสารที่มีราคาแพง ราคาของไดเมทิลอีเทอร์จึงขึ้นกับเมทานอลเป็นหลักจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งการผลิตดีเอ็มอีโดยการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นั้นเป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์มากกว่าการผลิตจากเมทานอล ดังนั้นในปัจจุบัน ไดเมทิลอีเทอร์จึงถูกผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สสังเคราะห์คือ แก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่สามารถผลิตด้วยกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ เช่น ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ หรือชีวมวล



รูปที่ 1.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)
[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]



รูปที่ 1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)
[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และเทคนิคการตกตะกอน (Co-precipitation) และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
2. เพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในอัตราส่วน 2:1 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เพื่อศึกษาผลกระทบของเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. เพื่อศึกษาการพื้สูงนเอกลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ด้วยวิธีทางกายภาพ

1.3.1.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ เป็น 6:3:1

1.3.1.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็น 2:1 ด้วยวิธี Physical mixing

1.3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

1.3.3 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังต่อไปนี้

1.3.3.1 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน ด้วยวิธี Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

1.3.3.2 วิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธี X-ray fluorescence (XRF)

1.3.3.3 วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึก ด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD)

1.3.3.4 วิเคราะห์สภาพผิวและสัณฐานวิทยา ด้วยวิธี Scanning Electron Microscope (SEM)

1.3.3.5 วิเคราะห์พื้นที่ผิว ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller surface area (BET)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

2. รู้และเข้าใจคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วม

3. สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์โดยไม่ก่อมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ รวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether : DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ หรือ CH_3OCH_3 และมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.1 เป็นสารออกซิเจนเนต ประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ทั้งนี้ คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์จะคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas, LPG) คือ มีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่ -25 องศาเซลเซียส จึงสามารถ ทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้เมื่อถูกอัดได้ความดันปกติ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ (DME)

เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกันกับโพรเพนและบิวเทน ดังแสดงในตาราง 2.1 อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ และยังไปกว่านั้นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูงถึง 55 - 60 ซึ่งสูงกว่าน้ำมันดีเซล โดยค่าซีเทนนี้เป็นตัวบ่งบอกถึงคุณภาพในการจุดระเบิดที่แสดงให้เห็นว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ อีกทั้งยังมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในปริมาณที่ต่ำกว่า เชื้อเพลิงทั่วไปและไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้ด้วย ดังนั้นไดเมทิลอีเทอร์จึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่น่าสนใจมาก แต่ถึงแม้ DME จะมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์และกายภาพที่ใกล้เคียงกับ LPG แต่ DME มีค่าความร้อนต่ำกว่า LPG โดยค่าความร้อนของ DME เท่ากับ 28.62 MJ/kg ส่วนค่าความร้อนของ LPG ประมาณ 47 MJ/kg และ จุดวาบไฟสูงกว่า ทำให้ช่วงการติดไฟกว้างกว่า LPG ซึ่งเป็นเหตุให้เสี่ยงต่อการติดไฟเมื่อรั่วไหล เพราะฉะนั้นจึงควรเก็บในที่ระบายอากาศได้ดี และ DME ไม่มีค่าออกเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังเป็นสารที่ไม่มีพิษ ไม่เป็นสารก่อมะเร็งและยังไม่ทำให้เกิดการกัดกร่อนด้วย และเวลาชั่วชีวิตในบรรยากาศชั้นโทรโพสเฟียร์มี 5.1 วัน และมีค่า GWP (Global warming potential) เท่ากับ 1.2 ในช่วงเวลา 20 ปี , 0.3 ในช่วงเวลา 100 ปี และ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น

สมบัติ	มีเทน	เมทานอล	โพรเพน	บิวเทน	DME	ดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH ₄	CH ₃ OH	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OCH ₃	-
จุดเดือด (°C)	-161.5	65	-4207	-0.6	-24.9	180-370
ความหนาแน่นในสถานะของเหลวที่ 293K	-	0.7918	0.49	0.5844	0.67	0.84
ความจำเพาะ (ในสถานะก๊าซเมื่อเทียบกับอากาศ)	0.55	-	1.53	201	1.6	-
ความดันไอ (bar) ที่ 293K	-	-	8.4	21	5.1	-
จุดติดไฟได้เอง (°C)	595	470	450	405	235	225
ค่าซีเทน	0	5	5	10	55-60	40-55
ค่าความร้อนสุทธิ (MJ/kg)	49.9	21.1	46.36	45.74	28.62	41.86

[สถาบันพลาสติก สนับสนุนโดยสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม, 2558]

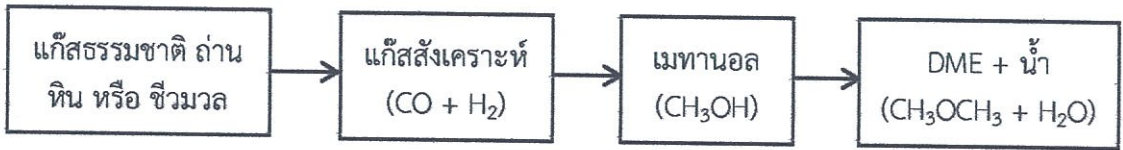
2.1.1 เทคโนโลยีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1.1.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)
[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

แต่เดิมแล้วไดเมทิลอีเทอร์ผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ 2 ขั้นตอน โดยเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol Synthesis หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลเป็น DME โดยกระบวนการ Methanol Dehydration ในอีกเครื่องปฏิกรณ์หนึ่ง แผนผังของกระบวนการนี้แสดงในรูปที่ 2.3 ปฏิกริยาการสังเคราะห์เมทานอลและการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชัน แสดงดังสมการ 2.1 , 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

CO hydrogenation (Methanol formation) :



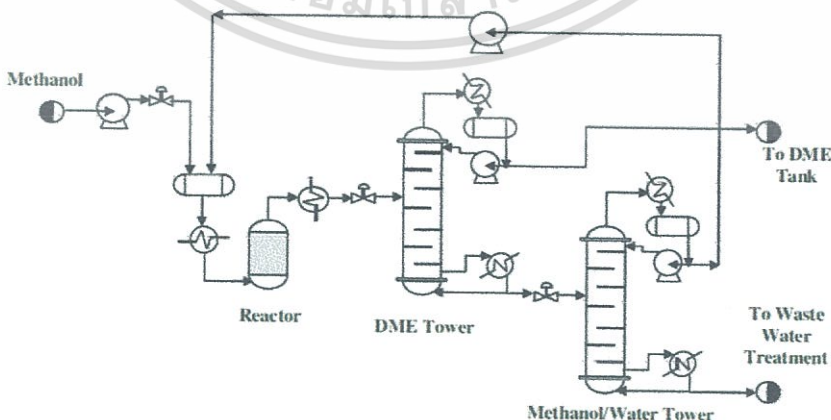
Methanol dehydration :



Water gas shift reaction (WGSR) :



ปฏิกริยาที่ 2.1 , 2.2 และ 2.3 สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะเดียวกัน จากสมการ (2.1) มีสารตั้งต้นคือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 โดยโมล (H_2/CO mole ratio = 2:1) เกิดปฏิกริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล 1 โมเลกุล จากนั้นเกิดปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ดังสมการ (2.2) และน้ำจากปฏิกริยาดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ (2.3) และแก๊สไฮโดรเจนนั้นจะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในสมการ (2.1)

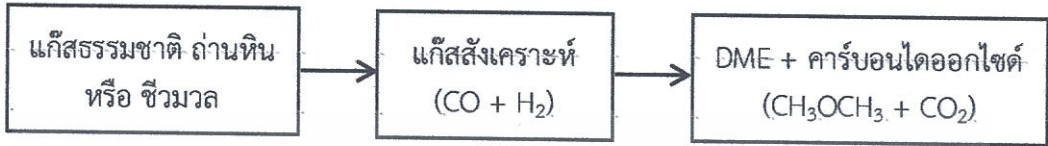


รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ [Z. Azizi และคณะ, 2014] อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลทำให้สามารถลดต้นทุน การผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถทำปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง โดยจะทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอลและดึงน้ำออกจากเมทานอล ภายในขั้นตอนเดียว



รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการ 2.4



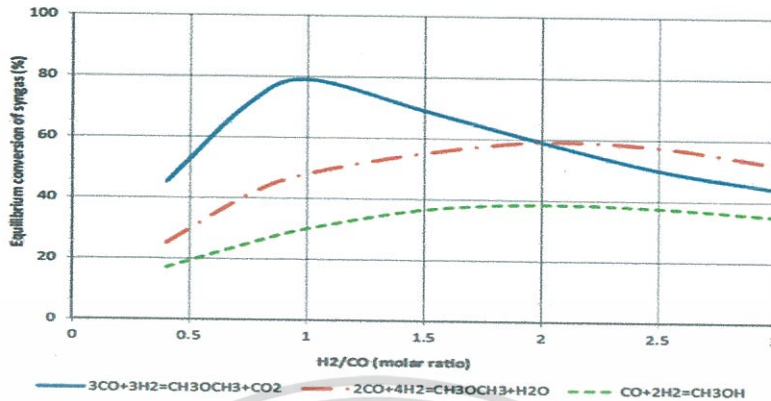
ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.5



สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ (2.5) สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูง คือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ (2.4) สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูง คือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย

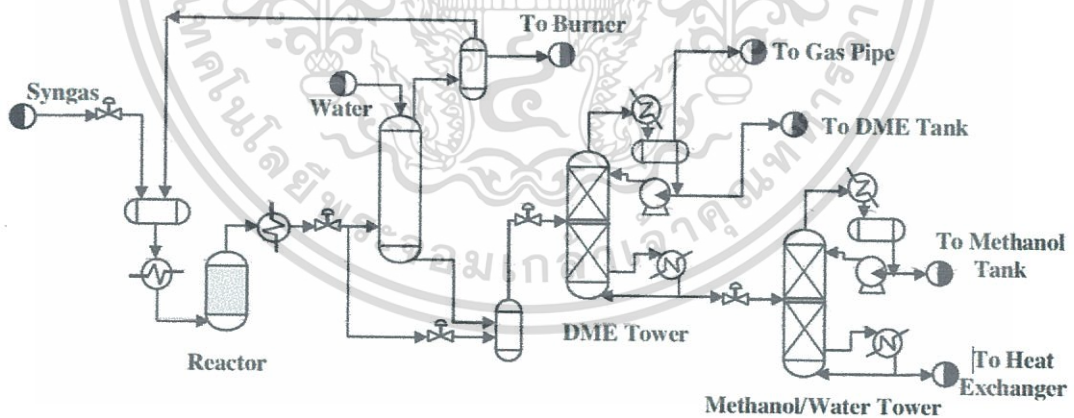
รูปที่ 2.5 แสดงค่าการเปลี่ยนที่สมดุล (Equilibrium conversion) ของแก๊สสังเคราะห์ (CO conversion รวมกับ H_2 conversion) ที่เกิดขึ้นกับอัตราส่วนของ $\text{H}_2 : \text{CO}$ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้งสองแบบคือปฏิกิริยา 2.4, 2.5 และปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ดังปฏิกิริยาที่ 2.1 พบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุด คือที่อัตราส่วน $\text{H}_2 : \text{CO}$ มีค่าสอดคล้องกับ stoichiometric ของสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้น ๆ โดยปฏิกิริยาที่ 2.4 อัตราส่วนของ $\text{H}_2 : \text{CO}$ ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลมากที่สุดที่ $\text{H}_2 : \text{CO}$ เท่ากับ 1 ปฏิกิริยาที่ 2.5 และ 2.1 อัตราส่วนของ $\text{H}_2 : \text{CO}$ เท่ากับ 2 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่มากที่สุด และจะเห็นว่าที่อัตราส่วน $\text{H}_2 : \text{CO}$ เท่ากับ 1 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุดมากกว่าที่ $\text{H}_2 : \text{CO}$ เท่ากับ 2

ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ $H_2 : CO$ ป้อนเข้าเท่ากับ 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูง



รูปที่ 2.5 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi, และคณะ, 2014]

กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน ชีวมวล หรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้ายดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

[Z. Azizi และคณะ, 2014]

2.1.1.2 แหล่งผลิตไดเมทิลอีเทอร์

ปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้ผลิตไดเมทิลอีเทอร์รายใหญ่ ได้แก่ จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล นอกจากนี้ อีกหลายประเทศก็กำลังอยู่ระหว่างการสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ อาทิ อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดีย และอิหร่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.3 ราคาไดเมทิลอีเทอร์

การกำหนดราคาของไดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากเมทานอลจะขึ้นอยู่กับราคาของเมทานอลและแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว เนื่องจากค่าความร้อนของไดเมทิลอีเทอร์จะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 62 ของค่าความร้อนของแก๊ส LPG ดังนั้น ราคาขายไดเมทิลอีเทอร์ จึงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 75 - 90 ของราคาแก๊ส LPG

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

หลายงานวิจัยทำการค้นหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ซึ่งทำให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง (DME selectivity) และการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและ coke ต่ำ

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

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้ การใช้ bi-functional catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 เคลวิน และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ ได้แก่ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ Cr₂O₃ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่ γ -Al₂O₃, Alumina-silica, TiO₂-ZrO₂, clay, ion-exchange resin, Boehmite (ALOOH) และซีโอไลต์ต่างๆ เช่น HZSM-5, HY, mordenite, SAPO, MCM, ferrierite, chabazite และ H-beta

2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

2.1.2.1.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวจะทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้น และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งความว่องไวของโลหะนั้น จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะนั้น ๆ หากมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นจะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โลหะว่องไวที่นิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu) เนื่องจากสามารถเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะได้ง่าย

2.1.2.1.2 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะว่องไวมากระจายอยู่บนพื้นผิว ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่ตัวรองรับจะเป็นสารที่มีรูพรุน (Porous) สูง และพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน ส่วนที่อยู่ภายนอกของตัวรองรับจะมีพื้นที่ผิวอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะแทรกตัวอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น โดยอาจอยู่ในรูปเม็ด (Pellet) หรือ ผง (Powder) ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลเช่น ZnO, ZrO₂, SiO₂, MgO, Al₂O₃, Zeolite เป็นต้น โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. ต้องมีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการดูดขีด หรือการบีบอัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่าง ๆ ได้ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นรูพรุน แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน การมีความเป็นรูพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่เหมาะสม การมีพื้นที่ผิวสูง (การมีรูพรุนขนาดเล็ก) แต่ถ้ามีรูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากมีการนำไปประยุกต์ใช้ก็จะเป็นกระบวนการที่ช่วยลดต้นทุนการผลิตได้

2.1.2.1.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่สารที่ใส่ลงไปจะมีปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของโลหะว่องไว หรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพ (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้น ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (acidity) ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำ เมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูง จะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง หรือกรดที่แรง ก็อาจทำให้เกิด coke ได้เช่นเดียวกัน ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง อาจเป็นกรดชนิดบรอนสเตส (Bronsted acid) หรือลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base

แกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยาและความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง นอกจากนี้ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีความว่องไว แต่สามารถดูดซับน้ำได้ดี เป็นสารที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ด้วยเหตุนี้เอง เมื่อมีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว เนื่องจาก $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ไม่เหมาะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งมีน้ำเกิดขึ้นประมาณ 20 - 30%

2.1.2.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Deactivation)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) หรือสูญเสียความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากสาเหตุต่อไปนี้

1. การเกิดภาวะเป็นพิษบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning)

เกิดจากการปนเปื้อนในสารที่ใช้ทำปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากสารเจือปนถูกดูดซับบนพื้นผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ถ้าการดูดซับที่เกิดขึ้นไม่แข็งแรงตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดการคายซับ ทำให้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปได้ ถ้าการดูดซับเกิดขึ้นแบบแข็งแรง ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดการเสื่อมสภาพแบบถาวร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในเชิงวิชาการเท่านั้นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การเกาะตัวของเขม่าบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Fouling)

เป็นปรากฏการณ์ทางกายภาพ สาเหตุเกิดจากฝุ่นผงหรือสารประกอบของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามาเกาะ หรือไปอุดตันที่บริเวณรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวและความจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

3. การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering)

เกิดจากการใช้อุณหภูมิสูงในขณะที่ทำปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงทำให้โลหะนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active site) ลดลง หรืออาจเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

4. การเกิดสารประกอบของโลหะที่ระเหยได้ (Volatile metal)

เป็นการเกิดสูญเสียโลหะที่ว่องไว (Active species) โดยสามารถเกิดได้จากการรวมตัวระหว่างโลหะกับคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น $\text{Ni}(\text{CO})_4$ และ $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2.1.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิดหรือมากกว่า เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับซิงค์ออกไซด์ จะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือซิงค์ก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation Agent) เช่น โลหะอัลคาไลน์คาร์บอเนต จากนั้นได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst Precursor) และให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่ต้องการ เช่น ซิงค์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

2. การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

เป็นการเตรียมสารละลายผสมของโลหะไนเตรต เช่น คอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต อะลูมิเนียมไนเตรต และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต จะถูกหยดลงพร้อมกันในบีกเกอร์ที่บรรจุผงแกมมาอะลูมินา และน้ำปราศจากไอออน โดยใช้สภาวะอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด (pH) ที่เหมาะสม

3. การผสมทางกายภาพ (Physical Mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใด ๆ

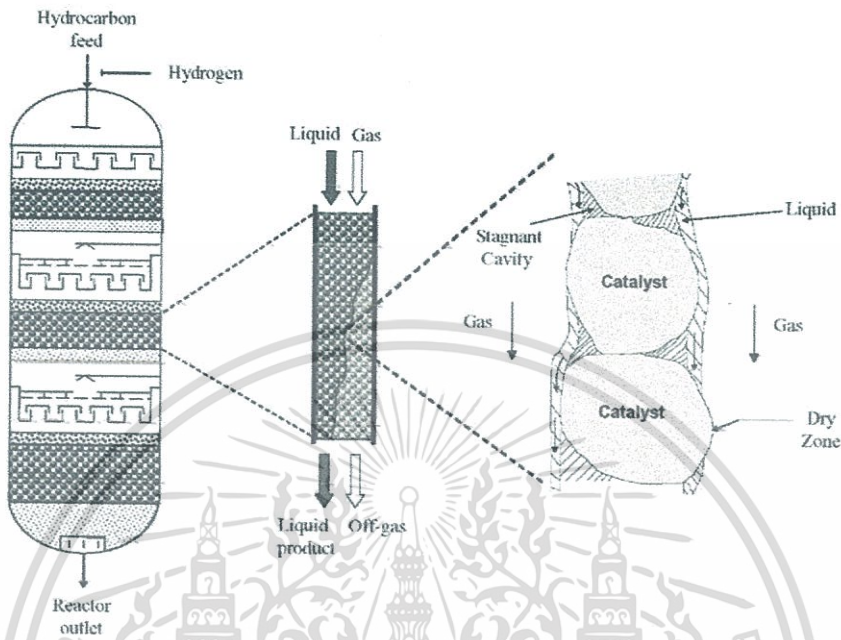
2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

2.1.3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้งานง่ายและราคาถูก จึงเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการหรือในระดับนำร่อง โดยในระบบดังกล่าวมีข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสจะถูกจำกัดโดย gas – solid contractor นอกจากนี้การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งเป็นทางเลือกที่น่าสนใจที่ทำให้อุณหภูมิตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ตั้งแต่ทางเข้าจนถึงทางออกมีความเหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกออกแบบอย่างง่าย โดยให้มีการบรรจุสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้นสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดการเคลื่อนที่ขณะที่มีการให้ความร้อน จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ผลิตภัณฑ์จึงไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยลักษณะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกพันหาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง เมื่อเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วจึงทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจึงใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อทำปฏิกิริยาอื่น ๆ ต่อไป เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.7

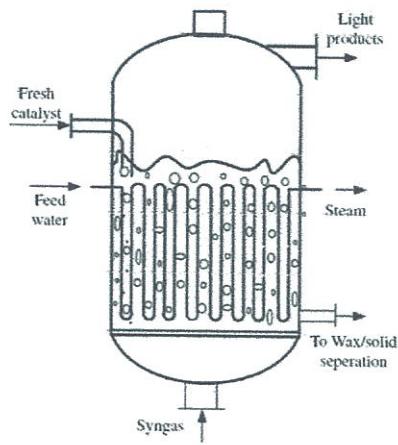


รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

[Description of Reactors (Petroleum refining), 2015]

2.1.3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Slurry phase reactor)

นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว เครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์โพลีเมอร์แบบทางตรงคือ Slurry phase reactor ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Three-phase slurry reactor) นี้ แก๊สสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกตัวกลายเป็นฟองในตัวทำละลายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ใช้การลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนได้ดี สามารถสังเคราะห์โพลีเมอร์ได้ในปริมาณมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.8

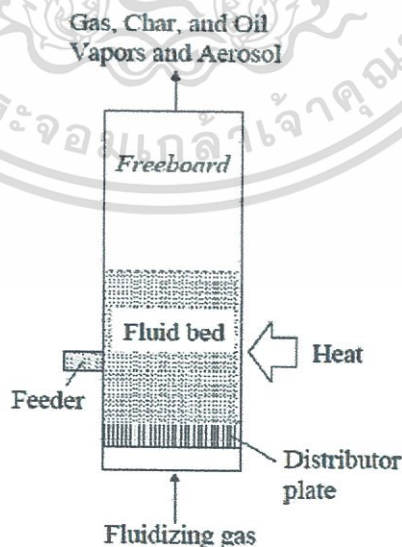


รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย
[Reviews in Chemical Engineering, 2015]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จาก Slurry phase reactor นั้น มีข้อจำกัดคือ การถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามการควบคุมอุณหภูมิของ Slurry phase reactor สามารถทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เนื่องจากความจุความร้อนของตัวทำละลายสูงกว่า

2.1.3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์นี้เริ่มจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยเครื่องปฏิกรณ์นี้สามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ดี สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ปริมาณมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ด้วยเหตุนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการชนกับผนังของเครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์เบด (Fluidized-bed reactor)

[Types of gasifiers, 2015]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์	ลักษณะเฉพาะ/การใช้	ประโยชน์ต่อโรงงาน DME	ข้อควรระวัง
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง(Fixed-bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้งานง่ายและราคาถูก - เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในเฟสของแก๊ส - สำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่มีความร้อนต่ำ - มีการเปลี่ยนแปลงที่สูงโดยลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ 		<ul style="list-style-type: none"> - การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา - มีการหมุนเวียนแก๊สสังเคราะห์สูง - การลงทุนสูง - มีความดันตกคร่อมสูง
เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor)	เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในเฟสของแก๊ส	จัดการกับการถ่ายเทความร้อนได้ดี	<ul style="list-style-type: none"> - อุปกรณ์มีความซับซ้อน - มีการสูญเสียอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา
เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดิซเบด (Fluidized-bed reactor)	เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในเฟสของแก๊ส	<ul style="list-style-type: none"> - ความต้านทานการถ่ายโอนมวลระหว่างแก๊ส-ของแข็งต่ำ - ควบคุมอุณหภูมิได้ดี - การเปลี่ยนแปลงสูงและไม่จำเป็นต้องหมุนเวียน - ความดันในการดำเนินการปานกลาง 	<ul style="list-style-type: none"> - มีการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับผนังของเครื่องปฏิกรณ์ - มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์ด้านต่าง ๆ

2.1.4.1 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [ความรู้เกี่ยวกับโดเมทิลอีเทอร์, 2554]

การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.1.4.1.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อน

เป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาข้างต้นว่า โดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊ส LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊ส LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และ อุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือเก็บรักษา คือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.1.4.1.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

1. เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากโดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูง ดังนั้นจึงสามารถนำโดเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีสูงสุดที่ไม่จะทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไป คืออยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

2. เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊ส LPG ผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของดีเอ็มอีคือ ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ข้อจำกัดของการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ โดเมทิลอีเทอร์มีค่าออกเทนที่ต่ำ ดังนั้นหากผสมในอัตราส่วนที่สูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์ขัดข้องได้

3. เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน อิซูซุ ฮีโน่ มิทซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.1.4.2 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์ด้านอุตสาหกรรม [สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2554]

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นสารทำความเย็น (Refrigerant) สำหรับระบบปรับอากาศ หรือ ตู้เย็น และใช้เป็นสารเพิ่มแรงดัน (Propellant) สำหรับบรรจุในกระป๋องสเปรย์หรือสีพ่น ทดแทนสาร CFC (Chlorofluorocarbons)

2.1.4.3 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์ด้านการแพทย์ [สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2554]

การนำสารผสมระหว่างโดเมทิลอีเทอร์และโพรเพน (Propane) สามารถนำมาใช้กำจัดหูดได้ โดยใช้ในปริมาณน้อยๆ แต่มเพื่อทำลายเซลล์หูด (Wart) แม้จะถูกจัดเป็นสารพิษ (Hazardous substance) แต่โดเมทิลอีเทอร์ไม่ใช่สารก่อมะเร็ง และไม่ทำให้เกิดความผิดปกติของระบบสืบพันธุ์ หรือ ความผิดปกติของทารกในครรภ์ของผู้ที่สัมผัสโดเมทิลอีเทอร์ หากสูดดมในปริมาณไม่มาก จะทำให้เยื่อตา จมูก และคอ เกิดการระคายเคือง หากสูดดมในปริมาณมากอาจทำให้เกิดอาการเวียนศีรษะ หรือหมดสติ หากสัมผัสกับผิวหนังโดยตรงจะทำลายเซลล์หรือเนื้อเยื่อคล้ายอาการหิมะกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5 อนาคตของไดเมทิลอีเทอร์ในด้านเชื้อเพลิง [เทคโนโลยี GTL, 2551]

จากการที่ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาทดแทนแก๊สหุงต้มและน้ำมันดีเซลได้ เมื่อเปรียบเทียบในด้านเศรษฐศาสตร์ พบว่าไดเมทิลอีเทอร์ยังคงมีต้นทุนที่สูงกว่าแก๊สหุงต้มและน้ำมันดีเซล เนื่องจากความซับซ้อนในการผลิตและต้นทุนของแก๊สสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาราคาของน้ำมันดิบที่สูงขึ้น ประกอบกับหากเราพิจารณาในเชิงคุณภาพชีวิต สิ่งแวดล้อม และภาวะโลกร้อนนั้นจะพบว่าโอกาสสำหรับไดเมทิลอีเทอร์นั้นอยู่ไม่ไกลนัก ซึ่งขณะนี้หลายประเทศกำลังให้ความสนใจอย่างมาก เช่น ญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา จีน เป็นต้น โดยประเทศต่างๆ เหล่านี้กำลังพัฒนากระบวนการผลิตและจัดสร้างโรงงานขนาดใหญ่ เพื่อลดต้นทุนการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ และนำมาใช้ทดแทนแก๊สหุงต้มในบริเวณที่ขาดแคลน ในประเทศไทยไดเมทิลอีเทอร์ยังไม่เป็นที่รู้จักแพร่หลายมีเพียงนักวิจัยบางกลุ่มในสถาบันอุดมศึกษา และหน่วยงานวิจัยของรัฐเท่านั้นที่ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ และการทดสอบการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ดีเซล ยังไม่มีภาคเอกชนให้ความสนใจเท่าใดนัก

2.2 ทองแดง

2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทองแดง

โลหะทองแดงนับเป็นโลหะที่มนุษย์รู้จักและนำมาใช้งานเป็นเวลานานมากที่สุดประเภทหนึ่ง ทองแดงมีสัญลักษณ์ทางเคมี คือ Cu ซึ่งมาจากภาษาลาตินว่า Cuprum ที่หมายถึงชื่อเกาะไซปรัส (Cyprus) ประโยชน์ของทองแดง ที่เราค้นเคยกันดีที่สุดในสมัยนี้ก็คือ การนำมาใช้ทำลวดส่งกระแสไฟฟ้า และอุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดต่างๆ เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่นำไฟฟ้าได้ดีเป็นอันดับสองรองจากเงิน นอกจากนั้น ทองแดงยังเป็นส่วนผสมสำคัญ ของโลหะผสมหลายชนิด เช่น ทองเหลือง (ทองแดงผสมกับสังกะสี) สำริด (ทองแดงผสมกับดีบุก) โมเนล (ทองแดง นิกเกิล เหล็ก และแมงกานีส) จุดเด่นอีกอย่างของทองแดงก็คือ ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีมาก แม้ในสภาวะกัดกร่อนอย่างรุนแรง เช่น ในน้ำทะเล



รูปที่ 2.10 ทองแดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 สมบัติทางกายภาพของทองแดง [Cu MSDS, 2013]

ชื่อทั่วไป	Copper (Cu)
มวลโมเลกุล	63.546 กรัมต่อโมล
สถานะ	โลหะแข็ง สีแดงส้ม
ความหนาแน่น	8.96 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1,084.62 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	2,562 องศาเซลเซียส

2.3 คอปเปอร์ออกไซด์

2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์ [งามนิศย์ วงษ์เจริญ, 2558]

สารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ สูตรโครงสร้างคือ CuO มีสีดำ พบได้ในธรรมชาติ โครงสร้างผลึกเป็นแบบโมนอคลินิก (Monoclinic) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) สามารถสังเคราะห์ให้เป็นวัสดุนาโนได้



รูปที่ 2.11 คอปเปอร์ออกไซด์

[Copper Oxide powder, 2016]

2.3.2 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์ [CuO MSDS, 2013]

ชื่อทั่วไป	Copper Oxide, Cupric Oxide
มวลโมเลกุล	79.55 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผงผลึก ของแข็ง สีดำ
ความหนาแน่น	6.315 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1,326 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	2,000 องศาเซลเซียส

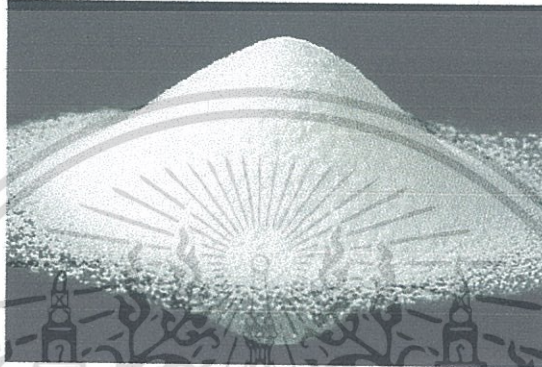
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 ซิงค์ออกไซด์

2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) เป็นสารประกอบที่มีสูตรเคมี ZnO มีลักษณะเป็นผงที่ไม่ละลายในน้ำและใช้ผสมในผลิตภัณฑ์หลายชนิดเช่น ยาง พลาสติก เซรามิก แก้ว น้ำมันเครื่อง สีทา สารยึดเกาะ อาหาร แบตเตอรี่ และอื่น ๆ ในธรรมชาติพบในรูปซินไซต์ แต่ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์

ซิงค์ออกไซด์หรือที่รู้จักกันในชื่อ คาลาไมล์ (Calamine) ลักษณะเป็นผงสีขาว สามารถละลายได้ดีทั้งในสารละลายกรดและเบส



รูปที่ 2.12 ซิงค์ออกไซด์

2.4.2 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์ [ZnO MSDS, 2013]

ชื่อทั่วไป	Zinc Oxide
มวลโมเลกุล	81.38 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผง ของแข็ง สีขาว
ความหนาแน่น	5.606 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1,975 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	1,975 องศาเซลเซียส

2.5 อะลูมิเนียมออกไซด์

2.5.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมิเนียมออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นส่วนประกอบหลักของแร่บอกไซต์ (bauxite) หรือแร่อะลูมิเนียม ในอุตสาหกรรมบอกไซต์ถูกทำให้บริสุทธิ์เป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ โดย กระบวนการไบเออร์ (Bayer process) และเปลี่ยนเป็นโลหะอะลูมิเนียมโดย กระบวนการฮอลล์-ฮีรูลต์ (Hall-Heroult process) อีกทั้งอะลูมินายังสามารถทนความร้อนและการกัดกร่อนจากสารเคมีชนิดต่างๆ ได้ดีอย่างยิ่ง และมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีอีกด้วย อะลูมินาในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุ ที่พบในรูปของ corundum (Al_2O_3) diaspore ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) gibbsite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) และ bauxite ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$)



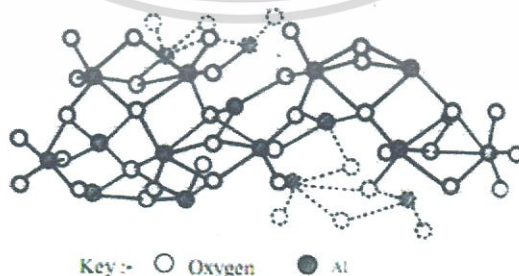
รูปที่ 2.13 อะลูมิเนียมออกไซด์

2.5.2 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์ [Al₂O₃ MSDS, 2010]

ชื่อทั่วไป	Alumina, Aluminium Oxide
มวลโมเลกุล	101.96 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผง ของแข็ง สีขาว ไม่ละลายน้ำ
ความหนาแน่น	3.95–4.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	2,072 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	2,977 องศาเซลเซียส

2.5.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับแกมมา-อะลูมินา

อะลูมินาจะพบในรูปแอลฟา (α) แกมมา (γ) และเบต้า (β) โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของแอลฟา-อะลูมินา และ แกมมา-อะลูมินา โดยที่อุณหภูมิที่ไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูปของแกมมา หากนำไปเผาให้มีอุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ แอลฟา แต่เบต้า-อะลูมินาจะอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียมคือ sodium aluminate (Na₂O · 11Al₂O₃) แกมมา-อะลูมินาไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในกรดแก่ เป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูงจึงทำให้พื้นที่ผิวภายในมากถึงหลายร้อยตารางเมตรต่อกรัม (Octahedral) [หนานจิงยอมคริสตัลวัสดุเทคโนโลยี, 2016] ดังแสดงรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 โครงสร้างอะลูมินา

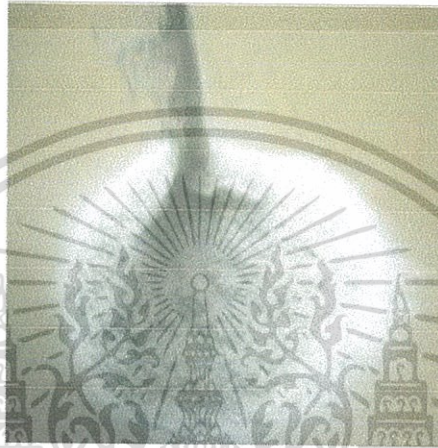
[การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของอะลูมินาด้วยอนุภาคนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์, 2554]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 เซอร์โคเนีย

2.6.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ เรียกโดยทั่วไปว่า เซอร์โคเนีย เป็นผลึกสีขาว ไม่ละลายน้ำแต่ละลายในกรดไฮโดรฟลูออริกและละลายในกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก กรดเกลือร้อน พบในสินแร่ธรรมชาติ baddeleyite มีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก เมื่อเจือปนสารบางตัวจะให้โครงสร้างที่คงตัวสามารถนำไปสังเคราะห์ให้สีต่าง ๆ ใช้ในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับเพชรพลอย เซอร์โคเนียที่เสถียรใช้เป็นตัวตรวจจับออกซิเจน ส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.15 เซอร์โคเนีย

2.6.2 สมบัติทางกายภาพของเซอร์โคเนีย

ชื่อทั่วไป	Zirconium dioxide (ZrO_2)
มวลโมเลกุล	123.218 กรัมต่อโมล
สถานะ	ผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ
ความหนาแน่น	4.00 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	2,715 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	4,300 องศาเซลเซียส

2.7 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

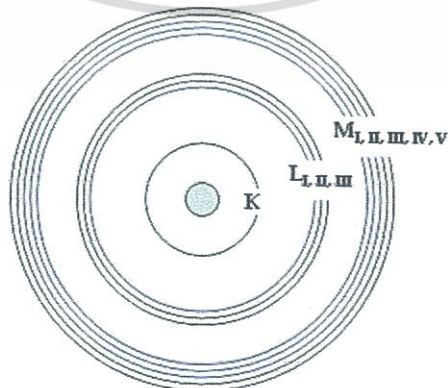
2.7.1 เทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุ (X-ray Fluorescence)



รูปที่ 2.16 เครื่อง X-ray Fluorescence

เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X ray) ของแต่ละธาตุ

อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมา ได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ นอกจากอิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ LI, LII, LIII และ MI, MII, MIII, MIV, MV ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน



รูปที่ 2.17 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น

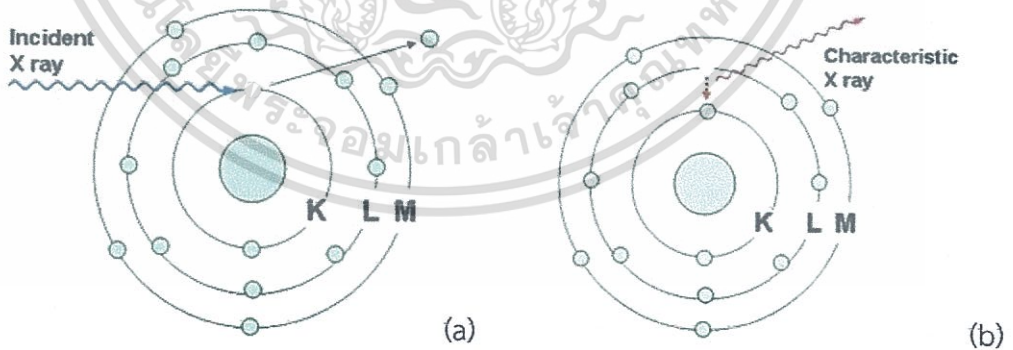
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่ให้ผู้ใดเห็นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจร มีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียส จะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น

ธาตุ	Z	KI	LI	LII	LIII	MI	MII	MIII
C	6	284.2
Al	13	1559.6	117.8	72.95	72.55
Si	14	1839	149.7	99.82	99.42
K	19	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3
Ca	20	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1
Zn	30	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6

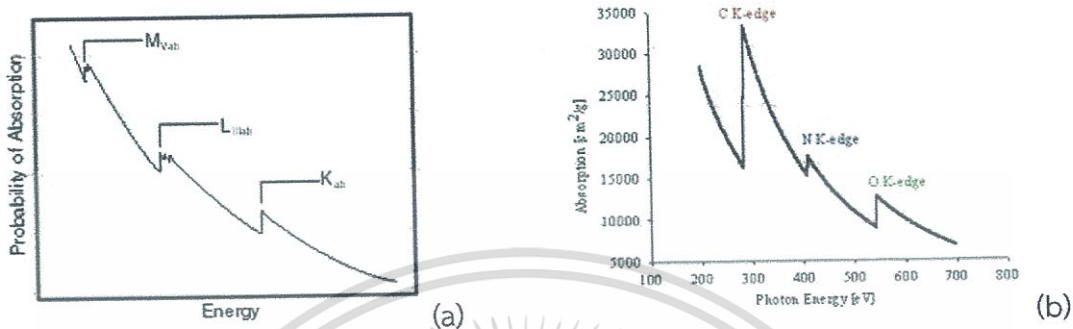
เมื่อยิงรังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ



รูปที่ 2.18 (a) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร
(b) อิเล็กตรอนในชั้น M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

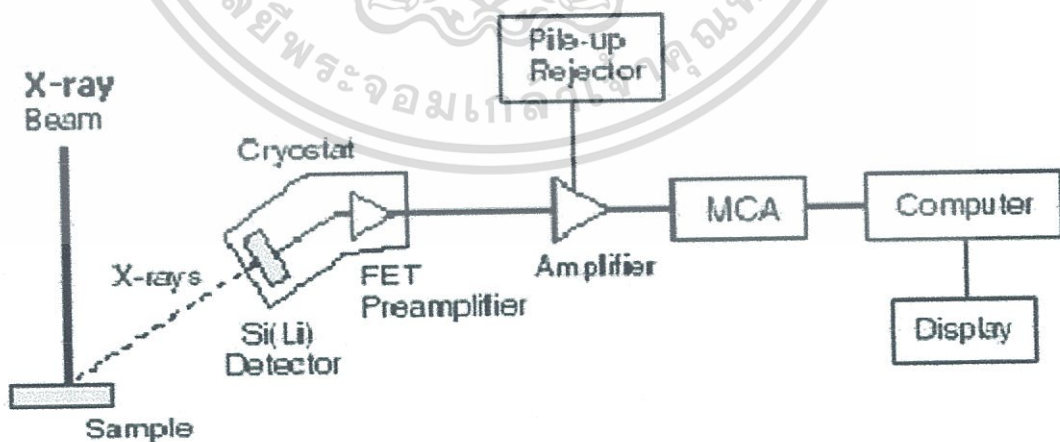
รังสีที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอม จะต้องมียุทธศาสตร์สูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน หรือ แอ็บซอร์บชันเอจ (absorption edge) โดยจะมีสัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อมีพลังงานใกล้เคียงกับ absorption edge และจะมีค่าลดลงเมื่อรังสีที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงขึ้น โดยมีค่าแตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละชั้นและแตกต่างกันในแต่ละธาตุ ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 (a) แอ็บซอร์บชันเอจของอิเล็กตรอนในชั้น K, L, M
(b) แอ็บซอร์บชันเอจของคาร์บอน ไนโตรเจนและออกซิเจน

2.7.1.1 หลักการทำงานเบื้องต้น

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดรังสีเอกซ์โดยทั่วไป ประกอบด้วยตัววัดรังสี (detector) ส่วนสร้างสัญญาณ (preamplifier) ส่วนขยายสัญญาณ (amplifier) ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (multichannel analyzer) หรือ MCA ประกอบกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมประมวลผลและแสดงผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีเอกซ์พลังงานสูงจากต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปหรือหลอดรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบ ตัวอย่าง จะทำให้ธาตุที่อยู่ภายในตัวอย่างปลดปล่อยรังสีเอกซ์จำเพาะของแต่ละธาตุออกมา ซึ่งแสดงผลการวัดเป็นแถบพลังงาน หรือสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ ตำแหน่งที่แสดงผลการวัดรังสีเอกซ์ของแต่ละธาตุ เรียกว่า โฟโตพีค (photopeak) ซึ่งมีพื้นที่ของพีค (peak area) เป็นค่านับวัด (count) ของรังสีเอกซ์ ที่มีค่าแปรผันตามปริมาณธาตุในตัวอย่าง

2.7.1.2 ข้อดีข้อเสียของเครื่อง XRF

ข้อดีของเครื่อง XRF เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่นๆ ก็คือ เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลาย ตัวอย่าง (ยกเว้นกรณีที่ต้องบดตัวอย่างเพื่อขึ้นรูปเป็นเม็ด) และให้ผลการทดสอบที่รวดเร็ว และไม่จำเป็นต้องใช้ Standard ในการทดสอบ

ข้อเสียของ XRF แบบ EDXRF ก็คือความสามารถในการวิเคราะห์ ตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยๆ จะทำได้ยาก โดยเฉพาะธาตุในกลุ่ม Light Element หากมีปริมาณน้อยๆ ผลที่ได้จะไม่ดีเท่าที่ควร อีกทั้ง หากตัวอย่างนั้น ไม่สามารถขึ้นรูปให้เป็นของแข็ง เพื่อทดสอบในสภาพ Low pressure ก็จะทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีของอากาศ ภายในห้องใส่ตัวอย่าง ซึ่งมีผลให้ Intensity ของ X-ray ที่ได้ลดลง

2.7.2 เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เป็นเครื่องมือที่พัฒนามาจากเครื่อง IR spectrometer ที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Infrared Radiation) ซึ่งการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุล

รังสีอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (Wave Number) ประมาณ $12,800-10\text{ cm}^{-1}$ หรือความยาวคลื่นจาก $0.78-1,000\text{ }\mu\text{m}$ โดยรังสีอินฟราเรด แบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

1. รังสีช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near IR Region) มีช่วงเลขคลื่น $12,800-4,000\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (Absorption Band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์หาปริมาณของกลุ่มหมู่ฟังก์ชัน และศึกษาโครงสร้างโมเลกุล

2. รังสีช่วงอินฟราเรดกลาง (Middle IR region) มีช่วงเลขคลื่น $4,000-200\text{ cm}^{-1}$ โดยช่วงนี้แบ่งออกเป็น Group Frequency Region และ Finger Print Region โดยที่ Group Frequency Region มีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง $4,000-1,300\text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากหมู่ฟังก์ชัน แต่ไม่ทำให้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ส่วน Finger print region จะมีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง $1,300-200\text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมที่ได้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

3. รังสีช่วงอินฟราเรดไกล (Far IR region) มีช่วงเลขคลื่น $200-10\text{ cm}^{-1}$ ช่วงนี้มักไม่ค่อยใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมมักเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล

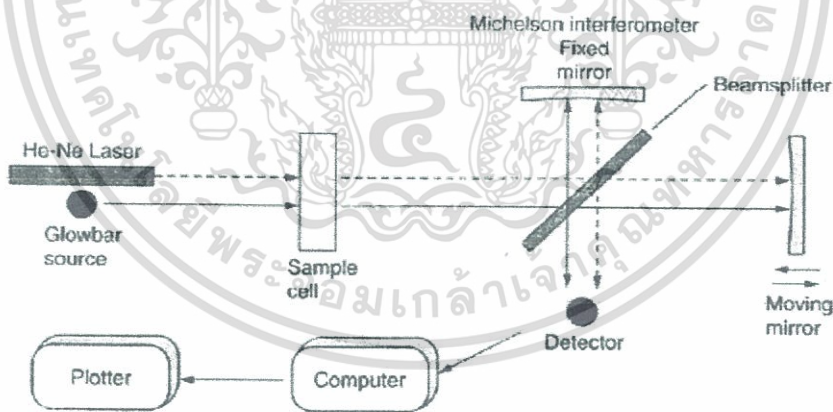
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.2.1 หลักการทำงานเบื้องต้น

รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิด (IR source) จะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ประกอบไปด้วย ตัวแยกลำรังสี (Beam Splitter) กระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ (Moving mirror) และกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ (Fixed Mirror) โดยกระจกทั้งสองตั้งฉากกัน ที่ตัวแยกลำรังสีแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ จากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมา รวมกันที่ตัวแยกลำรังสีทำให้เกิดการแทรกสอดขึ้น ลำรังสีจะผ่านไปยังตัวอย่างและในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจจับ



รูปที่ 2.21 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR [Labcompare, 2017]



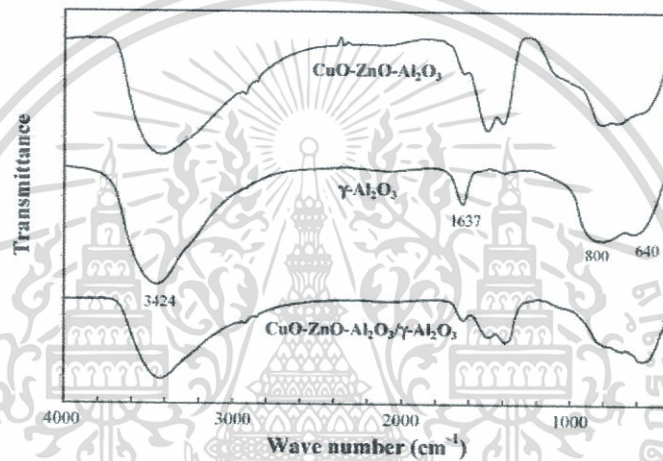
รูปที่ 2.22 ระบบ Michelson Interferometer ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์

ช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นรังสีช่วงอินฟราเรดกลาง คือ $4,000-400\text{ cm}^{-1}$ กระบวนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะและสภาวะที่เหมาะสม ดังนั้นเมื่อใช้รังสีผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้ เรียกสารนั้นว่า IR Active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ แสดงว่าสารนั้นเป็น IR Inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ซ้ำมาก จะได้ IR Absorption Peak สูง หากมีการเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้ IR Absorption Peak ต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ผ่านการขออนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.2.2 ข้อดีของ FT-IR

- ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง
- มีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal-to-noise ratio: s/n) ต่ำ อัตรา s/n จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด
- ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม s/n ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน มีการใช้ circular optical aperture แทนที่ entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75-100 เท่า
- มีกำลังแสงสูง เหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง
- นอกจากนี้ FT-IR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสเปกตรัมที่มีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกทำงานที่ง่าย



รูปที่ 2.23 ตัวอย่างผล FT-IR ของ CuO-ZnO-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ และ CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃
[Javier Erena. และคณะ, 2008]

2.7.3 เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)



รูปที่ 2.24 เครื่อง X-ray Diffractometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหา ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) อย่างคร่าว ๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture Analysis) ได้อีกด้วย

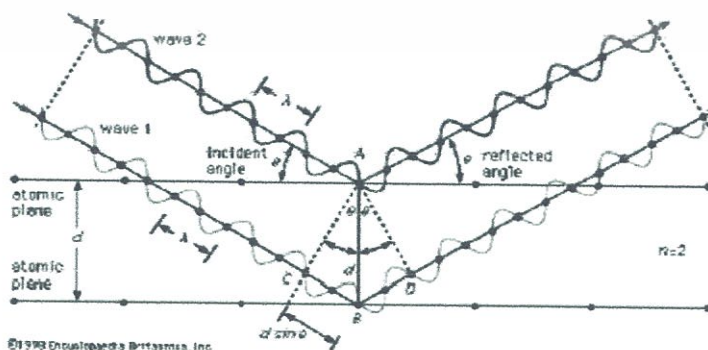
รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืนการกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่าง ๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมทำให้เกิดพฤติกรรมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น

2.7.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. Powder X-ray Diffraction ใช้สำหรับวัดตัวอย่างที่เป็นผง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอ็กซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิถุภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึก หรือ ออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิถุภาคของวัสดุได้

2. Single Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography ใช้สำหรับวัดตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว ซึ่งสามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้นขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้อันตรกิริยารังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในรูปที่ 2.25



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่โดย **รูปที่ 2.25** การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสีขึ้นด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.3.2 หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

1. การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำ มุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์

2. การเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่าง ๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับ จะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาว คลื่นของรังสีเอ็กซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg' law) ดังสมการ

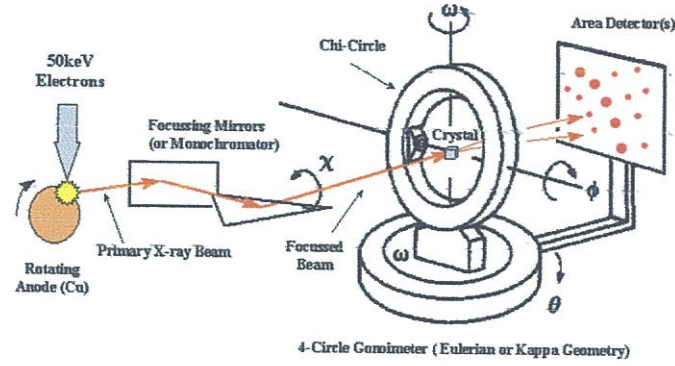
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.6)$$

โดย n คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
 θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

2.7.3.3 หลักการทำงานของเครื่อง

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ได้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอนโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอนโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อน จะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณร้อยละ 1 ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น $K\alpha$ และ $K\beta$ จากนั้นจึงใช้แผ่นกรอง แสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาพีคของ $K\beta$ ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัด (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่าง ๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) แสดงดังรูปที่ 2.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

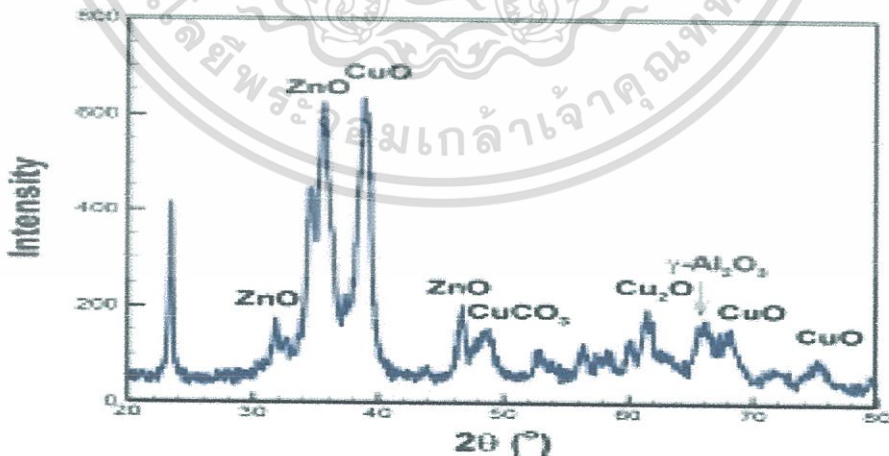


รูปที่ 2.26 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง X-ray Diffractometer

2.7.3.4 ประโยชน์ของการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ปัจจุบันมีการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการศึกษาวัสดุกันอย่างกว้างขวางเพื่อวัตถุประสงค์หลาย ๆ ประการแตกต่างกัน เช่น

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพหาองค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณหาสัดส่วนโดยน้ำหนักขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์หาค่าคงที่แลตทิซและชนิดของแลตทิซของสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์ตำแหน่งของอะตอมในเซลล์หน่วยโดยละเอียด
- การวัดความเค้นสารตัวอย่าง เช่น ฟิล์มบาง
- การหาขนาดของเม็ดผลึกผง ฯลฯ



รูปที่ 2.27 ตัวอย่างผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃

[Huang. และคณะ, 2015]

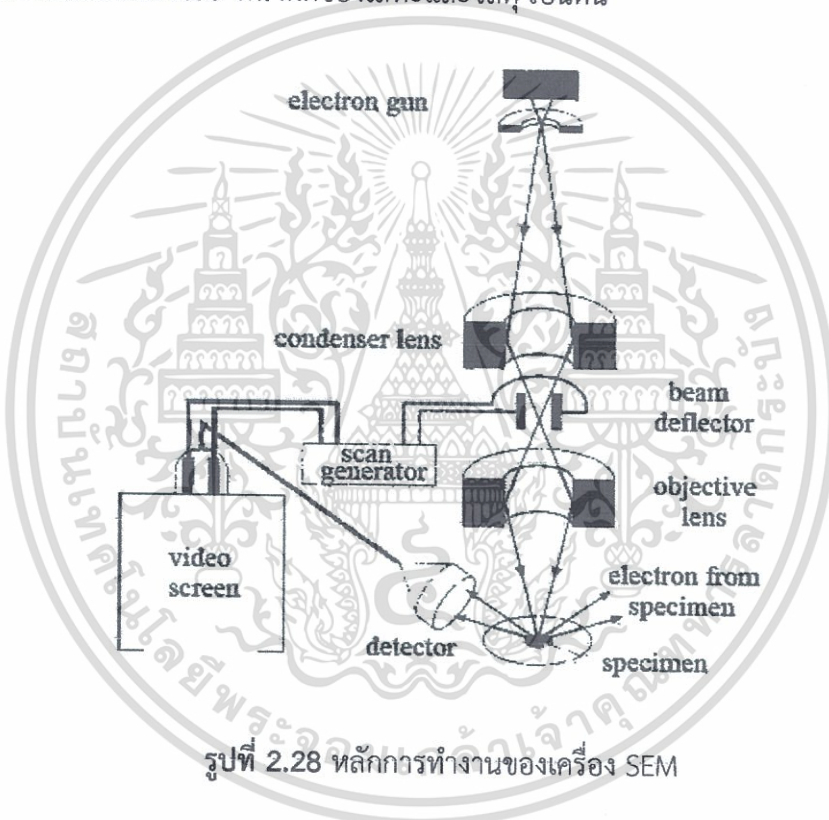
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, 2559]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM ขนาดของตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องบางเท่ากับ ตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดด้วยเครื่อง TEM เนื่องจาก ไม่ได้ทำการตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง

2.7.4.1 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง ที่ทำการตรวจวัด ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



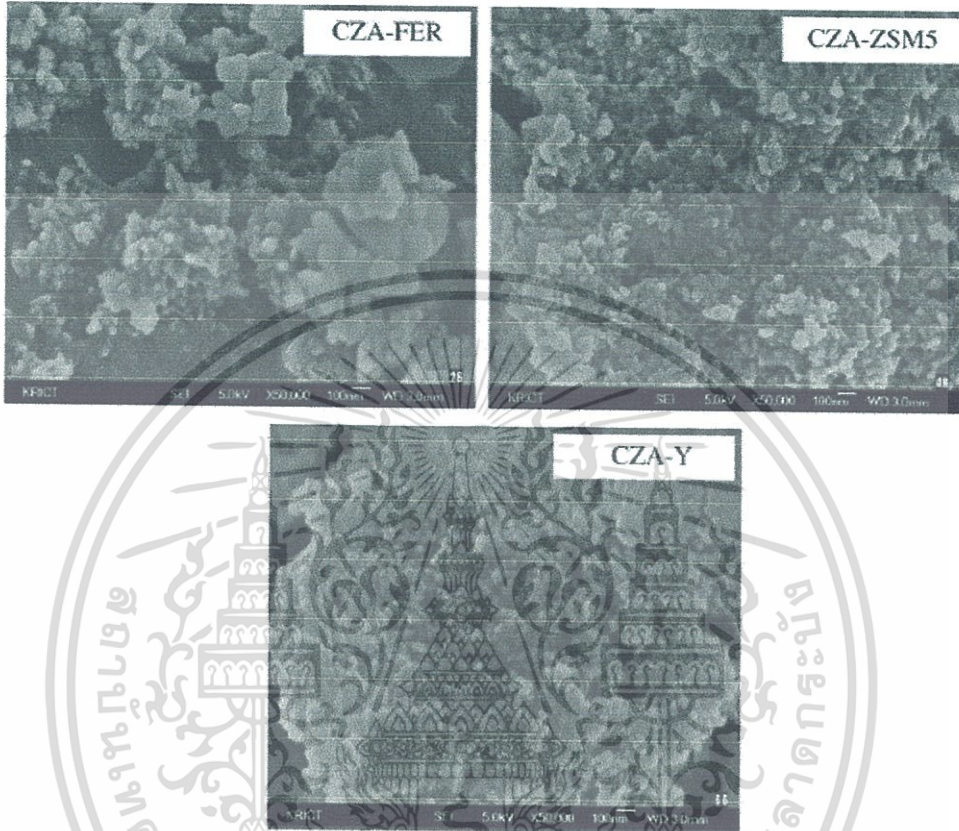
รูปที่ 2.28 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (Condenser Lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอแสดงผลต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.4.2 ข้อดีของเครื่อง SEM

เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก



รูปที่ 2.29 ตัวอย่างผลการส่อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ที่องค์ประกอบแตกต่างกัน [Suk-Hwan. และคณะ, 2008]

2.7.5 การวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller, BET)

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็น การวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ

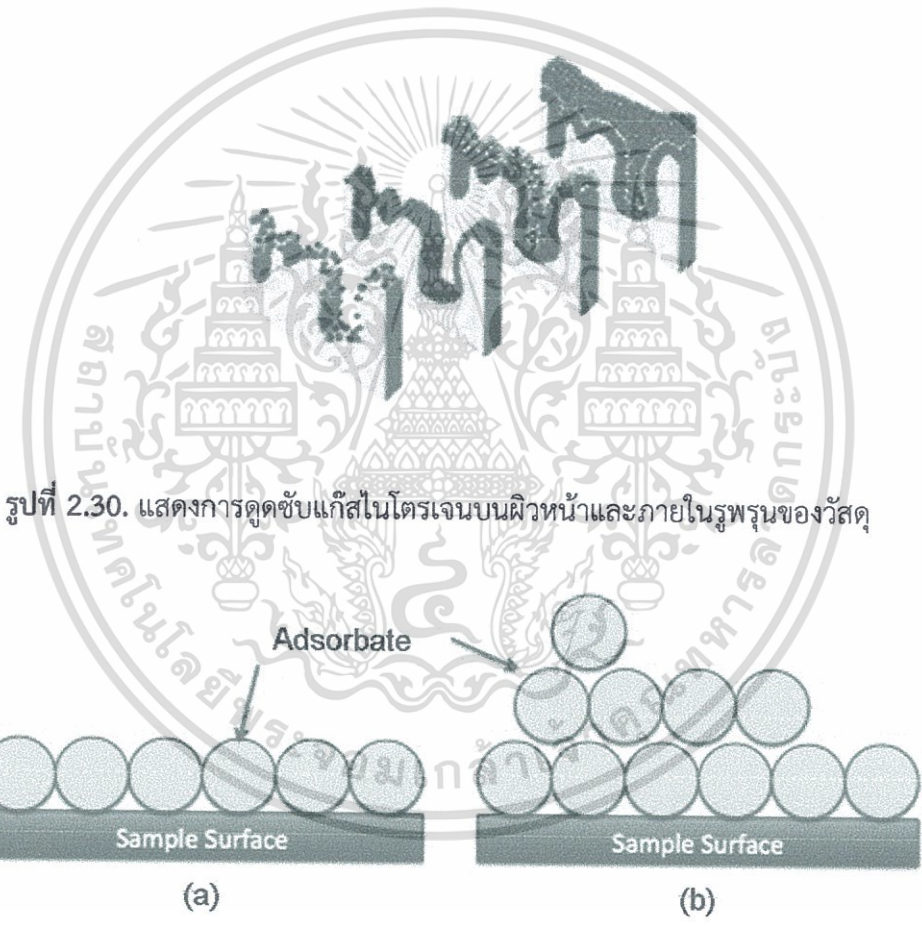
2.7.5.1 หลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 2.30 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุล ชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในภาพที่ 2.31 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P₀) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$1 / W[(P_0/P)-1] = (1/W_m C) - [(C-1)/ W_m C][P/P_0] \tag{2.7}$$

- โดย W = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ ความดันสัมพัทธ์ P/P₀
 W_m = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น โมเลกุลชั้นเดียว
 P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ ทำการทดลอง (หน่วยเป็น มิลลิเมตรปรอท)
 P₀ = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วย เป็นมิลลิเมตรปรอท)
 C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กัพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 2.30. แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ

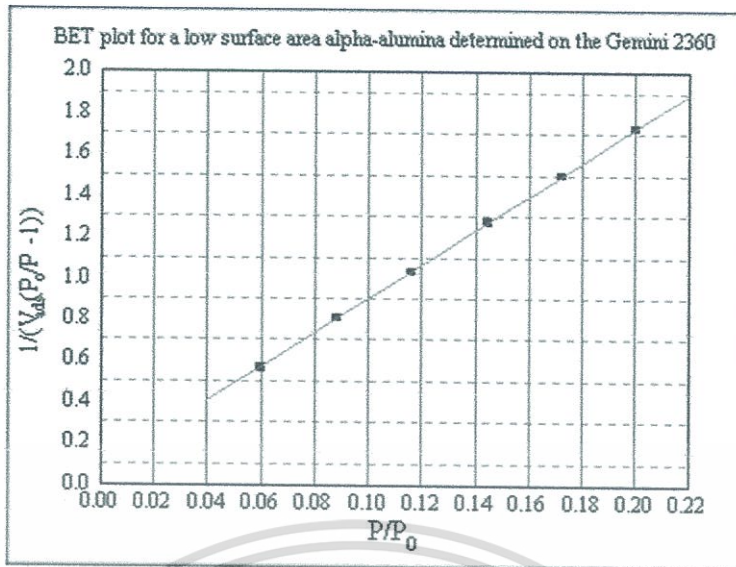
รูปที่ 2.31 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P)-1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.32

มีความชัน (slope, S) ดังสมการ $S = (C-1) / W_m C$ (2.8)

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ $i = 1 / W_m C$ (2.9)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.32 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุใน ลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = 1 / (s+i) \quad (2.10)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = W_m N A_{cs} / M \quad (2.11)$$

โดย

- S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)
- N = เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็น โมเลกุลต่อโมล)
- W_m = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)
- A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

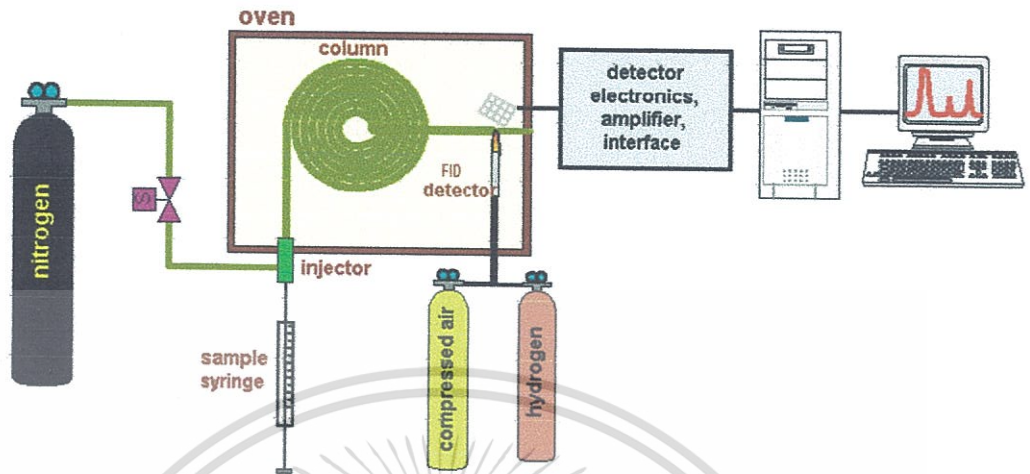
2.7.6 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคสำหรับแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม โดยตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง แล้วให้ออกของสารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยัง column ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ Carrier gas องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และการกระจายตัวผ่านเฟสคงที่ต่างกันจะแยกออกจากกันโดยองค์ประกอบภายในเครื่อง GC ดังแสดงในรูปที่ 2.33

ในการวิเคราะห์สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่ sample injection port สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปใน column และถูกตรวจวัดโดย detector สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จาก detector จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของ chromatogram ซึ่งในการวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatography สามารถตรวจวัดได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยในเชิงคุณภาพสามารถหาชนิดของสารได้จากการเปรียบเทียบกับค่า retention time ของสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาตรฐานที่ศึกษาส่วนในเชิงปริมาณสามารถคำนวณปริมาณความเข้มข้นของสารได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่หรือความสูงของ peak กับ peak ของสารละลายมาตรฐานที่ศึกษา



รูปที่ 2.33 หลักการและองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
[Instrumental Methods of Analysis, 2013]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.8.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริดเพื่อสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์

J.-L. Li and T. Inui (1995) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่ pH และอุณหภูมิต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, IR, BET, TPO และนำมาทำปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ โดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมของ Cu/Zn/Al เป็น 6/3/1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ใช้สารละลายที่ทำหน้าที่ตกตะกอน คือ Na_2CO_3 โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 ทำการทดลองหา pH ที่เหมาะสม ใช้อุณหภูมิในการตกตะกอนร่วมและอุณหภูมิที่ทิ้งไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส โดย pH ที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมคือ 5, 6, 7 และ 8 จากผลการทดลองพบว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่ $\text{pH} \leq 6$ เกิดการก่อตัวของ Copper hydroxynitrate ส่วนตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่ $\text{pH} = 7$ เกิดการก่อตัวของ malachite ซึ่งเมื่อนำมาทำปฏิกิริยา พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก $\text{pH} = 7$ ว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก $\text{pH} \leq 6$

ตอนที่ 2 ทำการทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสม ใช้ $\text{pH} = 7$ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมและอุณหภูมิที่ทิ้งไว้ คือ 30, 50, 70 และ 90 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.2 ผลของโซเดียมตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ในการสังเคราะห์เมทานอลจากคอปเปอร์ไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

Ki-Won Jun. *et al.* (1998) พบว่า Na ที่ตกค้าง จะอยู่ในรูปของ NaNO_3 หลังจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และจะทำการยับยั้งอันตรกิริยาของ CuO , ZnO และ Al_2O_3 ทั้งยังเพิ่มความเป็นผลึกของ CuO และ ZnO ผลของการเพิ่มความเป็นผลึกนี้เอง การมี Na อยู่จึงทำให้การกระจายตัวของ Cu นั้นไม่ดีและนำไปสู่การลดลงของพื้นที่ผิว Cu ทำให้อัตราการสร้างเมทานอลนั้นต่ำ จากงานวิจัยพบว่าจำนวนการล้างตะกอนที่เหมาะสมคือ 10 ครั้ง จึงจะไม่พบปริมาณของ Na หลงเหลืออยู่

2.8.3 จำกัดการให้น้ำเพื่อลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) โดยใช้ถ่านโค้กในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง

Irene Sierra. *et al.* (2005) ศึกษาเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจาก H_2+CO และ H_2+CO_2 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$ ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบในช่วง 30 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า การป้อนน้ำเข้าไปในสายป้อนเข้า ส่งผลให้ลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก coke ได้ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัว แต่อย่างไรก็ตามน้ำที่ป้อนเข้าไปทำให้ความว่องไวของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ลดลงด้วย เนื่องจากน้ำมีความสามารถในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสูง ทำให้สูญเสียตำแหน่งว่องไวไป สำหรับกระบวนการทางอุตสาหกรรม การศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เป็นเรื่องสำคัญในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะถูกนำไปใช้งานในสภาวะที่ก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพและทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่โดยกระบวนการเผาไหม้ coke ด้วยก๊าซผสมระหว่างอากาศกับฮีเลียม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ถูกควบคุม เพื่อป้องกันการหลอมรวมกันของ CuO พบว่า $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$ มีความเสถียรและทนทานต่อน้ำมากกว่า $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และมีความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ถึง 10 ครั้งของการทดสอบ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ผลได้ของ DME ลดลงครึ่งหนึ่งในการใช้ครั้งถัดไป

2.8.4 การสังเคราะห์โดยตรงของไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุดมไปด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ : อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะการ

Miriam. *et al.* (2011) ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration และสภาพในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ DME โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ที่มีปริมาณ CO จำนวนมาก โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ได้แก่ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HMOR-90, HMFI-400 จากกราฟ $\text{NH}_3\text{-TPD}$ พบว่า $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีปริมาณของ strong acid น้อยที่สุด และมีปริมาณของ weak acid ที่มากและเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ DME โดยคงปริมาณและชนิดของ metal site ไว้ พบว่า bi-functional catalyst ที่ใช้ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราของแก๊สสังเคราะห์คือ 1:1 ให้ค่า DME yield สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ชนิดอื่น ๆ ที่สภาวะเดียวกัน

2.8.5 การศึกษาผลของสารที่ใช้สังเคราะห์ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แตกต่างกันด้วยวิธีตะกอนร่วม สำหรับปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์

Hosseini. *et al.* (2014) ศึกษาผลกระทบของสารที่ใช้ตกตะกอนร่วมกับ $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.5%, [merck]] เพื่อสังเคราะห์ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยสารที่ใช้ตกตะกอนร่วมคือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3 , 98%, [merck]), โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3 , 99%, [merck]), แอมโมเนียมคาร์บอเนต $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, [merck]] และ แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , 98%, [merck]) แล้วนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, NH_3 -TPD, SEM, TEM และ BET พบว่าการที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตในการตกตะกอน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวและความแรงของกรดสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอื่น อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพดีที่สุด และเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ, ความดัน และ WHSV ต่าง ๆ พบว่า ที่ค่าความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส WHSV 35 h^{-1} ให้ผลิตภัณฑ์สูงสุดและตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรตลอดการทดลอง



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะที่ทำการเตรียมสาร โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวถึงนี้ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลตามลำดับบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

สารที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยวิธีการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เครื่องวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ วิเคราะห์สภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว (Pyrex)
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo, ME-204E)
3. เครื่องปั่นกวน (Stirrer) (NITRA, EURO-STD 01.439439)
4. Water bath (Memmert Model WNB Basic)
5. pH meter (DENVER INSTRUMENT, UB-10)
6. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) (MILLIPORE, WP6122050)
7. กระดาษกรองเบอร์ 43 (Whatman, Cat No 1442 090)
8. มอเตอร์ (motor)
9. เตาอบ (Oven) (MEMMERT, Model 100-800)
10. เตาเผา (Furnace) (ชวโชติ, L9/12P)
11. โถดูดความชื้น (Desicator)

3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์

1. เครื่องวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)
2. เครื่องวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) Model. FT-IR SPECTRUM GX
3. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Bruker AXS, D8 Advance ประเทศเยอรมัน
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) LEO, LEO 1455 VP ประเทศเยอรมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET Surface area) Quantachrome Instruments

3.3 แก๊สและสารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher scientific. ประเทศอังกฤษ
3. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
4. อะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
5. เซอร์โคเนียมไนเตรทไฮเดรท $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Acros organics ประเทศอเมริกา รัฐนิวเจอร์ซีย์
6. แกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เกรดการค้า
7. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
8. แก๊สไนโตรเจน (N_2) ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Praxair (Thailand), Ltd. ประเทศไทย
9. แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์ 5.00 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจน (N_2) บริษัท Praxair (Thailand),Ltd. ประเทศไทย
10. แก๊สสังเคราะห์ (H_2 : CO = 1:1) บริษัท United industrial gases Co., Ltd.

3.4 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

จากปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนการเตรียม CuO-ZnO-Al₂O₃

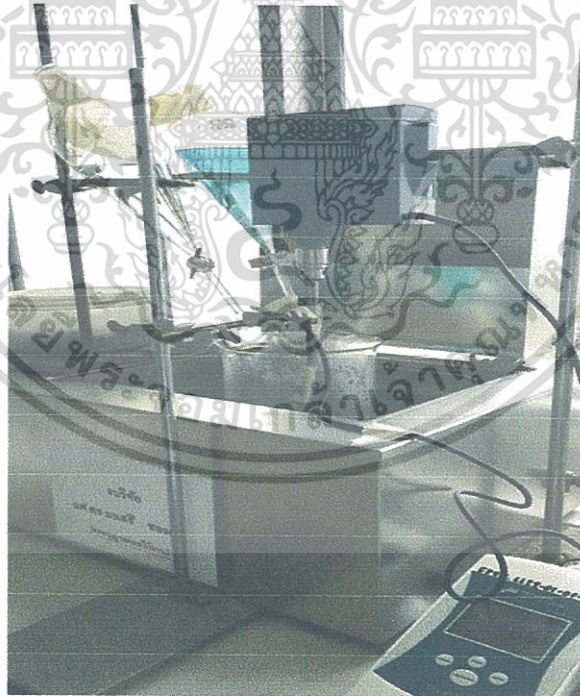
1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) 4.0802 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 5.5085 กรัม ชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 3.5400 กรัม และชั่งอะลูมิเนียมไนเตรทโนนะไฮเดรต (Al(NO₃)₃·9H₂O) 1.4255 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution, สารละลายโลหะผสม) ถ่ายสารละลายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสม ลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

5. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ปริมาตร 3,000 มิลลิลิตร แบบ drop by drop ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้มีค่า pH เท่ากับ 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที



รูปที่ 3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้หยุดหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตแล้วทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (สามารถเก็บอุปกรณ์อื่นออกไปได้)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. เมื่อปั่นจนครบ 1 ชั่วโมงแล้ว ให้นำบีกเกอร์มาปิดด้วย Aluminium foil ตั้งทิ้งไว้หนึ่งคืน (12 ชั่วโมง)
8. นำสารไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ทั้งหมด 10 ครั้ง
9. นำกระดาษฟิวส์และกระดาษกรองแผ่นสุดท้าย ไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
10. จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
11. เมื่อตะกอนแห้งสนิทแล้วให้นำกระดาษฟิวส์พร้อมกระดาษกรองและตะกอนไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
12. นำครุชีเบลไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
13. นำตะกอนที่ได้จากการอบแห้งในครุชีเบลแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

เตรียม CuO-ZnO-Al₂O₃ ที่เจือ ZrO₂ 1 เปอร์เซ็นต์

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) 2.7470 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 3.7206 กรัม ชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 2.2906 กรัม ชั่งอะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต (Al(NO₃)₃·9H₂O) 0.9603 กรัม และซิงค์เซอร์โคนิลไนเตรต (ZrO(NO₃)₂·H₂O) 0.06011 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution, สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

เตรียม CuO-ZnO-Al₂O₃ ที่เจือ ZrO₂ 3 เปอร์เซ็นต์

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) 2.7830 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 3.6482 กรัม ชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 2.2311 กรัม ชั่งอะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต (Al(NO₃)₃·9H₂O) 0.9378 กรัม และซิงค์เซอร์โคนิลไนเตรต ZrO(NO₃)₂·H₂O 0.2682 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution, สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เตรียม $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ที่เจือ ZrO_2 5 เปอร์เซ็นต์

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 2.8191 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 3.5757 กรัม ชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.2012 กรัม ชั่งอะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.9230 กรัม และซิงเซอร์โคนิลไนเตรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.4393 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution, สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ด้วยวิธี physical mixing

1. นำ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เกรดการค้าไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. นำ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หลังการเผามาบดให้ละเอียด
3. นำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการผสมแบบกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก
4. ทำตามข้อที่ 1-3 ซ้ำแต่เปลี่ยนตัวเร่งเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลตามลำดับ

3.4.3 การอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มาอัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด ดังรูปที่ 3.2 โดยมีความดัน 250 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ทั้งไว้เป็นเวลาประมาณ 3 นาที



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องอัดเม็ดสาร

2. เมื่อตัวอย่างสารถูกอัดเป็นเม็ดแล้ว จะนำมาบดด้วยโกร่งบดสาร
3. นำตัวอย่างสารมาร่อนผ่านตะแกรงมาตรฐานที่มีขนาด 500 ไมโครเมตร
4. ทำตามข้อ 1-3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมล ตามลำดับ

3.4.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง

จากปฏิกิริยา : $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยอัตราส่วน 2:1 ประมาณ 0.50 กรัม ผสมกับ Quartz Sand ประมาณ 0.50 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

2. ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่เป็นสารผสม
3. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อขับไล่แก๊สออกซิเจนและสารตกค้างอื่นออก
4. เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลาทั้งหมด 24 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 150 องศาเซลเซียสและคงอุณหภูมิไว้คงที่ เป็นเวลา 30 นาที
5. ลดอัตราการให้ความร้อนลงเหลือ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 34 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 250 องศาเซลเซียส
6. ทำการเปลี่ยนแก๊สที่ป้อนจากแก๊สไนโตรเจนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจน เพื่อเข้าสู่ขั้นตอนของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วน $H_2 : CO$ เป็น 1:1 ที่มีอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเริ่มทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ประมาณ 6 ชั่วโมงและควบคุมความดันด้วย Back pressure valve ที่มีความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
8. เก็บตัวอย่างแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทุก ๆ 1 ชั่วโมง
9. ทำตามข้อ 1-8 ซ้ำ โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma-Al_2O_3$ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

3.5.1 การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุ

เทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง (X-ray Fluorescence, XRF) โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ

3.5.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร

เทคนิคสำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยเครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร (Fourier transform infrared spectroscopy : FT-IR) เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ โดยอาศัยหลักการของการดูดกลืนคลื่นรังสีอินฟราเรด ประมาณ $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับค่าของการสั่น (Stretching) หรือ การหมุน (Bending) ของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลตั้งกล่าวเกิดการดูดกลืนแสง IR และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของโมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัดค่าความเข้มแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่น (Wave number)

โดยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องนำสารตัวอย่างไปบดผสมกับ KBr เรียบร้อยแล้วไปใส่ในแม่พิมพ์เข้าเครื่องอัดเม็ดปล่อยให้แห้งประมาณ 2 นาที เสร็จแล้วจะได้สารตัวอย่างที่เป็นแผ่นวงกลมใส แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ในเครื่อง FT-IR

3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน

เทคนิคสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน เป็นเทคนิคที่นำรังสี X มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสี X ไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่าง ๆ กัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้ $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่น 1.54 \AA) เป็นตัว X-ray source ศึกษา intensity ที่ 2θ ในช่วง $10 - 80^\circ$ (step เป็น 0.040° และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step)

3.5.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO , 1455 VP โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ลงไปยังพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์แล้วเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่างทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดและแสดงเป็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารนั้น การเตรียมตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องทำการเคลือบผิวด้วยทอง (Au) โดยเครื่องมือที่เรียกว่า Sputter coater ก่อนซึ่งเวลาที่ใช้ในการเคลือบนั้นประมาณ 30 วินาที เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าจากนั้นจึงนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ในเครื่อง SEM โดยกำลังขยายที่ใช้คือ 3,000 เท่า, 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.5 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา

ตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุโดยใช้หลักการกระเจิงของอิเล็กตรอนในสารที่วิเคราะห์และปล่อย รังสีเอ็กซ์ออกมา (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) ซึ่งรังสีเอ็กซ์นั้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ โดยในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวกและอิเล็กตรอนที่มีประจุลบ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม การเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอม นั้นเป็นลักษณะของระดับชั้นพลังงาน ซึ่งแต่ละชั้นจะมีระดับพลังงาน ที่ต่างกัน โดยระดับนอกสุดจะมีพลังงานต่ำสุด เมื่อมีการกระตุ้นโดยการให้อิเล็กตรอน เข้าไปชนกับอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออก จากอะตอม ทำให้เกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้นไม่เสถียร เมื่ออิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกทำให้อะตอม ต้องการความเสถียร อิเล็กตรอนวงนอกสุดจึงเข้าไปแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป เกิดการปล่อยพลังงานในรูปของรังสีเอ็กซ์ และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอ็กซ์ที่ถูกปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ถูกปล่อยออกมานำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมา ซึ่งธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกันไป ทำให้เราสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่าง ได้ว่ามีองค์ประกอบของแต่ละธาตุในสารตัวอย่างเท่าไร ซึ่งในการวิเคราะห์ของเครื่องวิเคราะห์ธาตุ ด้วยรังสีเอ็กซ์นั้น ได้ทำการวิเคราะห์พร้อมกับการวิเคราะห์ของเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา

3.5.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน หรือ N_2 Adsorption โดยใช้ Quanta chrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งสารตัวอย่างจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ จากนั้นนำสารที่ผ่านการ out gas แล้วไปวิเคราะห์ในกระบอกที่บรรจุไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ผลของโครงการพิเศษ โดยนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี คำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Conversion. %) ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (DME Selectivity. %) และค่าร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอล (MeOH selectivity. %) โดยมีสมการการคำนวณดังนี้

$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{DME selectivity (\%)} = \frac{2 \times \text{DME}_{\text{outlet}}}{2 \times \text{DME}_{\text{outlet}} + \text{MeOH}_{\text{outlet}} + \text{Hydrocarbon}} \times 100 \quad (3.10)$$

$$\text{DME Yield (\%)} = \frac{\text{CO Conversion (\%)} \times \text{DME selectivity (\%)}}{100} \quad (3.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษฉบับนี้ได้ศึกษาความสามารถในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์เพื่อศึกษาว่าการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม ออกไซด์ให้ผลดีกว่าการที่ไม่เติมเซอร์โคเนียมออกไซด์หรือไม่และควรปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ในอัตราส่วนเท่าไรจึงจะเหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ในบทนี้ได้นำเสนอผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยมีการพิสูจน์เอกลักษณ์ ดังนี้ การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) และการวิเคราะห์แยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่เป็นสารผสมด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงรายละเอียดได้ดังนี้

4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา [ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ในอัตราส่วน 1 3 และ 5 mol% สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์, 2561]

4.1.1 การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา (X-ray fluorescence, XRF)

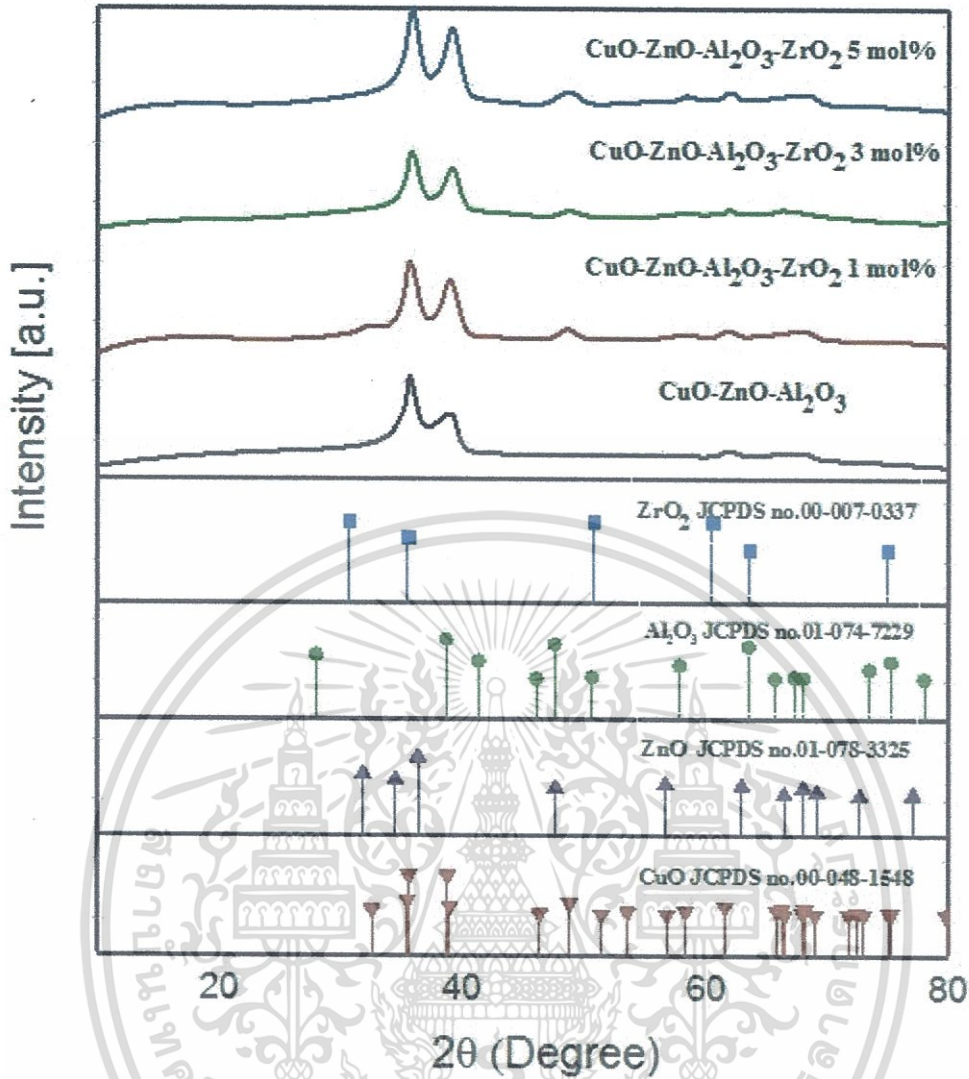
การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา (X-Ray Fluorescence Spectrometry, XRF) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเผาแสดงผลในตารางที่ 4.1 โดยพบว่าเป็นไปตามอัตราส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	CuO (%)	ZnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	62.3	30.0	7.7	-
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 1 mol%	62.0	29.3	7.7	1.0
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 3 mol%	61.5	27.6	7.6	3.2
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 5 mol%	60.0	27.3	7.3	5.2

4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังสามารถยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ โดยเทียบกับโครงผลึกมาตรฐานของสารนั้น ๆ

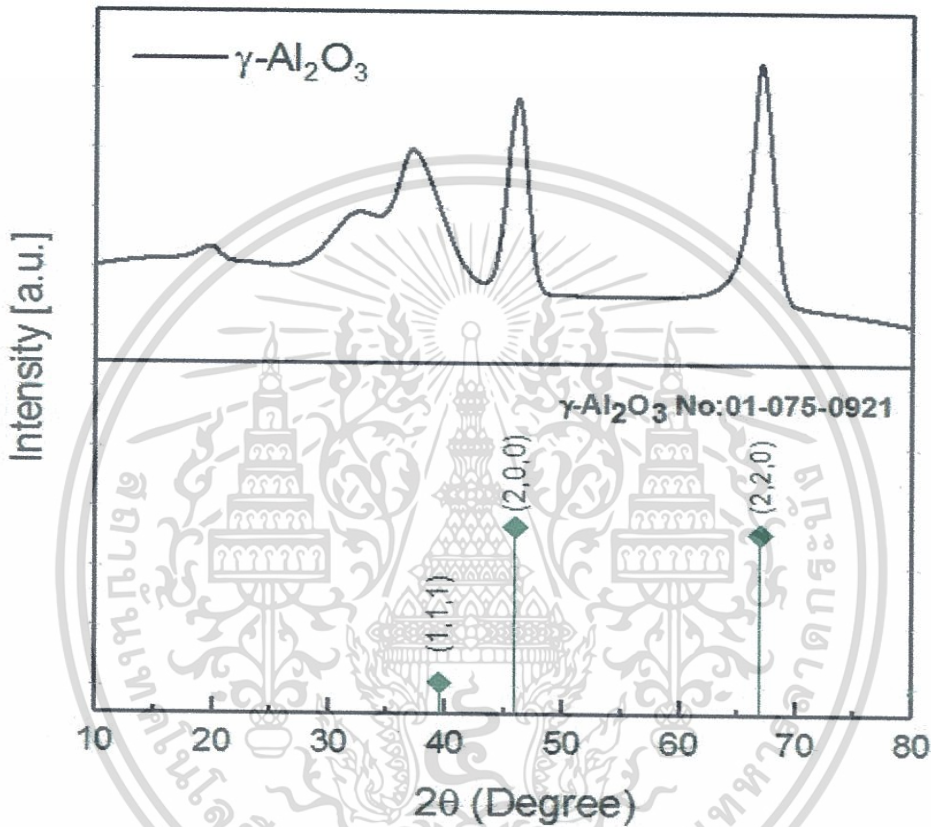


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของออกไซด์ของสังกะสี (CuO, JCPDS no.00-048-1548) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no.01-078-3325) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃, JCPDS no.01-074-7229) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂, JCPDS no.00-048-1548)

จากรูปที่ 4.1 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่ได้มาวิเคราะห์โครงสร้าง พบว่า จากการศึกษาเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อตัวเร่งมีองค์ประกอบ คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ พบว่ามีพีคการเลี้ยวเบน ตำแหน่ง 2 - Theta ที่ 35.54, 38.74 และ 61.53 ในระนาบ (002) , (111) และ (11-3) พบว่าเป็นพีคการเลี้ยวเบนของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO ที่ JCPDS 00 - 048 - 1548) ตำแหน่ง 2 - Theta ที่ 67.98 ในระนาบ (112) พบว่าเป็นพีคการเลี้ยวเบนของสังกะสีออกไซด์ (ZnO ที่ JCPDS 01 - 074 - 7229) และตำแหน่ง 2 - theta ที่ 38.59 ในระนาบ (104) พบว่าเป็นพีคการเลี้ยวเบนของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃ ที่ JCPDS 01-074-7229) เมื่อทำการเติม 1 3 และ 5 mol% ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) โดยพิกัด

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเลี้ยวเบนตำแหน่ง 2 - theta ที่ 35.54 ในระนาบ (200) พบว่าเป็นพีคการเลี้ยวเบนของ เซอร์โคเนียมออกไซด์และคาดว่าอาจจะเกิดการเลื่อนของพีคเซอร์โคเนียมออกไซด์ 50.67 60.46 ใน ระนาบ (2,2,0) และ (3,1,1) เนื่องจากกราฟของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียม ออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% มีความเข้ม (Intensity) ต่ำกว่าตัวเร่ง ปฏิกริยาตัวอื่น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์มีการกระจายตัวของผลึก ตัวเร่งปฏิกริยาที่มากที่สุด



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS no. 74-2206)

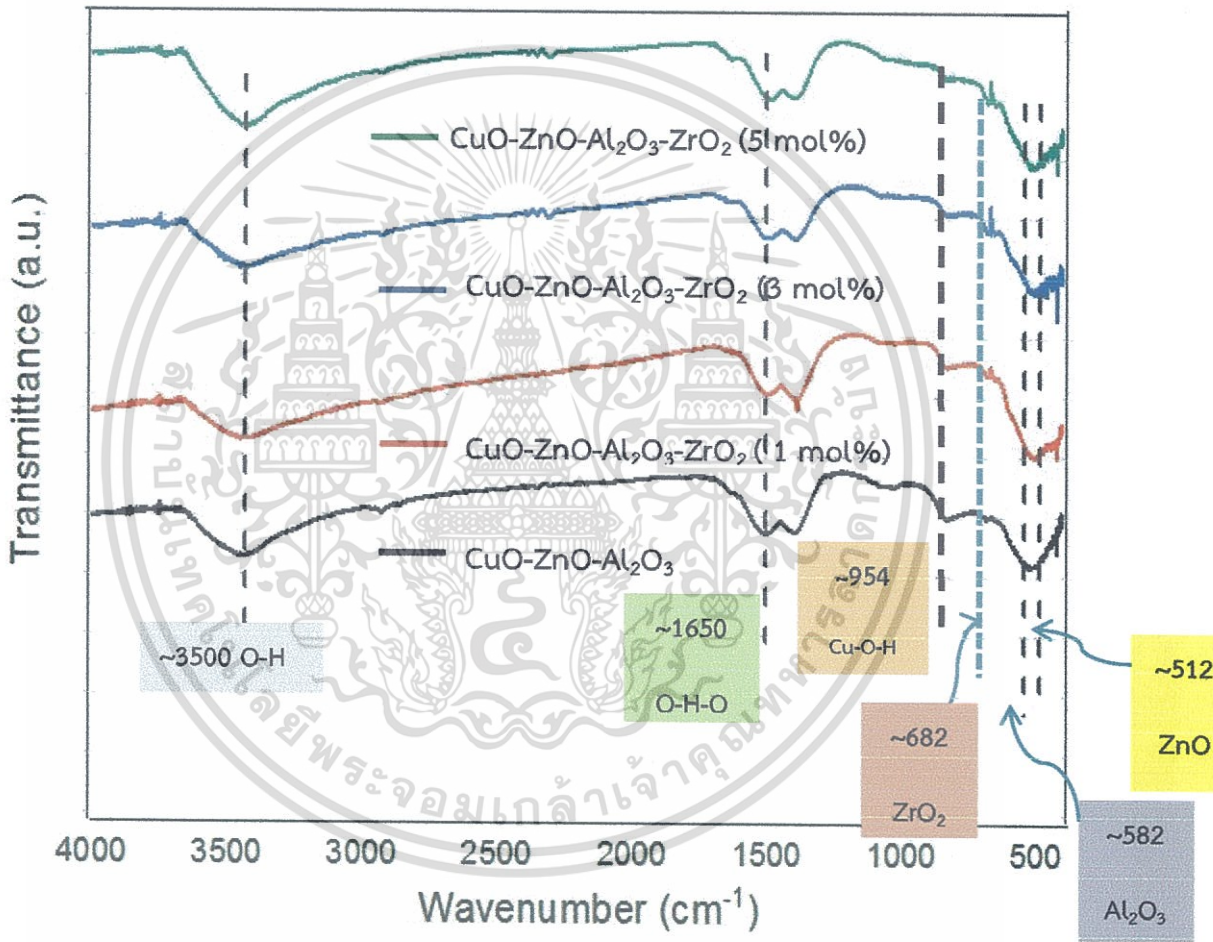
จากรูปที่ 4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่า พีคของแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ชั้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 39.48° 45.91° และ 66.95° แสดงถึงระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกริยาแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เกรดการค้า มีสมบัติคล้าย $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มาตรฐาน

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนจึงยืนยันได้ว่าการเติมเซอร์โคเนียม 3 mol% จะมีการกระจายตัวของผลึกตัวเร่งปฏิกริยามากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกริยา คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 และ 5 mol% และเนื่องจากกราฟของเทคนิคการเลี้ยวเบนไม่

สามารถสรุปได้ชัดว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และเซอร์โคเนียมออกไซด์อยู่จริง ดังนั้น เราจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด

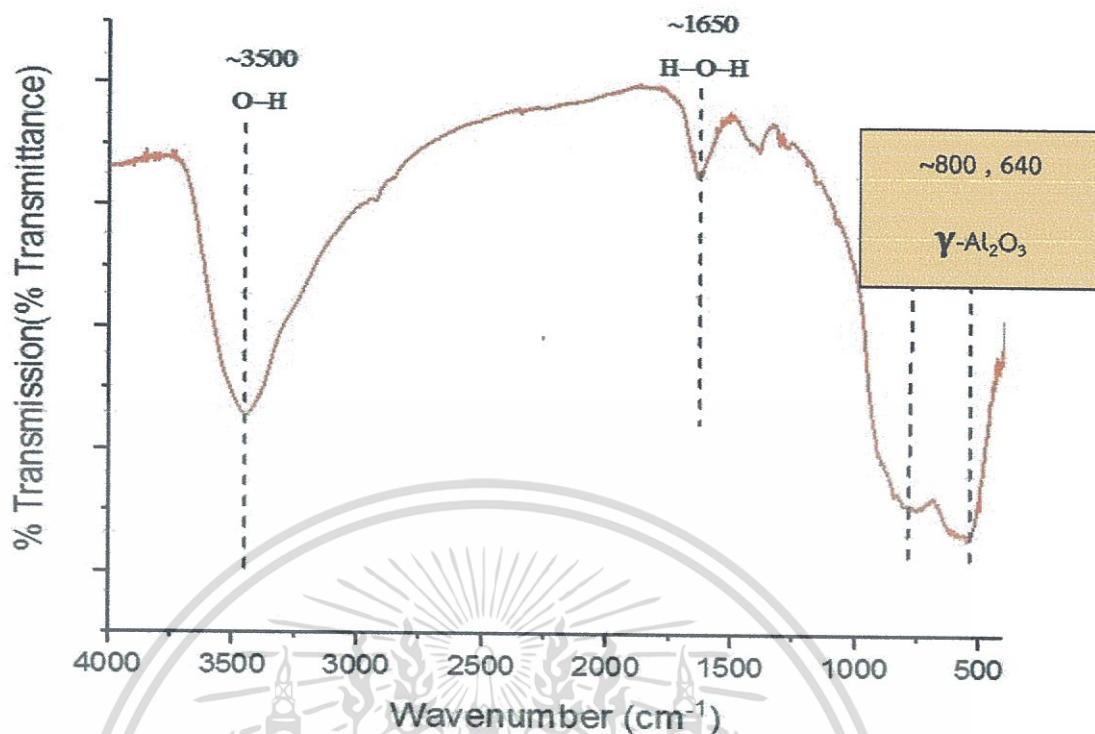
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared Spectroscopy, FT-IR)

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ซึ่งสามารถตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลโดยการวัดจากการสั่นของโมเลกุล



รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} เซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา - อะลูมินา (γ -Al₂O₃) ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm⁻¹

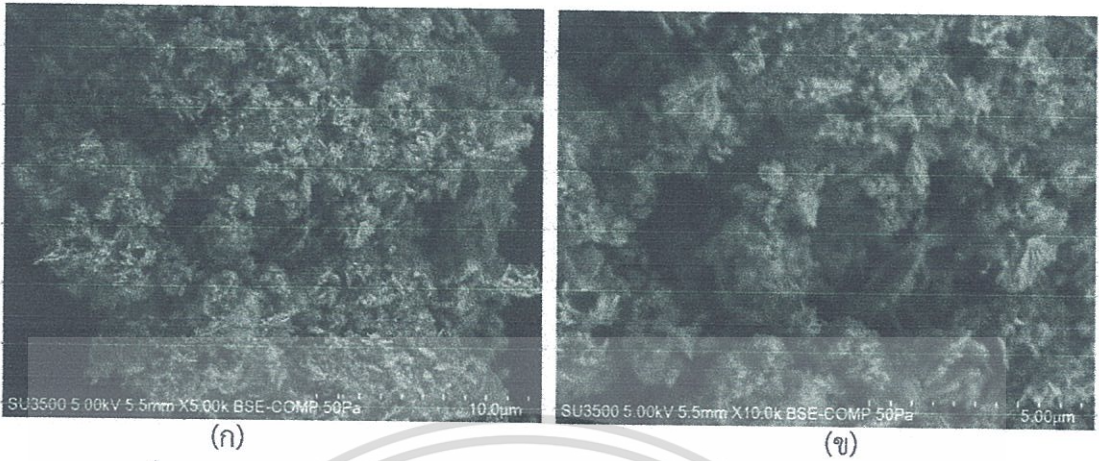
จากรูปที่ 4.3 และ 4.4 พบว่าที่ความยาวคลื่นประมาณ 954 cm⁻¹, 512 cm⁻¹, 582 cm⁻¹ และ 682 cm⁻¹ เป็นการสั่นของ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ ZrO₂ ส่วนที่ประมาณ 800 cm⁻¹ และ 640 cm⁻¹ เป็นการสั่นของ γ -Al₂O₃ ตามลำดับ

จากกราฟของเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรดยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม 1 3 และ 5 mol% ประกอบด้วย คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์

4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM-EDX)

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถอธิบายลักษณะพื้นที่ผิว ขนาด การกระจายตัวของอนุภาคและปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. แกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



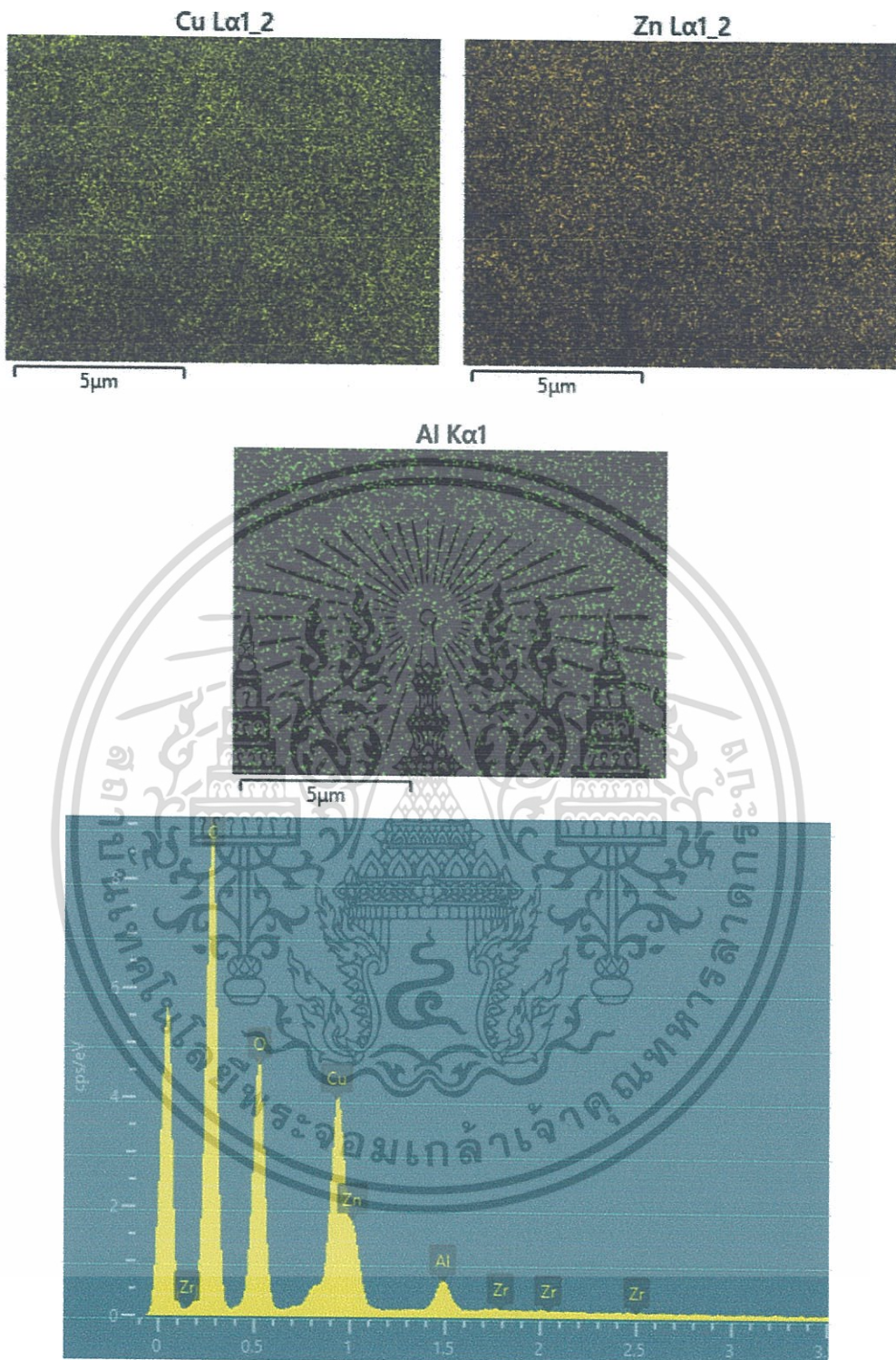
รูปที่ 4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$)



รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

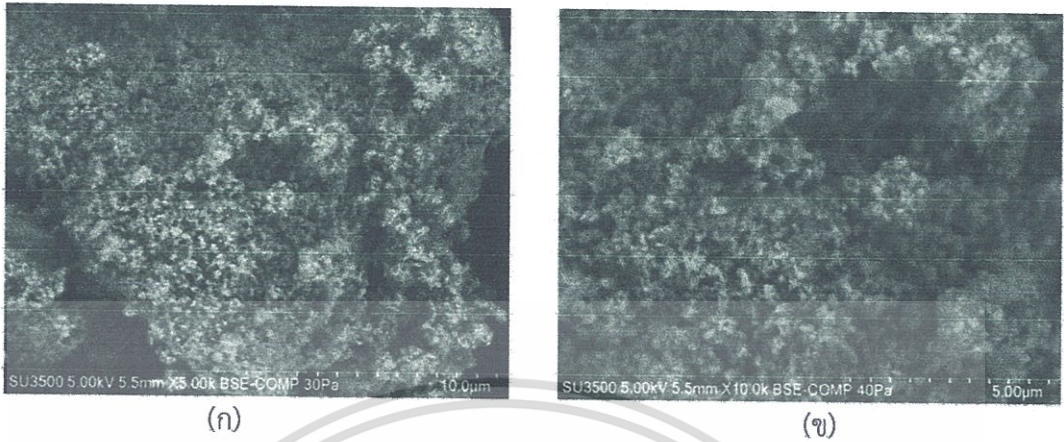
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



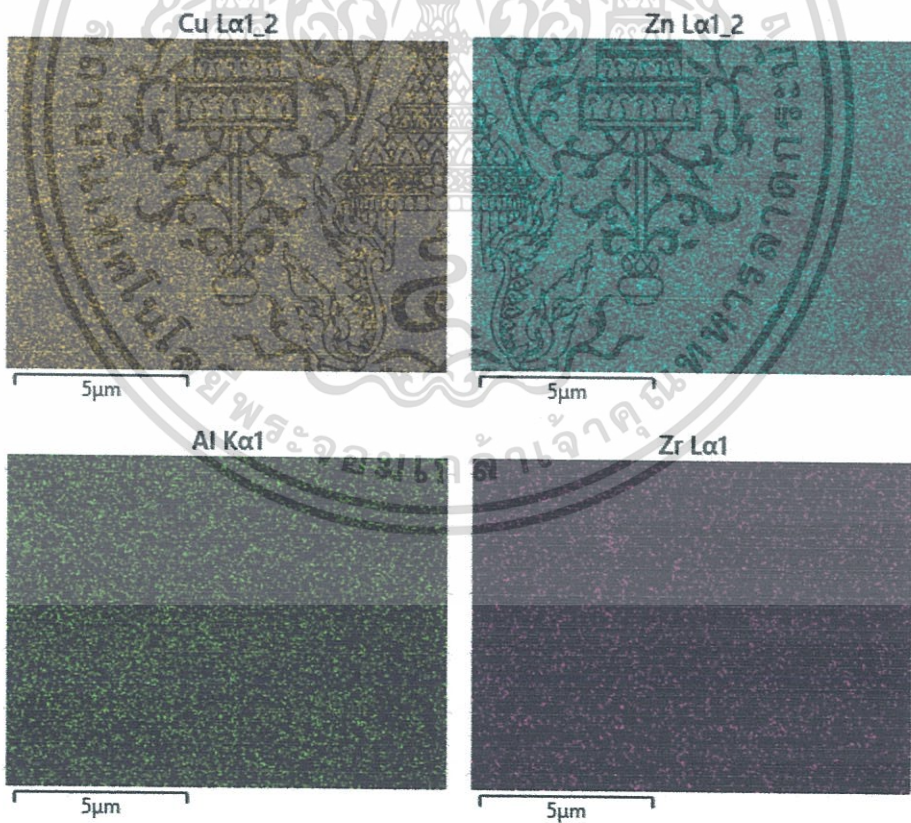
รูปที่ 4.7 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์
(CuO-ZnO-Al₂O₃)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

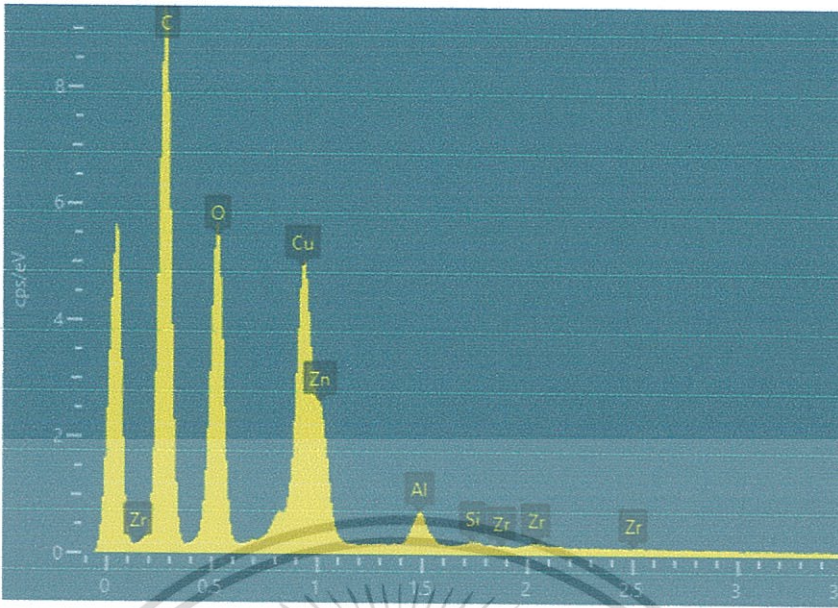
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 1 mol%)



รูปที่ 4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 mol% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

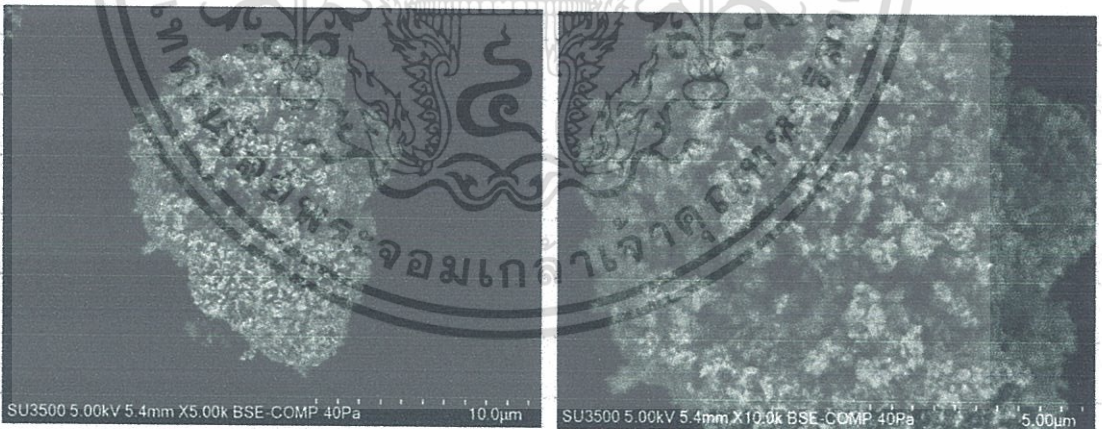


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 1 mol%)

4. ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 3 mol%)

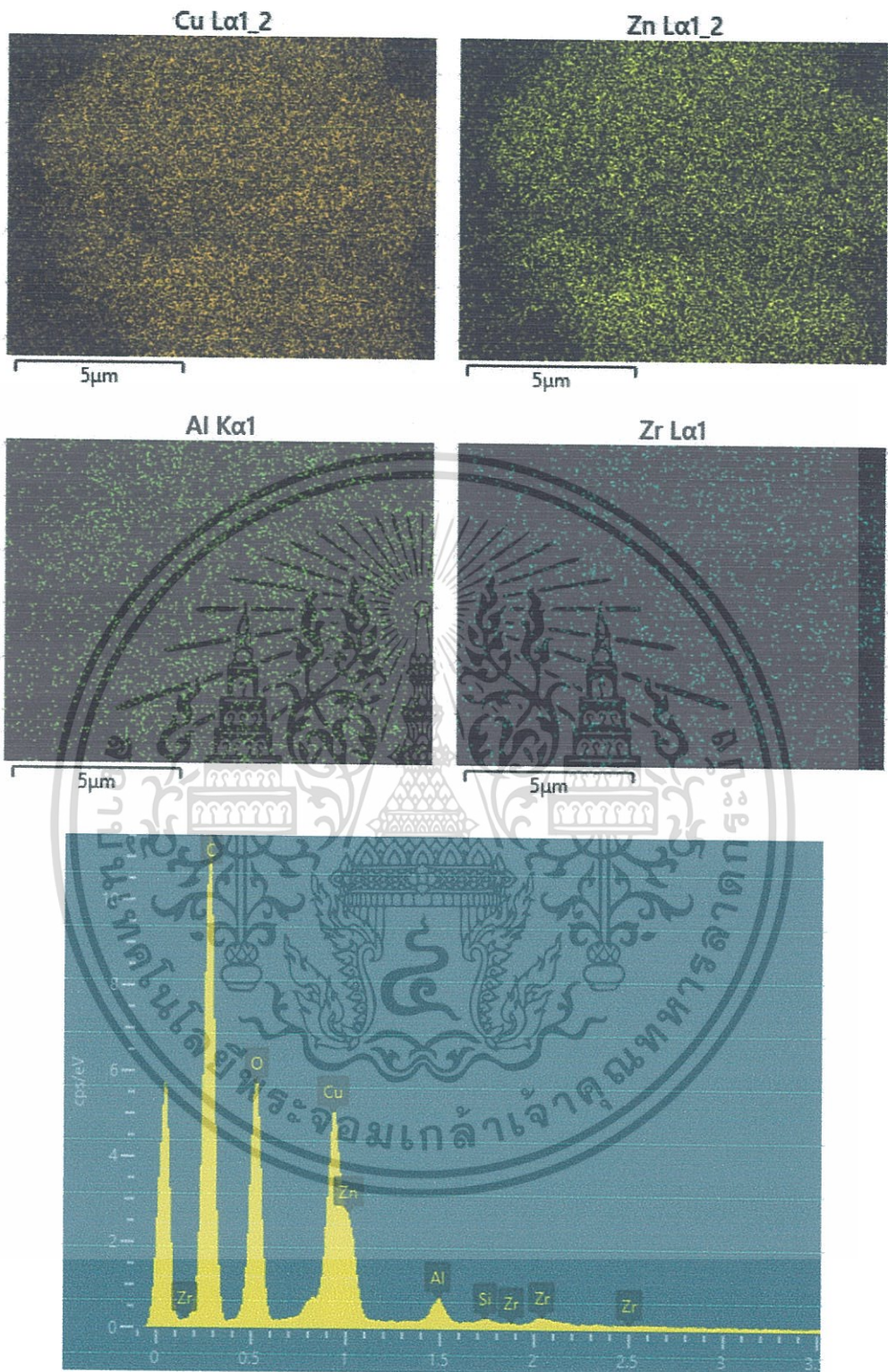


(ก)

(ข)

รูปที่ 4.10 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

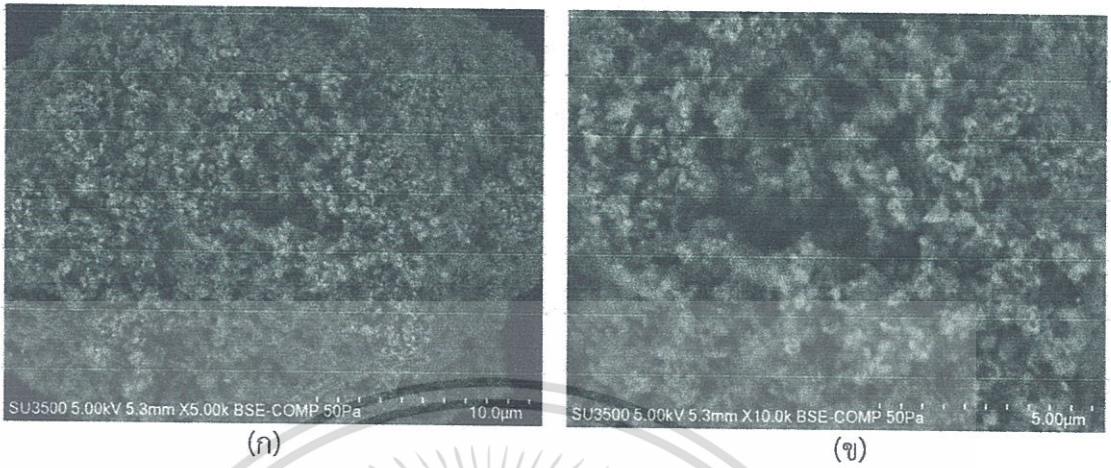
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



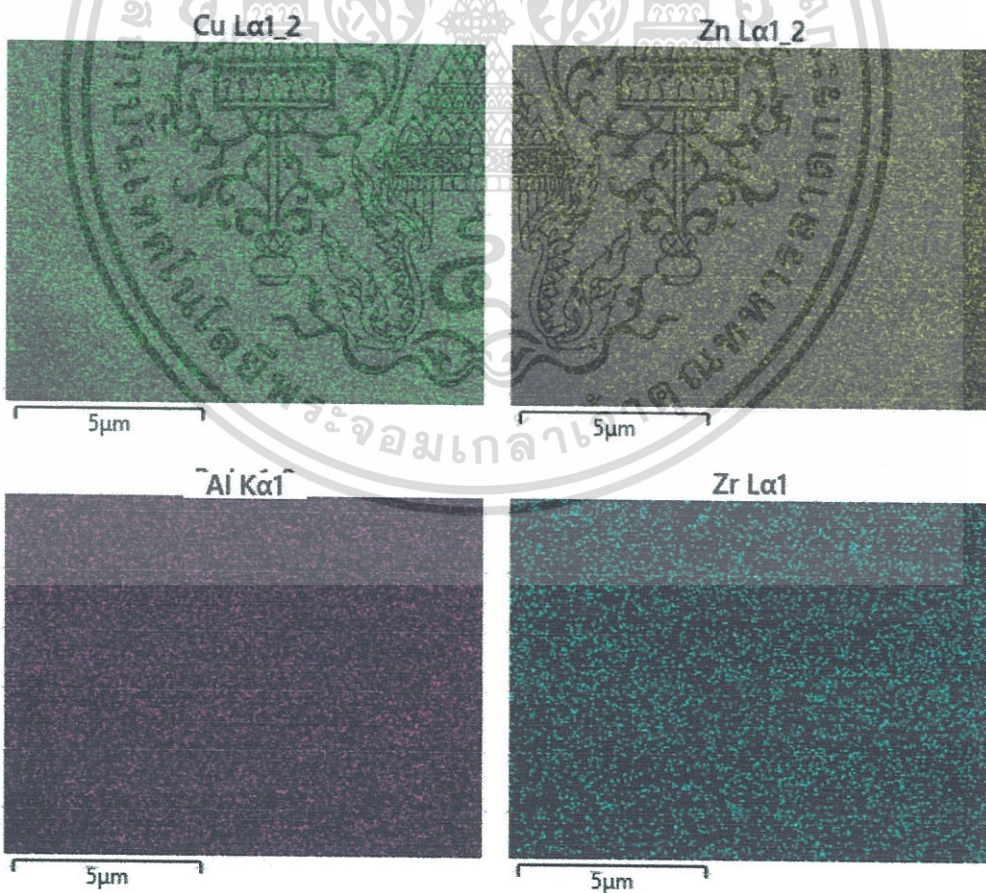
รูปที่ 4.11 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์สังเคราะห์ของสังกะสีออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 3 mol%)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

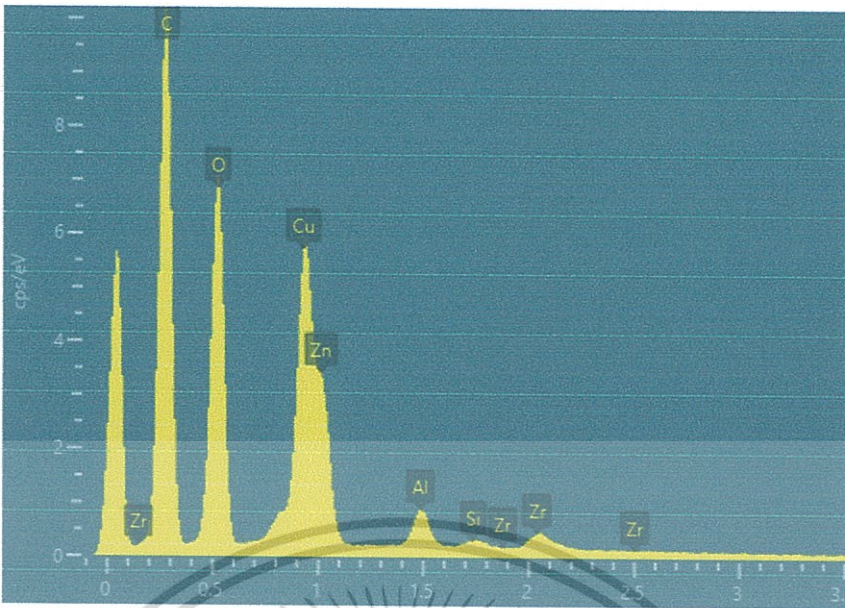
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5 mol%)



รูปที่ 4.12 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol% ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5 mol%)

จากการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) จากการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นแผ่นเกล็ดเล็ก ๆ เมื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) ในปริมาณ 1 3 และ 5 mol% จะเห็นว่าลักษณะของอนุภาคจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน และจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% เห็นการกระจายตัวของอนุภาคมากกว่าตัวอื่น ๆ เนื่องจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ 3 mol% นั้น ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มากที่สุด

จากผลของการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) จากรูปที่ 4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ พบว่าพีคและการกระจายตัวของคอปเปอร์สูงที่สุดอยู่ที่ 0.9 keV ซิงค์ 1.0 keV อะลูมิเนียม 1.5 keV และพบออกซิเจนที่ 0.5 keV แต่จะไม่มีพีคของเซอร์โคเนียมที่ 2.05 keV เนื่องจากไม่มีการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4.9 เมื่อเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ปริมาณ 1 mol% ลงไป พบว่าพีคของเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้นมาที่ 2.05 keV และเมื่อเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นเป็น 3 mol% และ 5 mol% พบว่าพีคของเซอร์โคเนียมสูงมากขึ้น ตามลำดับ

4.1.5 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET)

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยใช้การวิเคราะห์ Surface area and porosity analyzer (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนสำคัญที่จะส่งผลต่อความว่องไว หรือความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงผลดังตารางที่ 4.2

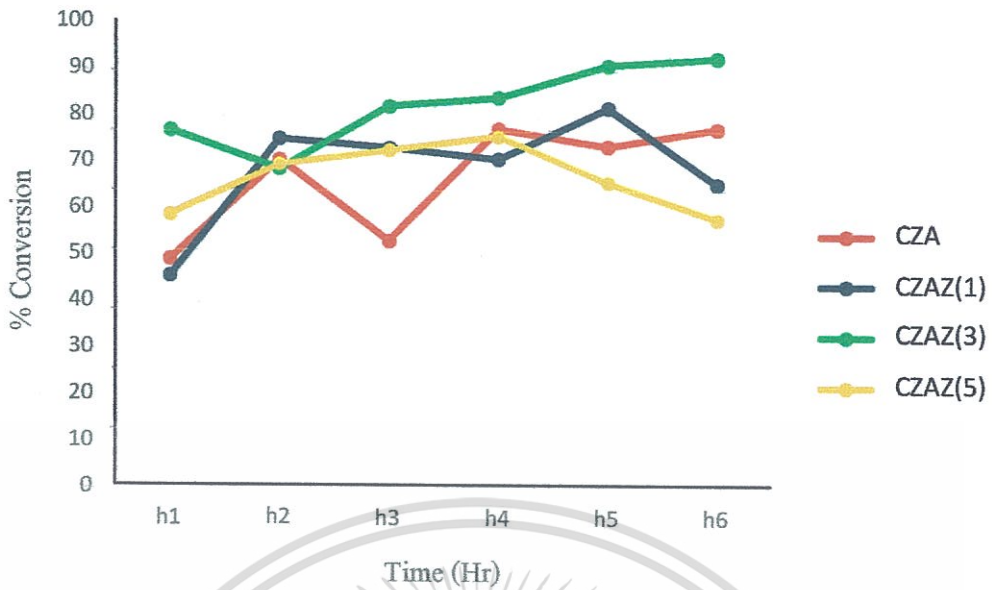
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalysts	Surface area (m ² /g.)	Pore volume (cm ³ /g.)	Pore size (nm.)
CuOZnOAl ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	158.8	0.45	11.39
CuOZnOAl ₂ O ₃ ZrO ₂ 1%/γ-Al ₂ O ₃	156.3	0.46	11.70
CuOZnOAl ₂ O ₃ ZrO ₂ 3%/γ-Al ₂ O ₃	162.0	0.57	13.57
CuOZnOAl ₂ O ₃ ZrO ₂ 5%/γ-Al ₂ O ₃	121.4	0.39	9.20
γ-Al ₂ O ₃	222.4	1.09	19.53

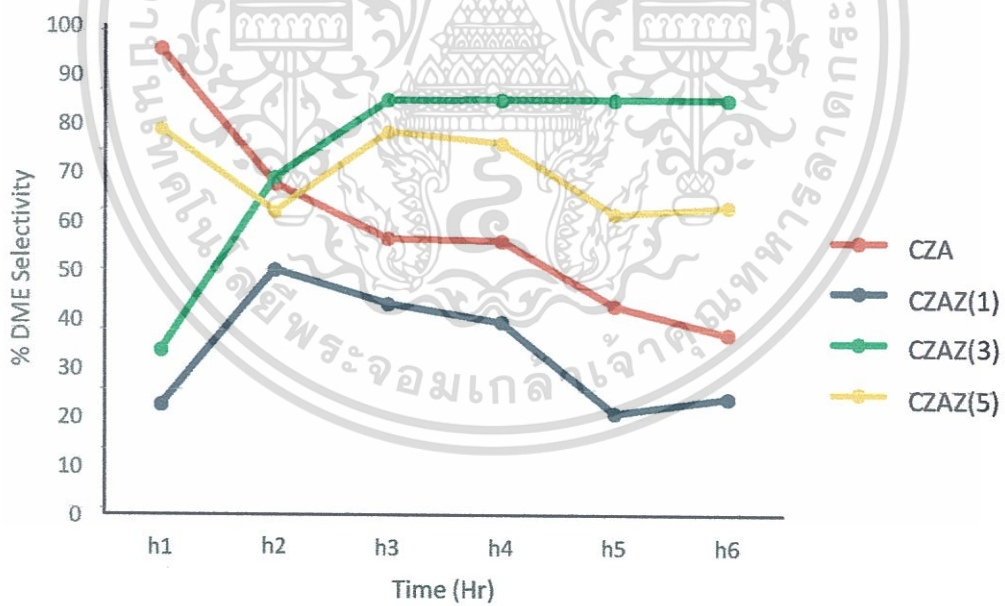
จากผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน γ-Al₂O₃ พบว่า พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มขึ้นเมื่อมีการปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% แสดงให้เห็นว่ามีพื้นที่ผิวมากที่สุด 162.0 m²/g เมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ 5 mol% จะเห็นว่ามีพื้นที่ผิวน้อยลง เนื่องจากเซอร์โคเนียมออกไซด์เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ปรับปรุงด้วย ZrO₂ 0.45 cm³/g ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วย ZrO₂ 1 mol% 0.46 cm³/g ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วย ZrO₂ 3 mol% 0.57 cm³/g และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วย ZrO₂ 5 mol% 0.39 cm³/g เมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ในอัตราส่วนที่มากขึ้นทำให้ปริมาตรรูพรุนลดน้อยลง เนื่องจาก ZrO₂ เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2 การศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10.00 มิลลิเมตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม ขั้นตอนการทดลองจะปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ CO : H₂ เท่ากับ 1 : 1 โดยโมล อุณหภูมิที่ของเตาปฏิกรณ์ใช้ในการทดลองคือ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์โดยเฉลี่ย 20 มิลลิลิตรต่อนาที และ อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 10.20 กรัมชั่วโมงต่อโมลผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกเก็บทุก ๆ 1 ชั่วโมง การวิเคราะห์แยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา เป็นการวิเคราะห์ร้อยละผลผลิตและร้อยละความจำเพาะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์บน γ -Al₂O₃ เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกัน จะได้ไดเมทิลอีเทอร์และผลิตภัณฑ์อื่นๆอยู่ในรูปของแก๊ส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย Offline Gas Chromatography รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ VARIAN โดยใช้คอลัมน์ CP-7538 ต่อกับ Thermal Conductivity Detector (TCD) เพื่อวิเคราะห์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊สอาร์กอน (Ar) และคอลัมน์ HP-PLOT/Q ต่อกับ Flame Ionization Detector (FID) เพื่อวิเคราะห์ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น ๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น

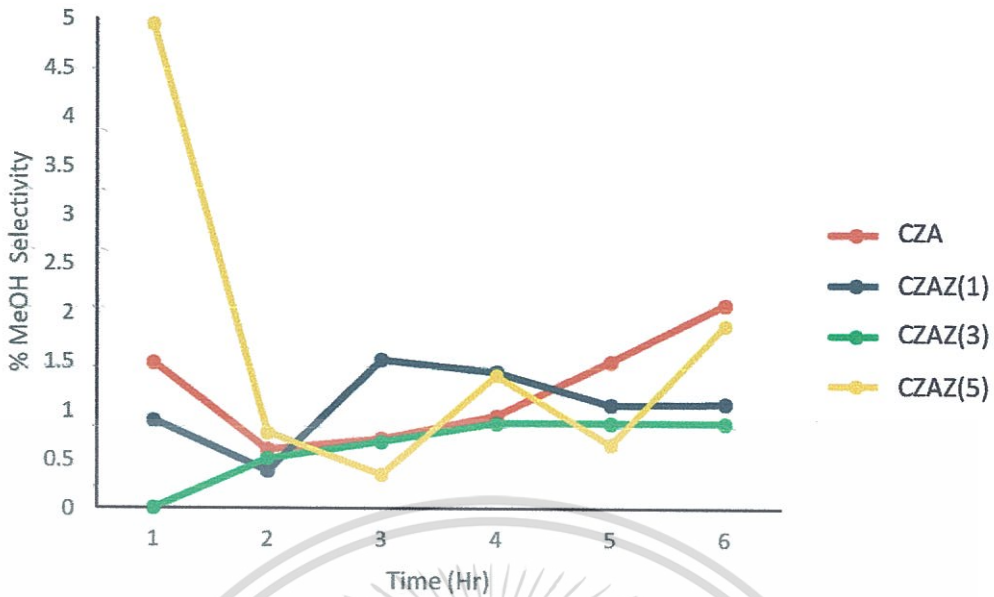


รูปที่ 4.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมลบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

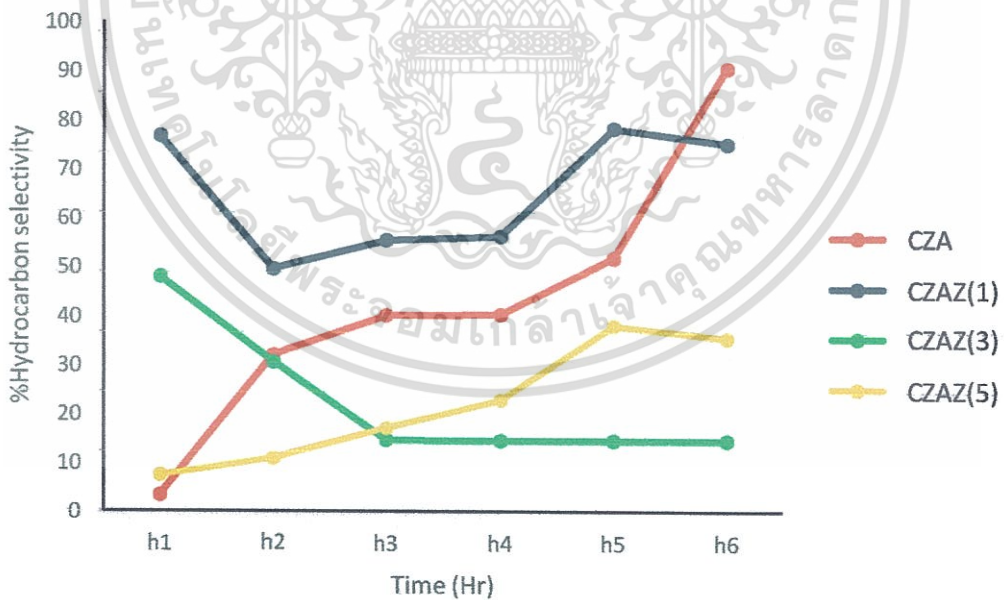


รูปที่ 4.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

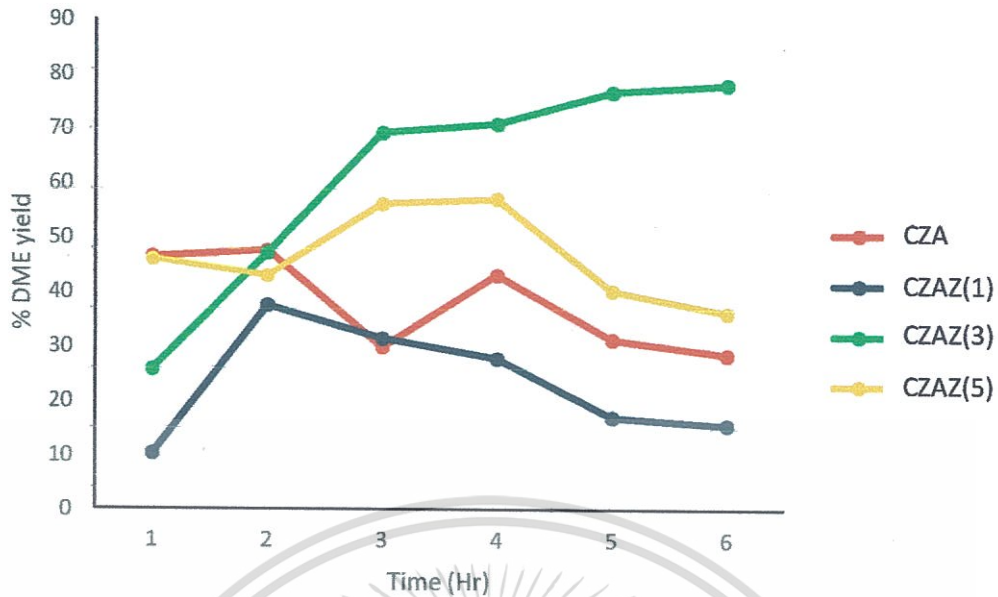


รูปที่ 4.16 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่น ๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ตารางที่ 4.3 ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เฉลี่ยของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Notation ^a	CO Conversion (%)	Selectivity (%)			Yield of DME (%)
		DME	Methanol	By-Products ^b	
CZAZ(0) / A*	66.20	59.17	1.22	42.94	37.61
CZAZ(1) / A*	68.00	33.30	1.05	65.14	23.11
CZAZ(3) / A*	81.87	73.68	0.63	22.67	61.16
CZAZ(5) / A*	66.08	69.92	1.62	21.84	46.27

^a ตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ โดย C, Z, A, Z คือ CuO, ZnO, Al₂O₃, ZrO₂ และ A* คือ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

^b ปริมาณของผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่เกิดขึ้น เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน บิวเทน เป็นต้น ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลของการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 3 และ 5 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ที่สภาวะคงที่สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ขึ้นกับ 2 ปัจจัยที่สำคัญ ปัจจัยแรกคือพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์สำหรับปฏิกิริยา CO hydrogenation (Methanol formation) โดยโลหะคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็น Active sites ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวสนับสนุน (Supporter) ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของผลึกคอปเปอร์และช่วยลดโอกาสการเกิดการรวมตัวกันของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และ อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวส่งเสริม (Promoter) เพื่อช่วยเพิ่มความทนทานต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Thermal stability)

อีกปัจจัยหนึ่งคือวิธีการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ลงไป ซึ่งการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองเมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง Gas Chromatography พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/A* CZAZ(1)/A* CZAZ(3)/A* และ CZAZ(5)/A* มีค่าเท่ากับ 66.20 68.00 81.87 และ 66.08 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของ CZAZ(0)/A* CZAZ(1)/A* CZAZ(3)/A* และ CZAZ(5)/A* มีค่าเท่ากับ 59.17 33.30 73.68 และ 69.92 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ของ CZAZ(0)/A* CZAZ(1)/A* CZAZ(3)/A* และ CZAZ(5)/A* มีค่าเท่ากับ 37.61 23.11 61.16 และ 46.27 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

จะเห็นว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3 mol% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ นั้นการเกิดปฏิกิริยา CO hydrogenation (Methanol formation) และ Methanol Dehydration จึงให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุด เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 และ 5 mol% นอกจากนี้การปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มากเกินไปจะทำให้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนจึงมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา CO hydrogenation (Methanol formation) ลดลง และเมื่อนำมาเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol% และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5 mol% ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5 mol%) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทานอล และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น ๆ เนื่องจากเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มากเกินไปส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวกัน ดังนั้นจึงเป็นผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในโครงการพิเศษนี้ได้นำเสนอเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ ในอัตราส่วน 1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ ไดมethyl ether จากแก๊สสังเคราะห์ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy, SEM) การหาขนาดผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) การวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) และการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์ ได้ผลการวิจัยเป็นดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(0) CZAZ(1) CZAZ(3) และ CZAZ(5) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) อะลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และเซอร์โคเนียมไนเตรตไฮเดรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ตกตะกอนกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) พบว่าเกิดตะกอนสีฟ้าของคอปเปอร์ หลังจากนั้นนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนต ให้เป็นสารประกอบออกไซด์ จะได้ตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะ เป็นสีดำ

เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้นำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(0) CZAZ(1) CZAZ(3) และ CZAZ(5) เป็น 9.7463 กรัม 9.4268 กรัม 9.1344 กรัม และ 9.5842 กรัม ตามลำดับ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปผสมกับแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ใช้วิธีการผสมทางกายภาพ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

5.2 สรุปผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์องค์ประกอบของสาร พบว่าภายใน ตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(0) CZAZ(1) CZAZ(3) และ CZAZ(5) มีปริมาณของเซอร์โคเนียมออกไซด์ เป็น 0 0.63 2.67 และ 4.87 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งมีความใกล้เคียงกับปริมาณทางทฤษฎี จึงสามารถใช้ปริมาณ นี้แทนในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ ผลจากการพิสูจน์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(0) CZAZ(1) CZAZ(3) และ CZAZ(5) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์จะส่งผล ให้ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ลดลง เนื่องจากอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์เข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ และทำให้เพิ่มการกระจายตัวจากเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เข้าไปผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์

2. เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า เมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ แต่เซอร์โคเนียมออกไซด์ไม่แสดงตำแหน่งในการตรวจสอบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากมีปริมาณที่น้อยมากจึงไม่ปรากฏตำแหน่ง การเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ขนาดของผลึกเล็กลง เนื่องจากเซอร์โคเนียมเข้าไปทำให้คอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(5) เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มากเกินไป ทำให้เซอร์โคเนียมออกไซด์จับตัวกันและเข้าไปทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง

3. เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยการวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน จากการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(0) CZAZ(1) CZAZ(3) และ CZAZ(5) มีค่าเท่ากับ 158.8 156.3 162.0 และ 121.4 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(3) มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มากที่สุด จึงส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่ได้มีขนาดเล็ก

4. จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุง ด้วยปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เหมาะสม ทำให้การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ดียิ่งขึ้น แสดงให้เห็นได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่ง CZAZ(0)/ γ -Al₂O₃, CZAZ(1)/ γ -Al₂O₃, CZAZ(3)/ γ -Al₂O₃ และ CZAZ(5)/ γ -Al₂O₃ มีค่าร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 37.61 23.11 61.16 และ 46.27 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(3)/ γ -Al₂O₃ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เนื่องจากการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้ขนาดผลึกเล็กลง พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CZAZ(3)/ γ -Al₂O₃ ทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

5.3 ข้อเสนอแนะ

ในโครงการพิเศษต่อไปควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃) ที่ทำการปรับปรุงด้วยโลหะตัวอื่น ๆ เพื่อศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการเอ็บซุ่มแบบเปียก (Impregnation) เนื่องจากใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน ขั้นตอนในการสังเคราะห์ที่มีหลายขั้นตอน และความเข้มข้นของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพื่อให้เกิดการตกตะกอนที่สมบูรณ์ และเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. **เชื้อเพลิงจากยางรถยนต์เก่า**. [Online]. Available : www.dpim.go.th/service/download?articleid=3501&F=6473.
- กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2554. **ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)**. [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf.
- เกียรติพงษ์ ไต้การ. 2558. **X-ray Fluorescence XRF**. [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/x-ray-analysis-instrument-menu/item/88-เครื่องวิเคราะห์การเรืองรังสีเอกซ์-xrf.html>.
- จิตริน ชัยประภา. **สถานีทดลอง BL6b: micro-XRF**. [Online]. Available : <http://www.slri.or.th/th/index.php/beamline/bl6b-micro-xrf.html>.
- ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ มหาวิทยาลัยรังสิต. **เซอร์โคเนีย**. [Online]. Available : <https://www.rsu.ac.th/engineer/che/news/News%20Data/เซอร์โคเนียม.pdf>
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. **เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันและเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRD / XRF Techniques, X-ray)**. [Online]. Available : <https://www.mtec.or.th/mcu/phcl/index.php/th/2014-09-04-06-23-37/14-uncategorised/28-x-ray>
- สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. **การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy)**. [Online]. Available : <http://www.nst.or.th/article/article494/article49418.htm>.
- สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. **การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุคูดซับ**. [Online]. Available : http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2555_189_60_p22-24.pdf.
- สุรศักดิ์ ไวทยวงศ์สกุล. **ทองแดง**. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/DECEMBER/radio12-2.htm>.
- สุรศักดิ์ ไวทยวงศ์สกุล. **อลูมินา วัสดุสารพัดประโยชน์**. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/FEBRUARY/RADIO2-5.HTM>.
- สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. **DME พลังงานทางเลือกชนิดใหม่ทดแทน LPG**. [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/10_58%20km_DME.pdf.
- สำนักพัฒนาอุตสาหกรรม. **ไดเมทิลอีเทอร์ (DIMETHYL ETHER)**. [Online]. Available : http://asp.plastics.or.th:8001/Article_Detail.aspx?id=42.
- Acros Oraganics. **Zirconyl(IV)nitratehydrate**. [Online]. Available : [http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CatalogSearch&SearchString=Zirconyl\(IV\)nitrate](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CatalogSearch&SearchString=Zirconyl(IV)nitrate).
- Aluminium oxide**. [Online]. Available : https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide.
- Copper (II) oxide**. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide).
- Faen Song, Yisheng Tan , Hongjuan Xie , Qingde Zhang , Yizhuo Han. 2014. "Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu-ZnO-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Al_2O_3 - $\text{ZrO}_2(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bifunctional catalysts : Effect of Zr-loading.” *Fuel Processing Technology* 126 : 88–94.
- Irene Sierra, Javier Ereña, Andrés T., Aguayo, José M., Arandes, Martin Olazar, Javier Bilbao. 2011. “Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether.”. *Applied Catalysis B: Environmental*. 106(1–2) : 167-173.
- J.H.Flores, D.P.B. Peixoto, L.G. Appel, R.R. de Avillez, M.I. Pais da Silva. 2011. “The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas.” *Catalysis Today*. 172 : 218-225.
- J.-L. Li a & T. Inui. 1996. “Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures.” *Applied Catalysis A: General*. 137 : 105-117.
- Ki-Won Jun, Wen-jie Shen, K.S. Rama Rao, Kyu-Wan Lee. 1998. “Residual sodium effect on the catalytic activity of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ in methanol synthesis from CO_2 hydrogenation.” *Applied Catalyst A: General*. 174 : 231-238.
- Miriam Stiefel, Ruaa Ahmad, Ulrich Arnold, Manfred Döring. 2011. “Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions.”. *Fuel Processing Technology*. 92(8): 1466-1474.
- Seungcheol Lee, Katia Schneider, Julia Schumann, Aswani K. Mogalicherla, Peter Pfeifer, Roland Dittmeyer. 2015. “Effect of metal precursor on $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ synthesized by flame spray pyrolysis for direct DME production.” *Chemical Engineering Science*. 138 : 194-202.
- Seyyed Yaghoob Hosseini, Mohammad Reza Khosravi Nikou. 2014. “Investigation of different precipitating agents effects on performance of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(6) : 4421-4428.
- Yanqiao Zhao, Jixiang Chen and Jiyan Zhang. 2007. “Effects of ZrO_2 on the Performance of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO_2 Hydrogenation.” *Journal of Natural Gas Chemistry*. 16 : 389–392.

ภาคผนวก



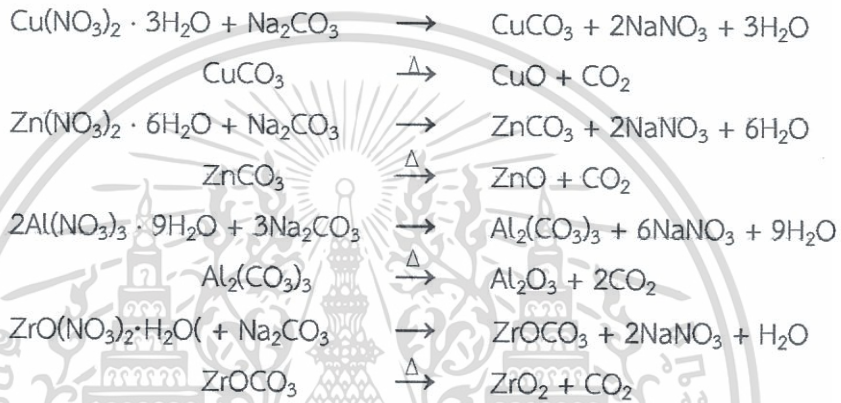
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃: CZA) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂: CZAZ)

สมการเคมี



การคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	241.60 g/mol
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	297.48 g/mol
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไนเตรต (2Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)	374.98 g/mol
มวลโมเลกุลของโซเดียมคาร์บอเนต (Na ₂ CO ₃)	105.99 g/mol
มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนีย (IV) ไนเตรตไฮเดรต (ZrO(NO ₃) ₂ ·H ₂ O)	249.25 g/mol
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	79.55 g/mol
มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	81.41 g/mol
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al ₂ O ₃)	101.96 g/mol
มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO ₂)	123.22 g/mol
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al ₂ O ₃)	262.92 g/mol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃) 10 กรัม

การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{CuO } 79.55 \text{ g.} & \text{จาก } 241.60 \text{ g.} \\ \text{CuO } 6.00 \text{ g.} & \text{จะได้ } \frac{6.00 \times 241.60}{79.55} = 18.2225 \text{ g.} \end{array}$$

การคำนวณน้ำหนักซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂·6H₂O) ที่ต้องชั่ง

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

การคำนวณน้ำหนักอะลูมิเนียมไนเตรต (2Al(NO₃)₃·9H₂O) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 101.96 g.} & \text{จาก } 374.98 \text{ g.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1.00 g.} & \text{จะได้ } \frac{1.00 \times 374.98}{101.96} = 3.6777 \text{ g.} \end{array}$$

การคำนวณน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ที่ต้องชั่ง

จากสมการเคมี จะได้ว่า

$$\begin{array}{ll} \text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} & = \frac{9.1113}{241.60} = 0.0377 \text{ mol.} \\ \text{Mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & = \frac{10.9623}{297.48} = 0.0368 \text{ mol.} \\ \text{Mol 2Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} & = \frac{3.6777}{374.98} = 0.0098 \text{ mol.} \\ \text{Mol Na}_2\text{CO}_3 & = \text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mol 2Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ & = 0.0377 + 0.0368 + 0.0098 \\ & = 0.0843 \text{ mol.} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 1 mol.} & \text{จาก } 105.99 \text{ g.} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 0.0843 mol.} & \text{จะได้ } \frac{0.0843 \times 105.99}{1} = 8.9349 \text{ g.} \end{array}$$

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ทำ การปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์โมล (CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ 1%) 10 กรัม

การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{CuO } 79.55 \text{ g.} & \text{จาก } 241.60 \text{ g.} \\ \text{CuO } 5.94 \text{ g.} & \text{จะได้ } \frac{5.94 \times 241.60}{79.55} = 18.0403 \text{ g.} \end{array}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$\begin{array}{ll} \text{ZnO} & 81.41 \text{ g.} \quad \text{จาก } 297.48 \text{ g.} \\ \text{ZnO} & 2.97 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{2.97 \times 297.48}{81.41} = 10.8527 \text{ g.} \end{array}$$

การคำนวณน้ำหนักอะลูมิเนียมไนเตรต ($2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{Al}_2\text{O}_3 & 101.96 \text{ g.} \quad \text{จาก } 374.98 \text{ g.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 0.99 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{0.99 \times 374.98}{101.96} = 3.6410 \text{ g.} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{ll} \text{ZrO}_2 & 123.22 \text{ g.} \quad \text{จาก } 249.25 \text{ g.} \\ \text{ZrO}_2 & 0.10 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{0.10 \times 249.25}{123.22} = 0.2023 \text{ g.} \end{array}$$

การคำนวณน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{MolCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} & = \frac{18.0403}{241.60} = 0.0747 \text{ mol.} \\ \text{MolZn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & = \frac{10.8527}{297.48} = 0.0365 \text{ mol.} \\ \text{Mol}2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} & = \frac{3.6410}{374.98} = 0.0097 \text{ mol.} \\ \text{MolZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} & = \frac{0.2023}{249.25} = 0.0008 \text{ mol.} \\ \text{Mol Na}_2\text{CO}_3 & = \text{MolCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MolZn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MolZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ & \quad + \text{Mol}2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ & = 0.0747 + 0.0365 + 0.0097 + 0.0008 \\ & = 0.1217 \text{ mol.} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 1 \text{ mol.} \quad \text{จาก } 105.99 \text{ g.} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 0.1217 \text{ mol.} \quad \text{จะได้ } \frac{0.1217 \times 105.99}{1} = 12.8990 \text{ g.} \end{array}$$

ตารางที่ ก.1 แสดงการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

%ZrO ₂ (กรัม)	ZrO(NO ₃) ₂ ·H ₂ O (กรัม)	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (กรัม)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (กรัม)	2Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (กรัม)	Na ₂ CO ₃ (กรัม)
0	0	18.2225	10.9623	3.6777	8.9349
1	0.2023	18.0403	10.8527	3.6410	12.8990
3	0.6068	17.6758	10.6334	3.5674	12.8036
5	1.0114	17.3114	10.4142	3.4939	12.7294

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี

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

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃)

สัดส่วนโมล			มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น			มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์		
Cu	Zn	Al	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃
1	1	1	241.60	297.48	374.98	79.55	81.41	101.96

ตารางที่ ก.3 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃)

สัดส่วนโมล			น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)			น้ำหนักรวมทางทฤษฎีรวม (กรัม)
Cu	Zn	Al	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	CuOZnOAl ₂ O ₃
1	1	1	6.00	3.00	1.00	10.00

ตารางที่ ก.4 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂)

มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น				มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ZrO(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	ZrO ₂ - CuOZnOAl ₂ O ₃
241.60	297.48	374.98	249.25	386.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂)

CuO-ZnO- Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (X mol%)	น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)				น้ำหนักรวมทางทฤษฎี รวม (กรัม)
	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	
1	5.94	2.97	0.99	0.1	10.00
3	5.82	2.91	0.97	0.3	10.00
5	5.70	2.85	0.95	0.5	10.00

การคำนวณร้อยละผลผลิต (%Yield)

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

ตารางที่ ก.6 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂)

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต (%)
	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	10.4563	9.7463	10.0000	97.46
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 1%	11.2463	9.4268	10.0000	94.27
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 3%	10.6842	9.1344	10.0000	91.34
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 5%	12.3456	9.5842	10.0000	95.84

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลอง

1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย BET

1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา (CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃)

Sample weight	: 0.0419 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 23.2 hrs.
Analysis Time	: 551.2 min		

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน γ-Al₂O₃

P/Po	Volume 1 [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
4.9755e-02	30.7652	1.362E+00
7.9853e-02	33.5940	2.607E+00
1.050e-01	35.9697	2.623E+00
1.3038e-01	38.4647	3.119E+00
1.5573e-01	40.6200	3.633E+00
1.8099e-01	42.6988	4.141E+00
2.0741e-01	43.6561	4.796E+00
2.3111e-01	45.5186	5.283E+00
2.5561e-01	47.6852	5.762E+00
2.8098e-01	49.0446	6.375E+00
3.0715e-01	50.4668	7.028E+00

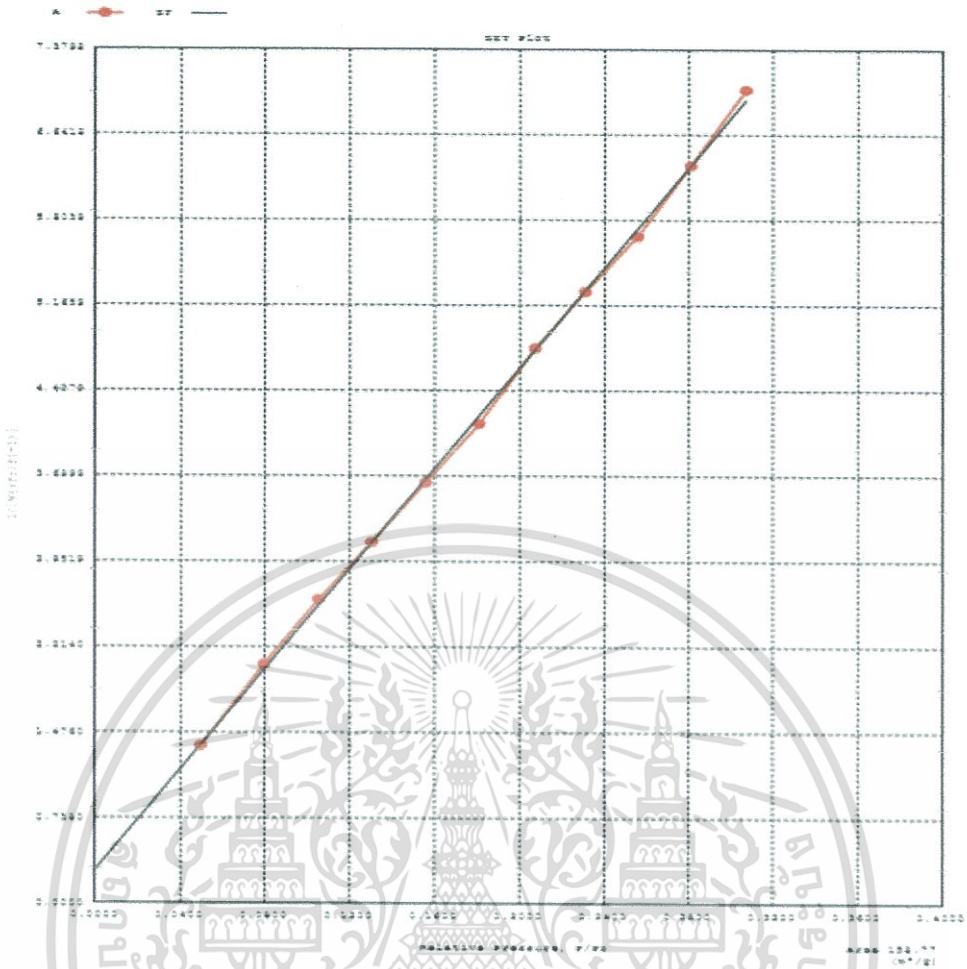
$$\text{Area} = 1.588\text{E}+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Slope} = 2.164\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 2.953\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999667$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งาน $\text{Corr} = 0.999667$ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.588E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	2.567E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.588E+02 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3463.2 Å at P/Po = 0.99448	4.520E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.139E+02 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1% บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{1\%/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Sample weight	: 0.0473 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 24.4 hrs.
Analysis Time	: 591.4 min		

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 1% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

P/Po	Volume 1 [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.7192e-02	31.1647	1.557E+00
8.0668e-02	33.2252	2.113E+00
1.0582e-01	35.0101	2.705E+00
1.3097e-01	36.8019	3.276E+00
1.5511e-01	38.7584	3.790E+00
1.8025e-01	40.5300	4.341E+00
2.0550e-01	42.3230	4.890E+00
2.3001e-01	44.4761	5.374E+00
2.5400e-01	46.6321	5.842E+00
2.8134e-01	47.9436	6.533E+00
3.0510e-01	49.6545	7.075E+00

$$\text{Area} = 1.563\text{E}+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

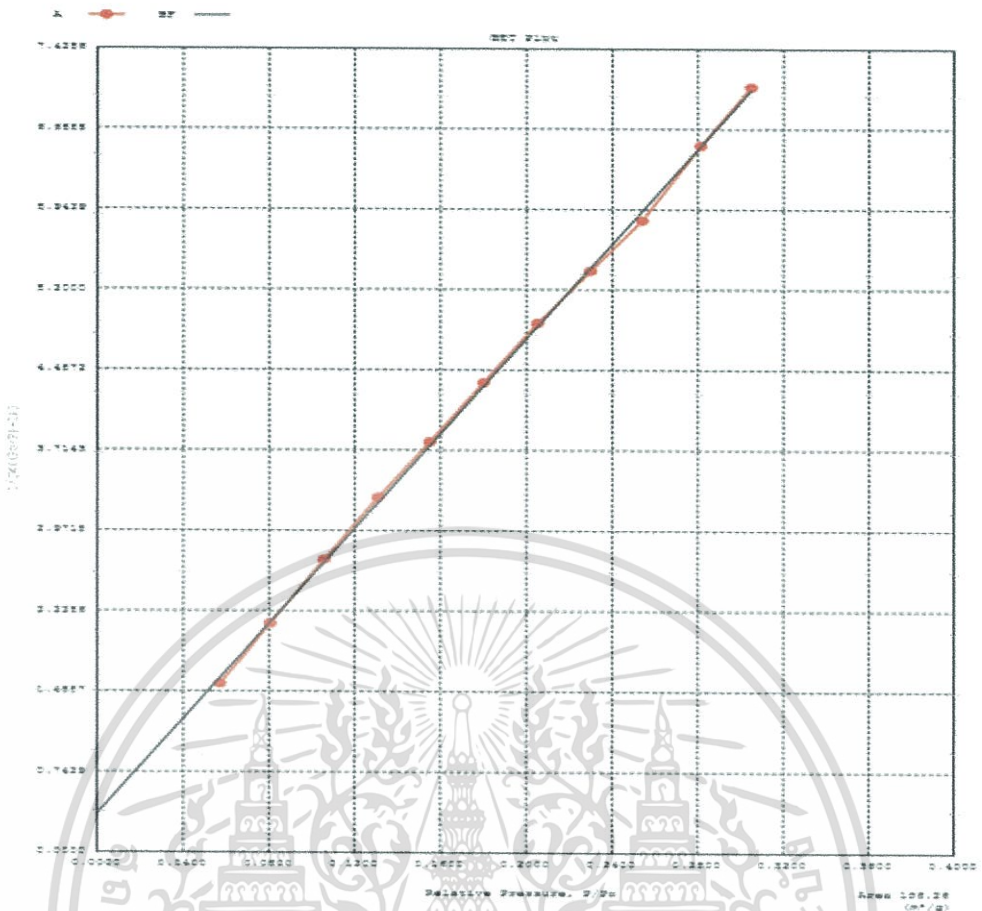
$$\text{Slope} = 2.193\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 3.590\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999734$$

$$\text{C} = 6.208\text{E}+01$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียมออกไซด์ 1% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.	1.563E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	2.553E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.563E+02 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 22854.3 Å at P/P ₀ = 0.99917	4.569E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.170E+02 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3% บนแกมมา-อะลูมินา ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{1\%/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Sample weight	: 0.0485 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 22.7 hrs.
Analysis Time	: 570.7 min		

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 3% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

P/Po	Volume 1 [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.7295e-02	30.9229	1.573E+00
7.9662e-02	33.3402	2.077E+00
1.0554e-01	35.3841	2.668E+00
1.3140e-01	37.0781	3.265E+00
1.5480e-01	39.4699	3.713E+00
1.7988e-01	41.4291	4.236E+00
2.0548e-01	43.3052	4.778E+00
2.2900e-01	45.7759	5.191E+00
2.5473e-01	47.7107	5.732E+00
2.8065e-01	49.7305	6.277E+00
3.0695e-01	50.8643	6.967E+00

$$\text{Area} = 1.620\text{E}+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

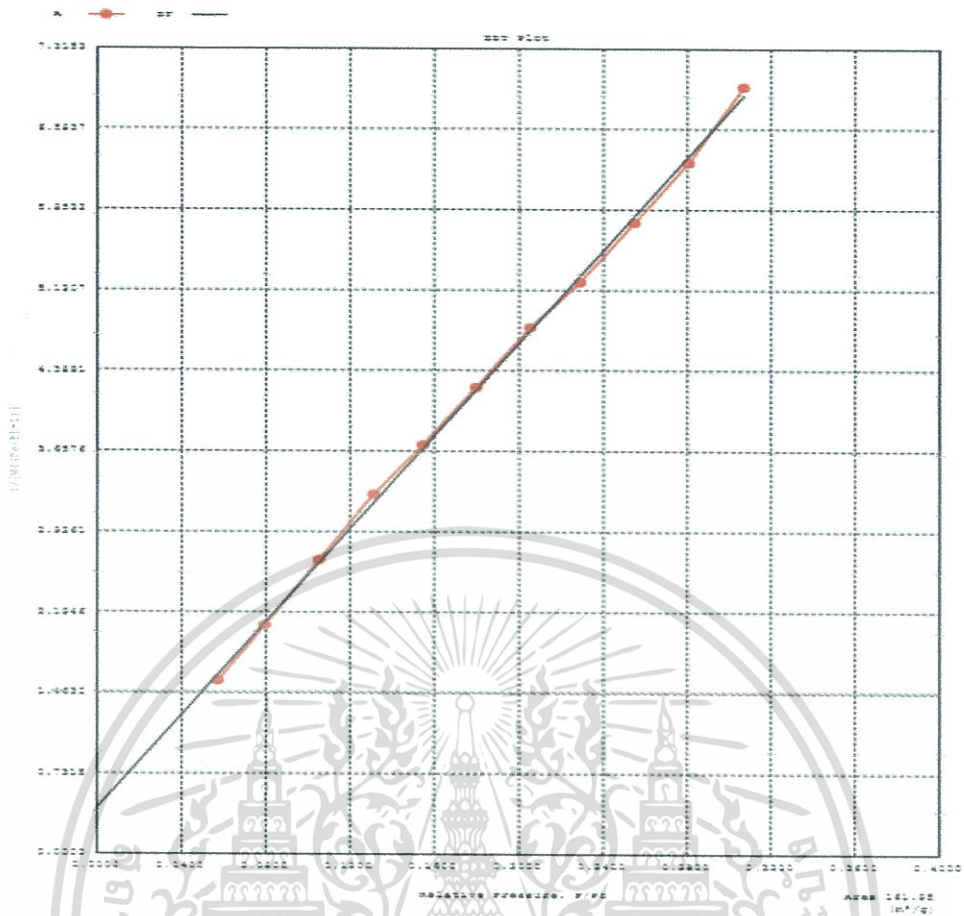
$$\text{Slope} = 2.108\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 4.198\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999548$$

$$\text{C} = 5.123\text{E}+01$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียมออกไซด์ 3% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.	1.620E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	2.674E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.620E+02 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 4166.6 Å at P/Po = 0.99542	5.653E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.357E+02 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5% บนแกมมา-อะลูมินา (CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ 1%/ γ -Al₂O₃)

Sample weight	: 0.0547 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 20.7 hrs.
Analysis Time	: 396.8 min		

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5% บน γ -Al₂O₃

P/Po	Volume 1 [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.7796e-02	27.5104	1.784E+00
8.5719e-02	28.8009	2.605E+00
1.1054e-01	30.2208	3.290E+00
1.3587e-01	31.4993	3.994E+00
1.6074e-01	32.7748	4.675E+00
1.8616e-01	33.9569	5.390E+00
2.1229e-01	34.7556	6.204E+00
2.3599e-01	35.9786	6.869E+00
2.6068e-01	37.3170	7.560E+00
2.8540e-01	38.6477	8.268E+00
3.1089e-01	39.9386	9.038E+00

$$\text{Area} = 1.214E+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

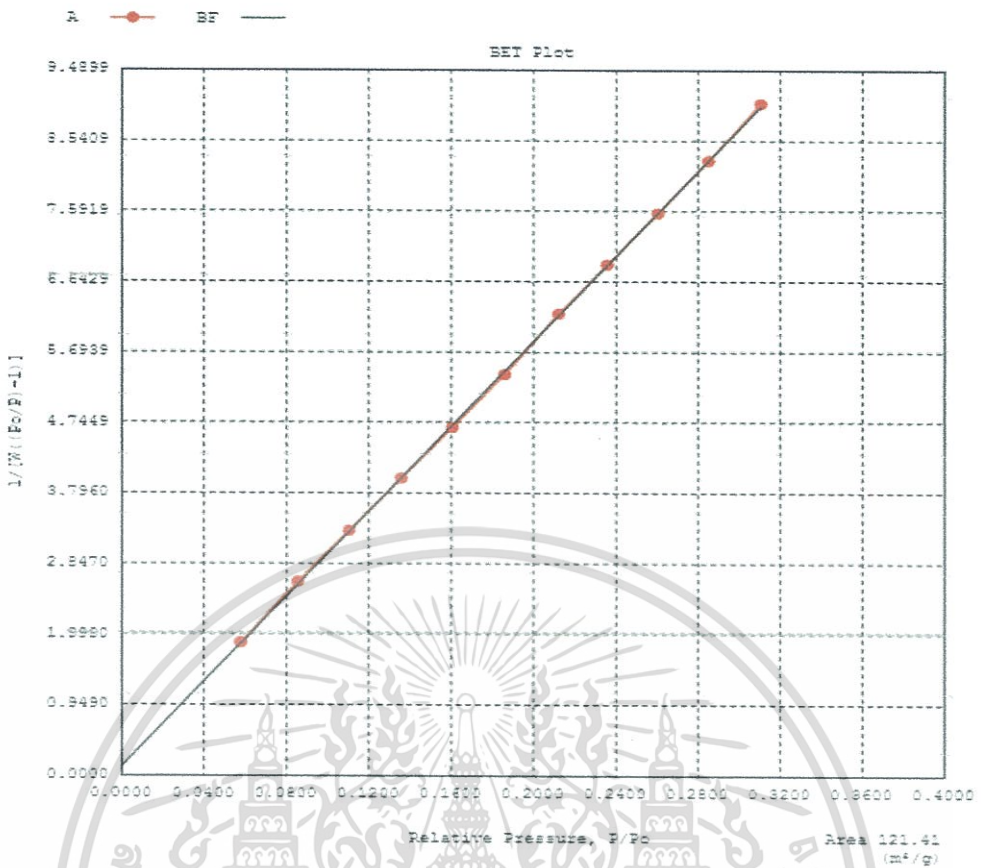
$$\text{Slope} = 2.856E+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 1.231E-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999937$$

$$C = 2.331E+02$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวปฏิกิริยาออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ 5% บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.214E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	1.949E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	6.375E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	5.765E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2694.7 Å at P/P ₀ = 0.99288	3.874E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	3.106E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	9.197E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Sample weight	: 0.0458 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 25.5 hrs.
Analysis Time	: 686.0 min		

ตารางที่ ข.5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

P/Po	Volume 1 [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.4262e-02	42.6747	1.076E+00
7.7788e-02	46.2891	1.458E+00
1.0425e-01	49.2677	1.890E+00
1.2964e-01	51.9686	2.293E+00
1.5602e-01	54.1229	2.733E+00
1.7905e-01	57.0059	3.061E+00
2.0495e-01	59.5321	3.465E+00
2.2834e-01	62.1325	3.810E+00
2.5218e-01	65.7251	4.105E+00
2.7915e-01	68.1347	4.547E+00
3.0433e-01	70.5242	4.963E+00

Area = 2.224E+02 m²/g

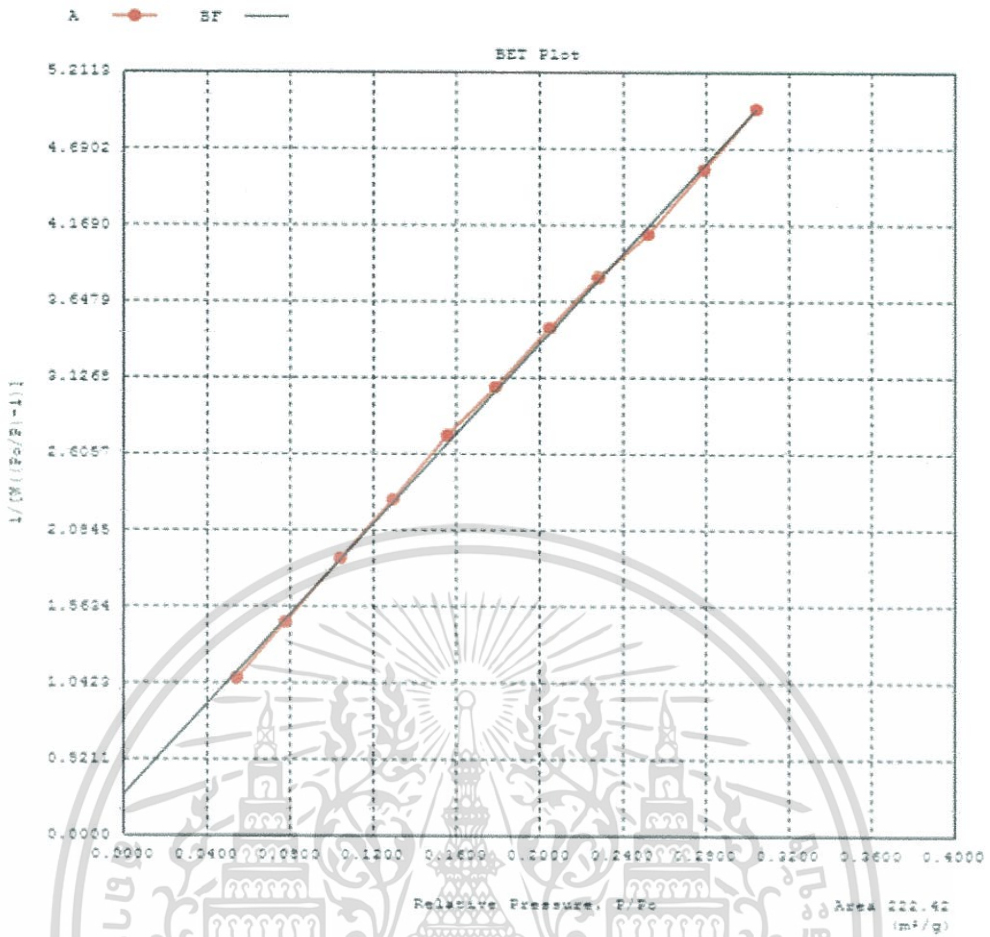
Slope = 1.537E+01

Y - Intercept = 2.832E-01

Correlation Coefficient = 0.999669

C = 5.529E+01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.	2.224E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	3.623E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.224E+02 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5219.3 Å at P/Po = 0.99634	1.086E+00 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.953E+02 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion)

1. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{\text{CO Mole (Initial Amount)} - \text{CO Mole (Final Amount)}}{\text{CO Mole (Initial Amount)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

▪ คิดที่ชั่วโมงที่ 1

จากสูตร $PV = nRT$, $n = \frac{PV}{RT}$

ขาเข้า ; $P = 1.003 \text{ atm}$ $V_{in} = 20 \text{ mL / min}$
 $R = 82.06 \text{ mLatm / Kmol}$ $T = 301 \text{ K}$

$$n (\text{syngas}) = \frac{(1.003 \text{ atm})(20 \frac{\text{mL}}{\text{min}})}{(82.06 \frac{\text{mLatm}}{\text{Kmol}})(301 \text{ K})} = 0.00081214 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$n (\text{in}) = \text{Syngas's standard peak area} \times n (\text{syngas})$; peak area จาก GC-TCD

$$= 9.3990 \times 0.00081214 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$= 0.0076333 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

ขาออก ; $P = 1.003 \text{ atm}$ $V_{in} = 20 \text{ mL / min}$
 $R = 82.06 \text{ mLatm / Kmol}$ $T = 301 \text{ K}$

$$n (\text{syngas}) = \frac{(1.003 \text{ atm})(20 \frac{\text{mL}}{\text{min}})}{(82.06 \frac{\text{mLatm}}{\text{Kmol}})(301 \text{ K})} = 0.00081214 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$n (\text{out}) = \text{Syngas's peak area of each hours} \times n (\text{syngas})$; peak area จาก GC-TCD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 4.8295 \times 0.00081214 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$= 0.00392223 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

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

$$= \frac{0.0076333 \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0.00392223 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{0.0076333 \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \times 100$$

$$= 48.6167 \%$$

Hour	n (in)	n (out)	% CO Conversion
1	0.0076333	0.00392223	48.6167
2	0.0076333	0.00228763	70.0307
3	0.0076333	0.00362555	52.5033
4	0.0076333	0.00178873	76.5666
5	0.0076333	0.00207412	72.8279
6	0.0076333	0.00178232	76.6506
		Average	66.1993

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิด (Selectivity)

1. ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ $T = 301 \text{ K}$ และ $P = 1.003 \text{ atm}$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

และ

$$\text{All products} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{standard peak (STD)}}$$

โดย

$$2 \text{ DME} = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{All product}} \right] \times 2$$

$$2 \text{ DME} = \left[\frac{0.0081214 \times 28700}{31567} \right] \times 2$$

$$= 0.01476759 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

C_1 คำนวณได้จาก

$$C = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + C_{O_2}} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{0.00081214 \times (893+882)}{31567} \right] \times 1$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 0.000045666 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_2 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 2$$

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

$$C_3 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 3$$

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

$$C_4 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 4$$

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

$$C_5 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 5$$

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

$$CO_2 = \left[\frac{0.00081214 \times (1092)}{31567} \right] \times 1$$

$$= 0.00002809 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

จากสูตร

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

$$= \left[\frac{0.001476759 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \times 100}{(45.666 + 0 + 0 + 0 + 0 + 28.09) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \right]$$

$$= 95.24 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชั่วโมง	Area peak (x 10 ⁻⁶)							% Selectivity DME	
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂	2DME		
1	45.66	0	0	0	0	28.09	1476.76	95.24	
2	87.39	79.08	163.28	170.42	59.12	1.37	1175.31	67.70	
3	109.05	98.17	217.32	262.48	104.48	1.77	1029.91	56.49	
4	109.95	95.77	213.75	268.83	115.90	1.96	1027.40	56.03	
5	154.33	122.91	277.21	369.41	173.46	1.07	817.22	42.66	
6	183.20	134.42	367.66	237.91	220.17	0.85	669.64	36.92	
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								59.17

2. คำนวณความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอล

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

ตัวอย่างการคำนวณ คำนวณความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl₂O₃/γ-Al₂O₃ ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

- คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301 K และ P = 1.003 atm

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{MeOH}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

และ

$$\text{All products} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{standard peak (STD)}}$$

โดย

$$\text{MeOH} = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{All product}} \right]$$

$$\text{MeOH} = \left[\frac{0.00081214 \times 893}{31567} \right]$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 0.0000229748 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

C₁ คำนวณได้จาก

$$C = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + \text{CO}_2 + \text{MeOH} + 2\text{DME}} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{0.00081214 \times (882)}{31567} \right] \times 1$$

$$= 0.0000136806 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_2 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 2$$

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

$$C_3 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 3$$

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

$$C_4 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 4$$

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

$$C_5 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 5$$

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

$$\text{CO}_2 = \left[\frac{0.00081214 \times (1092)}{31567} \right] \times 1$$

$$= 0.0000280946 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$2 \text{ DME} = \left[\frac{0.00081214 \times (28700)}{31567} \right] \times 2$$

$$= 0.001476765 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

จากสูตร

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{MeOH}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

$$= \left[\frac{0.0000229748 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \times 100}{(22.69+0+0+0+0+28.09+22.98+1476.77) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \right]$$

$$= 1.48 \%$$

ชั่วโมง	Area peak ($\times 10^{-6}$)								% Selectivity MeOH
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂	2DME	MeOH	
1	22.69	0	0	0	0	28.09	1476.77	22.67	1.48
2	77.38	79.08	163.28	119.76	59.12	1.37	1175.31	10.01	0.59
3	96.79	98.17	217.32	175.75	104.48	1.77	1029.91	12.26	0.71
4	93.63	95.77	213.75	176.88	115.90	1.96	1027.40	16.32	0.94
5	127.64	122.91	277.21	238.36	173.46	1.068	817.22	26.69	1.50
6	145.49	134.42	367.66	237.91	220.17	1.23	669.64	37.70	2.08
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								1.22

3. ร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ T = 301 K และ P = 1.003 atm

$$\% \text{HC Selectivity} = \frac{\text{HC}}{\sum_{i=0}^n C} \times 100$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานภายในเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ

$$\text{All products} = \frac{\text{Total hydrocarbon area peak}}{\text{standard peak (STD)}}$$

โดย

$$\text{HC} = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{All product}} \right]$$

C₁ คำนวณได้จาก

$$C = \left[\frac{n (\text{syngas}) \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{standard peak (STD)}} \right]}{\text{C1+C2+C3+C4+C5+CO}_2\text{+MeOH+2DME}} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{0.00081214 \times (882)}{31567} \right] \times 1$$

$$= 0.0000226918 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_2 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 2$$

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

$$C_3 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 3$$

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

$$C_4 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 4$$

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

$$C_5 = \left[\frac{0.00081214 \times (0)}{31567} \right] \times 5$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$\text{CO}_2 = \left[\frac{0.00081214 \times (1092)}{31567} \right] \times 1$$

$$= 0.0000280946 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$2 \text{ DME} = \left[\frac{0.00081214 \times (28700)}{31567} \right] \times 2$$

$$= 0.001476765 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{MeOH} = \left[\frac{0.00081214 \times 893}{31567} \right]$$

$$= 0.0000229748 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

จากสูตร

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{HC}}{\sum_{i=0}^n C_i} \times 100$$

$$= \left[\frac{(22.69+0+0+0+0+28.09) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \times 100}{(22.69+0+0+0+0+28.09+1476.77+22.97) \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \right]$$

$$= 3.28 \%$$

ชั่วโมง	Area peak ($\times 10^{-6}$)								% Selectivity HC
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂	2DME	MeOH	
1	22.69	0	0	0	0	28.09	1476.77	22.67	3.28
2	77.38	79.08	163.28	119.76	59.12	1.37	1175.31	10.01	31.94
3	96.79	98.17	217.32	175.75	104.48	1.77	1029.91	12.26	39.98
4	93.63	95.77	213.75	176.88	115.90	1.96	1027.40	16.32	40.12
5	127.64	122.91	277.21	238.36	173.46	1.068	817.22	26.69	51.76
6	145.49	134.42	367.66	237.91	220.17	1.23	669.64	37.70	90.59
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง								42.94

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การคำนวณค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (Yield)

1. ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์

$$\%DME \text{ Yield} = \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%DME \text{ selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnOAl_2O_3/\gamma-Al_2O_3$

- คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ $T = 301 \text{ K}$ และ $P = 1.003 \text{ atm}$

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 48.62 %

จากภาคผนวก ง จะพบว่าค่า %DME selectivity มีค่า 95.24 %

จากสูตร ;
$$\%DME \text{ Yield} = \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%DME \text{ selectivity}}{100}$$

$$= \frac{48.6198 \% \times 95.24284 \%}{100}$$

$$= 46.3039 \%$$

ชั่วโมง	%CO conversion	%DME selectivity	%DME Yield
1	48.6167	95.24	46.3039
2	70.0307	67.70	47.4132
3	52.5033	56.49	29.6587
4	76.5666	56.03	42.9027
5	72.8279	42.66	31.0692
6	76.6506	36.92	28.2977
Average			37.6076

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ค่าร้อยละผลผลิตภัณฑ์ของเมทานอล

$$\% \text{MeOH Yield} = \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{MeOH selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลผลิตภัณฑ์เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ $T = 301 \text{ K}$ และ $P = 1.003 \text{ atm}$

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า $\% \text{CO conversion}$ มีค่า 48.62%

จากภาคผนวก ง จะพบว่าค่า $\% \text{MeOH selectivity}$ มีค่า 1.48%

จากสูตร ; $\% \text{MeOH Yield} = \frac{\% \text{CO conversion} \times \% \text{MeOH selectivity}}{100}$

$$= \frac{48.6168 \% \times 1.48174 \%}{100}$$

$$= 0.7203 \%$$

ชั่วโมง	%CO conversion	%MeOH selectivity	%MeOH Yield
1	48.6167	1.48	0.7203
2	70.0307	0.59	0.4159
3	52.5033	0.71	0.3707
4	76.5666	0.94	0.7174
5	72.8279	1.50	1.0891
6	76.6506	2.08	1.5931
Average			0.8178

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไฮโดรคาร์บอน

$$\%HC \text{ Yield} = \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%HC \text{ selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา $CuZnOAl_2O_3/\gamma-Al_2O_3$

- คัดที่ชั่วโมงที่ 1 ; ภายใต้สภาวะ $T = 299 \text{ K}$ และ $P = 1.003 \text{ atm}$

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %CO conversion มีค่า 48.62 %

จากภาคผนวก ง จะพบว่าค่า %HC selectivity มีค่า 3.28 %

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร ; } \%DME \text{ Yield} &= \frac{\%CO \text{ conversion} \times \%HC \text{ selectivity}}{100} \\ &= \frac{48.6168 \% \times 3.275424\%}{100} \\ &= 1.5924 \% \end{aligned}$$

ชั่วโมง	%CO conversion	%HC selectivity	%HC Yield
1	48.6167	3.28	1.5924
2	70.0307	31.94	22.3654
3	52.5033	39.98	20.9924
4	76.5666	40.12	30.7158
5	72.8279	51.76	37.6929
6	76.6506	90.59	69.4396
Average			30.4664

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ

วันที่ 21 เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2561

ข้าพเจ้า นางสาวชนาทิพย์	ระดมเพ็ง	รหัสประจำตัว 57050393
นางสาวณัฐกานต์	เล่ห์ประเสริฐ	รหัสประจำตัว 57050407
นางสาวธัญญลักษณ์	แท้เจริญกุล	รหัสประจำตัว 57050422

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี
ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ เรื่อง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาออกไซด์ อะลูมินาออกไซด์บน
แกมมา-อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง

Synthesis of dimethyl ether on zirconium modified Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-alumina in fixed
bed reactor

ปีการศึกษา 2560

เป็นผลงานวิจัยที่ได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อน
เรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่ม
โครงการพิเศษ

โปรแกรมอักขราวิสุทธิ์ 0.58%

ลงชื่อ.....*ชนาทิพย์ ระดมเพ็ง*..... ลงชื่อ.....*ณัฐกานต์ เล่ห์ประเสริฐ*..... ลงชื่อ.....*ธัญญลักษณ์แท้เจริญกุล*.....

(ชนาทิพย์ ระดมเพ็ง)

(ณัฐกานต์ เล่ห์ประเสริฐ)

(ธัญญลักษณ์แท้เจริญกุล)

นักศึกษา

นักศึกษา

นักศึกษา

ข้าพเจ้า ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงการพิเศษของ
นักศึกษาข้างต้น แล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อไว้
เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ.....*มนตรี ทองคำ*..... ลงชื่อ.....*พัสชาภรณ์ วิลาสอนกุล*..... ลงชื่อ.....*.....*.....

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้