



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ต่อการสังเคราะห์  
ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์

Effect of Cu-based- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts series on the direct DME  
synthesis from syngas

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

ได้รับการสนับสนุนเงินวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2561

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ...ผลของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์

แหล่งเงิน.....ทุนเงินงบประมาณเงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ.....2561.....จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน...50,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย...1...ปี...ตั้งแต่...1 ตุลาคม 2560...ถึงวันที่...30 กันยายน 2561

หัวหน้าโครงการ นายมนตรี ทองคำ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบต่างกันทั้งหมด 5 ชนิด คือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 1:1 และ 2:1, คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียออกไซด์ (CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zr3%) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation Method) เพื่อศึกษาผลกระทบของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่อง FT-IR และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์บนแกมมาอะลูมินา (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ZrO<sub>2</sub> : γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในอัตราส่วน 2:1 ด้วยวิธีการผสมกันทางกายภาพ (Physical mixing) แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยการวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียออกไซด์ จะมีค่าพื้นที่ผิวสูงที่สุดคือ 195.1 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียออกไซด์ จะให้ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด โดยมีค่า 90.78 mol% และ 71.71 mol% ตามลำดับ ซึ่งทำให้มีค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดคือ 65.10 mol% เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ

คำสำคัญ : ไดเมทิลอีเทอร์ การตกตะกอนร่วม การผสมกันทางกายภาพ แกมมาอะลูมินา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียออกไซด์

**Research Title** Effect of Cu-based- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts series on the direct DME synthesis  
from syngas

**Researcher:** Mr.Montree Thongkam

**Faculty:** Science **Department:** Chemistry

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

## ABSTRACT

This research was studied the influence of copper oxide crystalline in copper-based catalysts which have different compositions on dimethyl ether synthesis. The catalyst preparation was conducted in 5 types including CuO, CuO:ZnO ratio of 1:1, CuO:ZnO ratio of 2:1, CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 6:3:1 and CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% ratio of 6:3:1:ZrO<sub>2</sub>3% was prepared by co-precipitation method. The catalyst was identified by FT-IR and X-ray Diffraction analysis. The catalyst crystalline was also observed using Scanning Electron Microscope. After that, copper-based catalysts and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared by physical mixing in the mole of copper-based catalysts to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 2:1. The catalysts were identified by surface area measurement and porous particle size using BET analysis. The CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% ratio of 6:3:1:ZrO<sub>2</sub>3% had surface area 195.1 m<sup>2</sup>/g. The bifunctional type catalysts were used in direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas. The result was shown that CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% catalyst had DME selectivity percentage of 90.78 mol% and CO conversion percentage of 71.71 mol%. This was dominated the highest yield of 65.10 mol% DME compared to other catalysts.

**Keywords** : Dimethyl ether, Co-precipitation, Physical mixing,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ZrO<sub>2</sub>

## กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัย เงินงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเภท ทุนส่งเสริมนักวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

ขอขอบคุณอาจารย์ ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆที่ทำให้งานวิจัยสำเร็จ ลุล่วงด้วยดี

ขอบคุณบุคคลที่ไม่อาจกล่าวชื่อได้สำหรับความปรารถนาดีที่มีให้มาตลอด ขอขอบคุณที่คอยให้ที่พักในยามเหนื่อยล้า เป็นแรงใจ ที่ดี คอยกระตุ้นให้ทำงานและคำแนะนำที่ช่วยให้ผ่านพ้นเรื่องราวต่างๆ มาได้ คอยกดดันให้มีความรับผิดชอบ ความอดทนอดกลั้น และความกล้า เป็นตัวเร่งให้ทุกอย่างผ่านไปได้ และบุคคลที่คอยโทรมาให้กำลังใจอยู่บ่อยครั้ง ที่เป็นแรงผลักดันให้งานวิจัยนี้สำเร็จ ลุล่วงได้ด้วยดี

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภท ทุนพัฒนางานวิจัยประยุกต์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 ปีงบประมาณที่ได้รับการจัดสรรทุนอุดหนุนการวิจัยโครงการวิจัยนี้สำเร็จตามจุดประสงค์ที่ตั้งไว้

นายมนตรี ทองคำ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญภาพ.....	X
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	XIV
บทที่	หน้า
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินงาน.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับของโครงการวิจัย.....	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ไดมethylอีเทอร์.....	5
2.1.1 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	6
2.1.1.1 กระบวนการการผลิตแบบทางอ้อม.....	6
2.1.1.2 กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง.....	6
2.1.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	6
2.1.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน.....	6
2.1.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง.....	6
2.1.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.....	7
2.2 เมทานอล (Methanol).....	8
2.2.1 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล.....	9
2.2.2 กระบวนการผลิตเมทานอล.....	9
2.2.3 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้การผลิตเมทานอล.....	10
2.2.4 พิษของเมทานอล.....	11
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.3.1 การเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.3.1.1 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	11
2.3.1.2 การเร่งปฏิกิริยಾವิวิธพันธ์.....	11
2.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.2.1 การตกตะกอนร่วม.....	11
2.3.2.2 การตกตะกอนร่วมแบบเอิบซูป.....	12
2.3.2.3 การผสมทางกายภาพ.....	12
2.3.2.4 กระบวนการโซลเจล.....	12
2.4 คอปเปอร์ออกไซด์.....	12
2.4.1 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์.....	12
2.5 ซิงค์ออกไซด์.....	12
2.5.1 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์.....	12
2.6 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	13
2.6.1 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์.....	13
2.6.2 แกมมาอะลูมินา.....	13
2.7 เซอโคเนียมออกไซด์.....	14
2.7.1 สมบัติทางกายภาพของเซอโคเนียมออกไซด์.....	14
2.8 เทคนิคสำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	15
2.8.1 X-ray Diffractometer (XRD).....	15
2.8.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	15
2.8.3 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR).....	17
2.8.4 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET.....	17
2.8.5 Gas Chromatography (GC).....	18
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20
2.9.1 Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuO-ZnO- MnO/SAPO-18 Bifunctional catalyst.....	20
2.9.2 Low-Temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites.....	20
2.9.3 Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling.....	20
2.9.4 Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon-Monoxide-Rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalyst and Operating Conditions.....	21
2.9.5 Activity and Deactivation Studies for Direct Dimethyl Ether Synthesis using CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with NH <sub>4</sub> ZSM-5, HZSM-5 or $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
2.9.6 Effect of Metal Precursor on Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Synthesized by Flame Spray Pyrolysis for Direct DME Production.....	21
3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	22
3.1 อุปกรณ์การทดลอง.....	22
3.1.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	22
3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์.....	22
3.3 แก๊สและสารเคมี.....	23
3.4 วิธีการทดลอง .....	23
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของตัวเร่งทั้ง 5 แบบ โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม.....	23
3.4.1.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO.....	23
3.4.1.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO (อัตราส่วน 1:1).....	24
3.4.1.3 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO (อัตราส่วน 2:1).....	24
3.4.1.4 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
3.4.1.5 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 3%.....	25
3.4.2 การเตรียมแกมมาอะลูมินา (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	25
3.4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา.....	25
3.4.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	26
3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	26
3.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน.....	26
3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค.....	27
3.5.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร.....	27
3.5.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	28
3.5.5 การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม.....	28
บทที่ 4 ผลการวิจัย และการอภิปรายผล.....	29
4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	29
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค.....	31
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด.....	34
4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	35
4.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	37
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	42
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	42
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	42
เอกสารอ้างอิง.....	44
ภาคผนวก.....	47
ภาคผนวก ก.....	48
ภาคผนวก ข.....	54
ภาคผนวก ค.....	64
ภาคผนวก ง.....	79

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก จ.....	81
ภาคผนวก ฉ.....	87
ภาคผนวก ช.....	88
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย.....	90

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพ และทางเชื้อเพลิงของโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	5
4.1 ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 แบบคือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 1:1, คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 2:1 ,คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuOZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ในอัตราส่วน 6:3:1 ,คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียมออกไซด์ (CuOZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%ZrO <sub>2</sub> ) ในอัตราส่วน 6:3:1:3% ตัวเร่งทั้ง 5 แบบ บนแกมมาอะลูมินา และแกมมาอะลูมินา.....	36
4.2 ค่าเฉลี่ยร้อยละผลผลิตและค่าเฉลี่ยการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 3% บนแกมมาอะลูมินา.....	40
ข.1 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CuO / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	54
ข.2 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (1:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	56
ข.3 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (2:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	58
ข.4 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	60
ข.5 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียม 3% บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%Zr / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	62
ค.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
ค.2 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
ค.3 %Yield ของโดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
ค.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
ค.5 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
ค.6 %Yield ของโดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
ค.7 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
ค.8 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
ค.9 %Yield ของโดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72

## สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ค.10 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
ค.11 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
ค.12 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
ค.13 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zr3% / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
ค.14 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zr3% / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
ค.15 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zr3% / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
ง.1 แสดง %CO Conversion ของ CuO/ $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
จ.1 แสดง %DME Selectivity ของ Cu / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83
จ.2 แสดง %MeOH Selectivity ของ Cu / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	84
จ.3 แสดง %Hydrocarbon Selectivity ของ Cu / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
ฉ.1 แสดง %DME Yield ของ Cu / $\Upsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	87

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างโมเลกุลของไดเมทิลอีเทอร์.....	5
2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	6
2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง .....	6
2.4 คอปเปอร์ออกไซด์.....	12
2.5 ซิงค์ออกไซด์.....	13
2.6 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	13
2.7 แกมมาอะลูมินา.....	14
2.8 เซอโคเนียมออกไซด์.....	14
2.9 เครื่อง X-ray Diffractometer.....	15
2.10 เครื่อง Scanning Electron Microscope.....	16
2.11 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer.....	17
2.12 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน.....	18
2.13 หลักการทำงานของเครื่อง Gas Chromatography.....	18
3.1 เครื่องอัดเม็ด.....	25
3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	26
4.1 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์, อะลูมิเนียมออกไซด์ และ เซอโคเนียมออกไซด์.....	29
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของกราฟ (a) CuO (b) CuO-ZnO อัตราส่วน 1:1 (c) CuO-ZnO อัตราส่วน 2:1 (d) CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> อัตราส่วน 6:3:1 (e) CuO-ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> อัตราส่วน 6:3:1:3%.....	30
4.3 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา เทียบกับโครงสร้างผลึก มาตรฐานของแกมมาอะลูมินา.....	31
4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) และที่ กำลังขยาย 1000 เท่า (ข).....	32
4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วนแบบ 1:1 ที่ กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) และที่กำลังขยาย 1000 เท่า (ข).....	32
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วนแบบ 2:1 ที่ กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) และที่กำลังขยาย 1000 เท่า (ข).....	32
4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วนแบบ 6:3:1 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) และที่กำลังขยาย 1000 เท่า (ข).....	33

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซโคเนียมออกไซด์อัตราส่วนแบบ 6:3:1:3% ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) และที่กำลังขยาย 1000 .....	33
4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของแกมมาอะลูมินา ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) และที่กำลังขยาย 1000 เท่า (ข).....	34
4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยากราฟ (a) CuO (b) CuO-ZnO อัตราส่วน 1:1 (c) CuO-ZnO อัตราส่วน 2:1 (d) CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> อัตราส่วน 6:3:1 (e) CuO-ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> อัตราส่วน 6:3:1:3% ด้วยวิธีผสมแบบต่างๆในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm <sup>-1</sup> .....	34
4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm <sup>-1</sup> .....	35
4.12 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, CuZnO 1:1, CuZnO 2:1, CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zr3% บนแกมมาอะลูมินา .....	37
4.13 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, CuZnO 1:1, CuZnO 2:1, CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zr3% บนแกมมาอะลูมินา.....	38
4.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, CuZnO 1:1, CuZnO 2:1, CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zr3% บนแกมมาอะลูมินา.....	38
4.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รองกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, CuZnO 1:1, CuZnO 2:1, CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zr3% บนแกมมาอะลูมินา.....	39
4.16 กราฟแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, CuZnO 1:1, CuZnO 2:1, CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zr3% บนแกมมาอะลูมินา.....	39
ข.1 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CuO / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	55
ข.2 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (1:1) / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	57
ข.3 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (2:1) / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	59
ข.4 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	61
ข.5 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซโคเนียม 3% บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%Zr / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	63



## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ค.14 %Selectivity ของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zr3% / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min.....	77
ค.15 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zr3% / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min.....	78

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
C	คอปเปอร์ออกไซด์
Z	ซิงค์ออกไซด์
A	อะลูมิเนียมออกไซด์
Z*	เซอโคเนียมออกไซด์
A*	แกมมาอะลูมินา
HC	ไฮโดรคาร์บอน

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันพลังงานจากธรรมชาติที่ใช้กันอยู่นั้นมีอยู่อย่างจำกัดใช้แล้วเริ่มหมดไปเร็วกว่าที่ธรรมชาติจะสร้างขึ้นได้ทัน จึงจำเป็นต้องหาพลังงานที่เข้ามาช่วยชะลอการใช้พลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด เพื่อแก้ไขปัญหาลังงานที่จะหมดไป และต้องเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นั่นคือไดเมทิลอีเทอร์ หรือ DME (Dimethyl Ether : DME) มีสูตรทางเคมีคือ  $C_2H_6O$  เป็นสารประกอบประเภท อีเทอร์ ใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนน้ำมันดีเซล และแก๊สหุงต้มได้ คุณสมบัติเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ มีค่าซีเทน (Cetane number) 55-60 ซึ่งมีค่าซีเทนที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล ที่มีค่าซีเทน 40-55 อุณหภูมิติดไฟอัตโนมัติ (Auto-ignition temperature) เกิดที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเกิดการเผาไหม้สร้างมลพิษน้อยกว่าน้ำมันดีเซล และลดเสียงการทำงานของเครื่องยนต์

ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทางอ้อม อันดับแรกจะเป็นสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ บนตัวเร่งที่ประกอบไปด้วยทองแดงและสังกะสี ในขั้นตอนนี้จะเกิดการเกิดเมทานอลที่ต่ำ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดังน้ำออกจากเมทานอลเรียกว่ากระบวนการ Dehydration ในขั้นตอนที่สอง ซึ่งการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อมนั้นจะมีความยุ่งยาก ใช้เวลานาน และต้นทุนการผลิตที่สูง ประกอบกับสารละลายเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกาย จึงมีการวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง เป็นแบบขั้นตอนเดียว ได้อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง การเกิดไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ประกอบด้วยสามปฏิกิริยา คือ



จะได้ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น คือ



ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบฟังก์ชัน (Bifunctional catalyst) ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนประกอบหลัก คือตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดการสังเคราะห์เมทานอลจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาดังน้ำออกจากเมทานอล เพื่อลดการเกิดไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon)

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี CuO เป็นส่วนประกอบเพื่อเปรียบเทียบการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ CuO, CuO-ZnO, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zr3% โดยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) แล้วนำไปทดสอบกับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แกมมาอะลูมินา ด้วยวิธีการ physical mixing

### 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียม CuO, CuO-ZnO, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zr3% ด้วยการตกตะกอนร่วม

1.2.2 เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาฝั่งโลหะที่มี CuO เป็นส่วนประกอบ

1.2.3 เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

1.2.4 เพื่อเปรียบเทียบปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม

1.2.5 เพื่อศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมได้ โดยวิธีผสมกันทางกายภาพและวิธีตกตะกอนร่วม

### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การศึกษาการเตรียมตัวเร่ง  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO-ZnO}$ ,  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Zr3\%}$  มีวิธีการควบคุมสภาวะดังนี้

1.3.1.1 การเตรียม  $\text{CuO}$

- สารตั้งต้นที่ใช้คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- สารตกตะกอนที่ใช้ คือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- สภาวะของการตกตะกอนที่ต้องควบคุมคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส, ค่าความเป็นกรด เบส(pH)เท่ากับ 7 อุณหภูมิการเผา 350 องศาเซลเซียส
- นำมาบดผสมรวมกับตัวเร่ง  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งผงโลหะกับตัวเร่งผงกรด เป็น 2:1

1.3.1.2 การเตรียม  $\text{CuO-ZnO}$

- สารตั้งต้นที่ใช้คอปเปอร์ไนเตรต( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )และ ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- อัตราส่วน  $\text{Cu:Zn}$  คือ 1:1 และ 2:1
- สารตกตะกอนที่ใช้ คือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- สภาวะของการตกตะกอนที่ต้องควบคุมคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส, ค่าความเป็นกรด เบส (pH) เท่ากับ 7 อุณหภูมิการเผา 350 องศาเซลเซียส
- นำมาบดผสมรวมกับตัวเร่ง  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งผงโลหะกับตัวเร่งผงกรด เป็น 2:1

1.3.1.3 การเตรียม  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

- สารตั้งต้นที่ใช้คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และ อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- สารตกตะกอนที่ใช้ คือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Cu:Zn:Al}$  คือ 6:3:1
- สภาวะของการตกตะกอนที่ต้องควบคุมคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส, ค่าความเป็นกรด เบส(pH) เท่ากับ 7 อุณหภูมิการเผา 350 องศาเซลเซียส
- นำมาบดผสมรวมกับตัวเร่ง  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งผงโลหะกับตัวเร่งผงกรด เป็น 2:1

1.3.1.4 การเตรียม  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Zr3\%}$

- สารตั้งต้นที่ใช้ คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) และ เซอโคเนียมออกไซด์คลอไรด์ ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )

- สารตกตะกอนที่ใช้ คือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- อัตราส่วนโดยโมลของ Cu:Zn:Al คือ 6:3:1 และ เจือเซอร์โคเนียม 3%
- สภาพะของการตกตะกอนที่ต้องควบคุมคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส, ค่าความเป็นกรด-เบส(pH) เท่ากับ 7 อุณหภูมิการเผา 350 องศาเซลเซียส
- นำมาบดผสมรวมกับตัวเร่ง  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งผงโลหะกับตัวเร่งผงกรด เป็น 2:1

#### 1.3.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการต่างๆดังต่อไปนี้

- ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
- ตรวจสอบเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงอินฟราเรด คบอกรมูฟังก์ชันในสาร (FT-IR)
- ตรวจสอบศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง (SEM)
- ตรวจสอบพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET (The Brunauer-Emmett-Teller)

#### 1.3.3 การเปรียบเทียบความสามารถในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำไปสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

#### 1.3.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed bed reactor) ภายใต้อุณหภูมิดังนี้

- รีดิซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 100%  $\text{H}_2$  ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (Reactor temperature) 250 องศาเซลเซียส
- ความดัน (Pressure) 40 บาร์
- เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction time) 6 ชั่วโมง
- อัตราการไหล (Flow rate) 20 มิลลิลิตรต่อนาที
- ใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ( $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ )
- อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ (W/F)  $10.20 \text{ g.h.mol}^{-1}$

#### 1.3.5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกตรวจสอบด้วย off-line Gas Chromatography ที่มี Detector แบบ FID (Flame Ionization Detector) และ TCD (Thermal Conductivity Detector)

### 1.4 วิธีการดำเนินงาน

#### 1.4.1 ศึกษาและค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ สำหรับใช้กับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

#### 1.4.2 วางแผนการดำเนินงาน จัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

#### 1.4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาผสมกับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการบดผสมกัน

#### 1.4.4 ตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.4.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งตามสภาวะที่กำหนดไว้

#### 1.4.6 วิเคราะห์ข้อมูล สรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 1.4.7 สรุปผลการทดลองเขียนเป็นรายงาน

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับของโครงการวิจัย

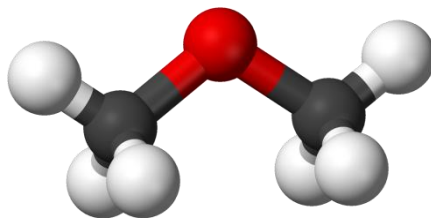
- 1.5.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- 1.5.2 สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์โดยไม่ก่อมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม
- 1.5.3 สามารถนำมาวิจัยและพัฒนาตัวเร่งของปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1. ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) [1]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether หรือ DME) หรือชื่อเรียกตามระบบ IUPAC ว่า เมทอกซีมีเทน (Methoxymethane) มีสูตรทางเคมี คือ  $C_2H_6O$  หรือเขียนเป็น  $CH_3OCH_3$  มีการเรียงตัวในโมเลกุลดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของไดเมทิลอีเทอร์ [2]

เป็นแก๊สที่มีคุณสมบัติไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้คุณสมบัติของ ไดเมทิลอีเทอร์จะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) กล่าวคือมีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศที่ -25 องศาเซลเซียส จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของเหลวได้ง่าย ไดเมทิลอีเทอร์ เป็นสารประกอบอินทรีย์ กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic compound) แต่เมื่อนำมาใช้งานจะเกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และจัดว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด จึงสามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่ออัดไว้ภายใต้ความดันสูง และไดเมทิลอีเทอร์สามารถลุกติดไฟได้ จึงสามารถใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ในบางกรณี นอกจากนี้ ไดเมทิลอีเทอร์ยังมีคุณสมบัติบางอย่างใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลอีกด้วย เช่น ผสม ไดเมทิลอีเทอร์ปริมาณ 20wt% ลงในแก๊สปิโตรเลียมเหลว จะพบว่าสามารถนำแก๊สผสมนี้ไปใช้ในเครื่องยนต์ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลขนาดเล็ก หรือเครื่องผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จึงนำไดเมทิลอีเทอร์มาเปรียบเทียบกับคุณสมบัติทางกายภาพกับเชื้อเพลิงชนิดต่างๆที่ใช้ในปัจจุบัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 [3]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพ และทางเชื้อเพลิงของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [3]

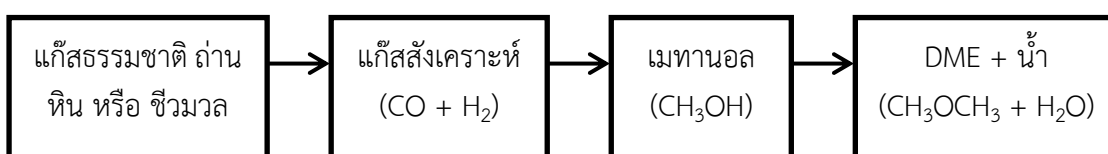
สมบัติทางกายภาพ	DME	มีเทน	เมทานอล	โพรเพน	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	$CH_3OCH_3$	$CH_4$	$CH_3OH$	$C_3H_8$	$C_{14}-C_{19}$
มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	46.07	16.04	32.04	44.10	-
ความถ่วงจำเพาะ (ที่ 20 องศาเซลเซียส)	0.67	0.42	0.79	0.49	0.83
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	-25	-161	64.70	-42	180-370
ค่าซีเทน	55-60	0	5	5	40-55
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	-41.11	-188	11	-104	93

ค่าพลังงานความร้อน (กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม)	6,900	12,000	4,800	11,100	10,000
---	-------	--------	-------	--------	--------

### 2.1.1 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [1]

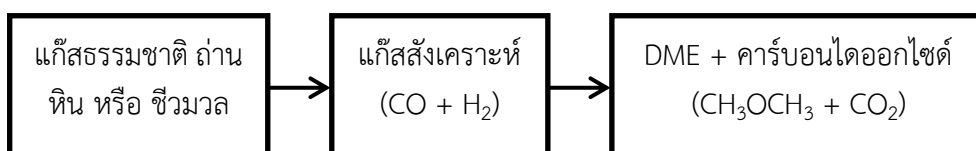
วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน (ก๊าซสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ



ภาพที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) [1]

2.1.1.2 กระบวนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ แบบทางตรง การผลิตไดเมทิลอีเทอร์ วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



ภาพที่ 2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) [1]

### 2.1.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [1]

การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.1.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซ LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊ส LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของ ไดเมทิลอีเทอร์ ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือเก็บรักษา คือ ประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.1.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ปัจจุบันได้มีการเริ่มนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับเครื่องยนต์ต่างๆ ดังนี้

- เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจาก ไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำ ไดเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยต้องมีการ

ปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของ ไดมethylอีเทอร์ สูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

- เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซ LPG ผสมกับไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของ ไดเมทิลอีเทอร์ คือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้ ไดเมทิลอีเทอร์ เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่ไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสม ไดเมทิลอีเทอร์ ในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

- เครื่องยนต์ที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ ไดเมทิลอีเทอร์ เป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ อีซูซุ มิทซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และวอลโว่ ในประเทศสวีเดน

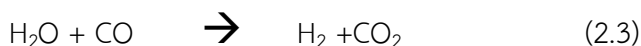
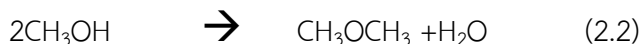
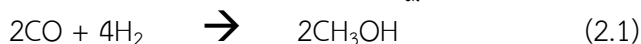
### 2.1.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ [4]

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาจากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel Processing ซึ่งกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น อาจจะเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้นของเหลว และแก๊ส โดยจุดประสงค์หลักคือ นำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงและใช้ในพลังงานต่างๆ

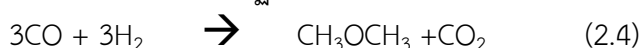
โดยกระบวนการ Fuel Processing แบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ คือ ขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน (Primary Conversion) และขั้นตอนในการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (Purification)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) เช่น มีเทน เมทานอล เป็นต้น โดยกระบวนการที่สำคัญ คือ Steam Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากของแข็ง เช่น ถ่านหิน และสารชีวมวล โดยผ่านกระบวนการ Gasification กระบวนการทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งหมายถึง แก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



นำปฏิกิริยา (2.1) - (2.3) มารวมกัน มีปฏิกิริยารวมเป็น



ปฏิกิริยา (2.1) มีสารตั้งต้น คือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 2:1 จึงเกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นปฏิกิริยาที่ (2.2) เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ อย่างละ 1 โมเลกุล และน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาที่ (2.2)

จะไปเกิดปฏิกิริยาที่ (2.3) ถูกเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาที่ (2.1) เมื่อรวมสมการที่ (2.1) - (2.3) จะได้สมการที่ (2.4)

การผลิตได เมทิลอีเทอร์จากถ่านหินโดยให้ถ่านหินแห้งก่อนแล้วทำการบดเป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นทำการขนส่งโดยใช้แก๊สนำพา คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วจึงป้อนเข้าสู่ส่วนของการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนถ่านหินเป็นแก๊สที่อุณหภูมิสูง โดยการใช้แก๊สออกซิเจน และไอน้ำซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน หรือที่เรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ และกากแร่ที่เป็นของเหลว นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ไอน้ำที่มีความดันสูง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ คือ สามารถใช้เป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จากนั้นจะทำให้แก๊สสังเคราะห์เย็นตัวลง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาอวตอร์แกสิฟ เพื่อให้แก๊สสังเคราะห์มีอัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนทำการป้อนเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งใช้ปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอย (Slurry phase reactor) แล้วจึงทำการกลั่นแยกของผสม เนื่องจากของผสมที่มีส่วนผสมของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำ สำหรับเมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง

จากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์ของเหลวแบบแขวนลอย เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากคายความร้อนสูงมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิที่เกิดขึ้นมากกว่าการควบคุมอุณหภูมิการสังเคราะห์เมทานอล ถ้าหากใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันทั่วไป คือเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (Fix Bed) จะทำให้ไม่สามารถควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้ยังเกิดความร้อนเป็นจุด (Hot spot) ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย เป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

## 2.2 เมทานอล (Methanol) [5]

เมทานอล เป็นแอลกอฮอล์ที่มีขนาดเล็กที่สุด มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีต่าง ๆ มีเปลวไฟสีฟ้าเมื่อเกิดการเผาไหม้ โดยเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเขม่า สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งการใช้ทางตรงและทางอ้อม สำหรับการใช้อย่างตรงนั้น คือ การใช้เป็นเชื้อเพลิงในตะเกียงหรือในเครื่องยนต์ออตโต (otto engine) หรือเครื่องยนต์ดีเซล แต่ไม่ค่อยเป็นที่นิยมเนื่องจากมีพิษต่อร่างกาย ซึ่งทำให้ตาบอดและเสียชีวิตได้

อย่างไรก็ตามได้มีการนำเมทานอลมาใช้ทางอ้อม โดยการพัฒนาและนำมาประยุกต์ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็ก เช่น ในคอมพิวเตอร์แบบพกพา และรถมอเตอร์ไซด์ ขนาดเล็ก เป็นต้น นอกจากนี้ในปัจจุบันการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงโดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันดีเซลนั้น เมทานอลเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญสำหรับการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย รัฐบาลได้ส่งเสริมให้ภาคเอกชนผลิตไบโอดีเซลเพื่อลดการนำเข้าน้ำมันดีเซลไบโอดีเซลได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ของน้ำมันพืช หรือน้ำมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เช่นเมทานอล เอทานอล เป็นต้น

เป็นที่รู้กันดีว่าในบรรดาแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ นั้นเมทานอลเป็นสารตั้งต้นที่ดีที่สุด โดยในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะใช้เมทานอลต่อน้ำมันในอัตราส่วนร้อยละ 15 นอกจากนั้นเมทานอลยังสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตก๊าซโซลีน ผ่านกระบวนการ MTG (Methanol to Gasoline) ได้อีกด้วย จะเห็นว่าความต้องการเมทานอลนั้นเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วแต่ในปัจจุบันสำหรับประเทศไทย

นั้น ประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตเมทานอลได้เอง จึง ต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้ต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศอย่างมาก ตามปริมาณความต้องการที่เพิ่มขึ้น

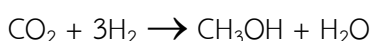
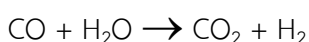
### 2.2.1 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล [6]

ชื่อทั่วไป	Methanol, Methyl alcohol
มวลโมเลกุล	32.04 กรัมต่อโมล
สถานะ	ของเหลวใส ไม่มีสี
ความถ่วงจำเพาะ	0.7915
จุดหลอมเหลว	-97.8 องศาเซลเซียส

### 2.2.2 กระบวนการผลิตเมทานอล [5]

ในอดีตเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดจากการกลั่นไม้ (wood spirit) ซึ่งมีปริมาณน้อยมากไม่สามารถผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้ หลังจากนั้นการผลิตเมทานอลในอุตสาหกรรมเริ่มต้นในประเทศ เยอรมัน โด ยบริษัท บาฟ (BASF) ซึ่งใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320-380 °C และความดัน 350 bar ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งรู้จักกันในชื่อกระบวนการความดันสูง แต่ในปัจจุบันการผลิตในอุตสาหกรรมนั้นจะใช้เทคโนโลยีของบริษัท ไอซีไอ (ICI) ซึ่งเป็นกระบวนการความดันต่ำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ ที่ความดัน 50-80 bar และอุณหภูมิ 250-280 °C

เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งรู้จักกันในชื่อ ก๊าซสังเคราะห์ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ ) ดังแสดงในปฏิกิริยา โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250-280 °C และความดัน 60-80 บรรยากาศโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดงและสังกะสี โดยอาจมีออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

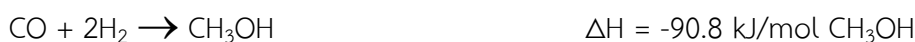
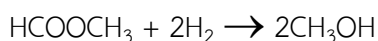
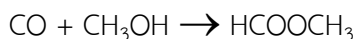


กระบวนการที่ได้รับความนิยมอีกกระบวนการหนึ่งคือการผลิตเมทานอลจากก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 80 bar ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถผลภาวะเรือนกระจกที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าการใช้ก๊าซสังเคราะห์ โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้นั้นสามารถหาได้ง่าย เช่น ในบรรยากาศ จากก๊าซที่ปล่อยจากโรงไฟฟ้า เป็นต้น อย่างไรก็ตามจากปฏิกิริยาจะมีน้ำเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ด้วยทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น และน้ำที่เกิดขึ้นทำให้ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอีกด้วย

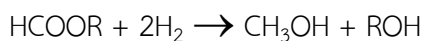
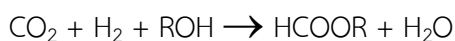
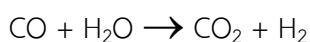


นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยกระบวนการอื่น ๆ อีกหลากหลายกระบวนการ ซึ่งเป็นเพียงการทดลองในห้องปฏิบัติการ เช่น การผลิต เมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ (RONa) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ออกไซด์ของทองแดง ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °C และความดัน 10บรรยากาศ เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ได้รับความสำเร็จอย่างมาก เนื่องจาก อุณหภูมิและความดันที่ต่ำ มีค่าการเปลี่ยนของก๊าซสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 90 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลสูงถึงร้อยละ 99 แต่มีข้อเสียก๊าซสังเคราะห์ที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง (ทำให้มีต้นทุนในการผลิตสูงมาก) กล่าวคือต้องไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อน เนื่องจากจะทำให้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังว่องไวต่อน้ำที่อาจเกิดขึ้นได้จาก ปฏิกิริยาไฮโดรเจนแก๊สซิฟ ทำให้กระบวนการนี้ยังไม่สามารถพัฒนาสู่การผลิตในขนาดอุตสาหกรรม ได้



กระบวนการที่มีการใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง) เมทานอลถูกผลิตภายใต้ ความดัน 30-50 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 170 °C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความเสถียรต่อก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์และ น้ำ ทำให้สามารถนำก๊าซสังเคราะห์ที่มีอยู่ทั่วไปมาใช้ในการผลิตได้มีค่า การเปลี่ยนร้อยละ 50 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลร้อยละ 99 โดย เมทานอลเกิดจาก ปฏิกิริยาไฮโดรเจนแก๊สซิฟ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ดังแสดงใน สมการด้านล่าง



### 2.2.3 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้การผลิตเมทานอล [5]

ในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์นั้น เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเดียวที่ใช้ใน การผลิตในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม ต้องออกแบบระบบระบายความร้อนให้มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนมาก จึงเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิ ต่ำ หากไม่มีการระบายความร้อนที่ดีจะทำให้ค่าการเปลี่ยนลดลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ ค่าการเปลี่ยนของก๊าซสังเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 15-25 เท่านั้น จึงต้องมีการนำก๊าซ สังเคราะห์ที่เหลือกลับมาใช้ด้วย ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานมาก เครื่องปฏิกรณ์อีกแบบที่ได้รับความนิยม คือ เครื่องปฏิกรณ์ของเหลวผสมแขวนลอย ซึ่งอยู่ในขั้นทดลองผลิตในเครื่องต้นแบบ ขนาดใหญ่ รู้จักกันดี ในชื่อ LPMeOHTM (liquid phase methanol synthesis process)ซึ่งมี ข้อได้เปรียบในเรื่องของการดึงความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาในขณะที่เมทานอลที่เกิดขึ้นจะอยู่ใน สถานะก๊าซจึงดึงออกจากเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย มีผลให้ค่าการเปลี่ยนเพิ่มสูงขึ้นอย่าง มากถึงร้อยละ 96 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกคาดการณ์ว่าจะมาแทนที่เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการใช้งานอยู่ใน ปัจจุบัน

### 2.2.4 พิษของเมทานอล [7]

เกิดจากกรดฟอร์มิกที่เกิดขึ้นไปลด alkaline reserve ทำให้เกิดภาวะความเป็นกรด (metabolic acidosis) สูงขึ้น จนกระทั่งทำให้ เนื้อเยื่อตับอ่อนกลายเป็นเนื้อตาย (necrosis) นอกจากนี้ ฟอร์มัลดีไฮด์ยังมีผลไปทำลายประสาทตาจนอาจเกิดอาการตาบอดชั่วคราวหรือถาวร ในกรณีที่ ผู้ป่วยมีอาการรุนแรงจะได้กลิ่นของฟอร์มัลดีไฮด์ทางลมหายใจและปัสสาวะของผู้ป่วย หัวใจเต้นช้า (bradycardia) ชัก และเข้าขั้นโคม่า

## 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

### 2.3.1 การเร่งปฏิกิริยา [8]

ปฏิกิริยาบางปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ช้ามากที่สภาวะปกติ แต่ถ้ามีการเติม ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป จะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้น เราจึงให้ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า สารที่ทำให้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นโดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันตร์ แต่ก็กลับคืนสู่รูปเดิมได้ใน ปฏิกิริยาย่อยขึ้นต่อไป

แบ่งการเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ประเภท คือ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

#### 2.3.1.1 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction) คือ ปฏิกิริยาที่ทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกัน ดังนั้น การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) ก็จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีหลายประการ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเกิดขึ้นได้ ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ ลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์ (สารบางตัวอาจสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก) สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการได้ ตัวเร่งมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น แพลทินัม (platinum) และทองคำ (gold)

#### 2.3.1.2 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวัฏภาคต่างกัน เรียกว่า การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิวของตัวเร่ง

### 2.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [9,10]

2.3.2.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิดหรือมากกว่า เช่น การเตรียมโลหะ บนตัวรองรับ ซึ่งคือออกไซด์ จะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือซิงค์ ก่อน จากนั้นเติมสาร ที่ ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation Agent) เช่น โลหะอัลคาไลคาร์บอเนต จากนั้นได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst Precursor) และให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่ต้องการ เช่น ซิงค์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

2.3.2.2 การตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุม (Co-precipitation Impregnation) เป็นการเตรียมสารละลายผสมของโลหะไนเตรต เช่น คอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต อะลูมิเนียมไนเตรต และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต จะถูกหยดลงพร้อมกันในบีกเกอร์ที่บรรจุผง แกมมาอะลูมินา และน้ำปราศจากไอออน โดยใช้สภาวะอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด (pH) ที่เหมาะสม

2.3.2.3 การผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ

2.3.2.4 กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel Method) ความหมายของกระบวนการโซลเจลไว้ว่า เป็นกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์ออกไซด์ของสารอนินทรีย์ โดย “โซล (sol)” หมายถึงอนุภาคของแข็งที่เป็นคอลลอยด์ กระจายตัวอยู่ในของเหลวอย่างมีเสถียรภาพ ส่วน “เจล (gel)” หมายถึงของแข็งที่มีโครงสร้างร่างแหใน 3 มิติ และเต็มไปด้วยรูพรุน ในกระบวนการโซลเจลนั้น เมื่ออนุภาคคอลลอยด์ใน “โซล” เกิดการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาควบนั่น (condensation) จะได้ของแข็งที่มีรูพรุนที่เรียกว่า “เจล”

## 2.4 คอปเปอร์ออกไซด์ [11]

สารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ สูตรโครงสร้างคือ  $\text{CuO}$  มีสีดำ พบได้ในธรรมชาติ โครงสร้างผลึกเป็นแบบโมนอคลินิก (Monoclinic) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) สามารถสังเคราะห์ให้เป็นวัสดุนาโนได้

### 2.4.1 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์ [12]

คอปเปอร์ออกไซด์มีชื่อทั่วไปคือ Copper Oxide, Cupric oxide มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 79.55 กรัมต่อโมล มีลักษณะเป็นของแข็ง เป็นผงสีดำ มีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 6.40 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 1,326 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 2.4 คอปเปอร์ออกไซด์ [13]

## 2.5 ซิงค์ออกไซด์ [14]

$\text{ZnO}$  หรือ ซิงค์ออกไซด์เป็นที่รู้จักในนามคาลาไมล์ ซึ่งเป็นภาษาอียิปต์โบราณ เป็นธาตุธรรมชาติจากสินแร่ สมิธโซไนต์ (Smithsonite) มีลักษณะเป็นผงอนุภาคละเอียดสีขาว

### 2.5.1 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์ [15]

ซิงค์ออกไซด์มีชื่อทั่วไปคือ Zinc oxide, Calamine มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 81.38 กรัมต่อโมล มีลักษณะเป็นของแข็ง เป็นผงสีขาว มีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 5.61 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 1,975 องศาเซลเซียส



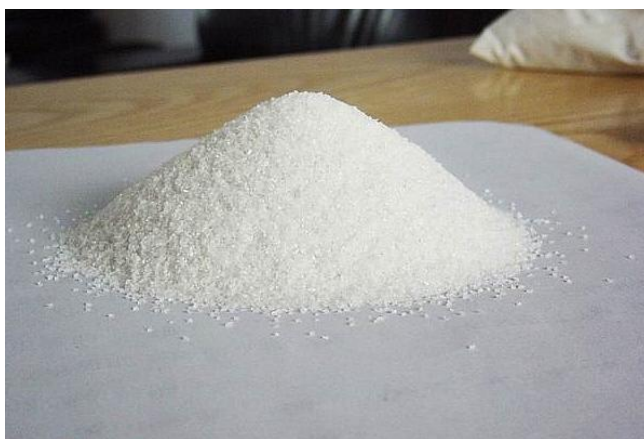
ภาพที่ 2.5 ซิงค์ออกไซด์ [16]

## 2.6 อะลูมิเนียมออกไซด์ [17]

อะลูมินามีชื่อทางเคมีว่า อะลูมิเนียมออกไซด์ สูตรทางเคมีคือ  $Al_2O_3$  พบในธรรมชาติในรูปของแร่คอร์รันดัม (corundum) โดยปกติจะมีสีขาวหรือไม่มีสี แต่หากมีสิ่งเจือปนในโครงสร้างของอะลูมินาเล็กน้อย จะทำให้เกิดสีต่าง ๆ

### 2.6.1 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์ [18]

อะลูมิเนียมออกไซด์ มีชื่อทั่วไปคือ Aluminum oxide, Alumina, Alpha-alumina มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 101.96 กรัมต่อโมล มีลักษณะเป็นของแข็ง เป็นผงสีขาว มีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 4.00 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 2,072 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 2.6 อะลูมิเนียมออกไซด์ [19]

### 2.6.2 แกมมาอะลูมินา [20]

อะลูมินาสามารถพบได้ในรูปแอลฟา ( $\alpha$ ) เบตา ( $\beta$ ) และ แกมมา ( $\gamma$ ) โดยส่วนใหญ่จะพบอยู่ในรูปของแอลฟาอะลูมินา และแกมมาอะลูมินา โดยที่อุณหภูมิไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะ

จัดเรียงตัวอยู่ในรูปของแกมมา หากนำไป เผาที่อุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของแอลฟา แต่เบต้าอะลูมินาจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียม คือ โซเดียมอะลูมิเนต ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) แกมมาอะลูมินาไม่ละลายน้ำ แต่สามารถละลายได้ในกรดแก่ เป็นวัสดุที่มีรูปทรงจึงทำให้ พื้นผิวภายในสูงถึงหลายร้อยตารางเมตรต่อกรัม และจัดเรียงตัวในรูปทรงแปดหน้า (Octahedral)



ภาพที่ 2.7 แกมมาอะลูมินา [21]

## 2.7 เซอโคเนียมออกไซด์ [22]

เซอโคเนียมออกไซด์มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{ZrO}_2$  เรียกโดยทั่วไปว่า เซอโคเนีย พบในสินแร่ธรรมชาติ มีโครงสร้างแบบมอноклинิก เซอโคเนียใช้ประโยชน์ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับนิวตรอน และทำให้โลหะผสมที่ทนต่อการกัดกร่อน

### 2.7.1 สมบัติทางกายภาพของเซอโคเนียมออกไซด์ [23]

เซอโคเนียมออกไซด์ มีชื่อทั่วไปคือ Zirconium Oxide, Zirconium Dioxide มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 123.22 กรัมต่อโมล มีลักษณะเป็นของแข็ง เป็นผงสีขาว มีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 5.85 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 2,680 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 2.8 เซอโคเนียมออกไซด์ [24]

## 2.8 เทคนิคสำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

### 2.8.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [25]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วย



ภาพที่ 2.9 เครื่อง X-ray Diffractometer [26]

### 2.8.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ Scanning Electron Microscope (SEM) [27]

เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสัณฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้ดูวัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้อุปกรณ์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถใช้

งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)

อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับ บลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หวัตรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



ภาพที่ 2.10 เครื่อง Scanning Electron Microscope [28]

### 2.8.3 FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) [29]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ โครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ

รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรด อยู่ระหว่างช่วง Visible radiation กับ Microwave radiation โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่

Near Infrared ( $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$ )

Middle Infrared ( $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ )

Far Infrared ( $200-10 \text{ cm}^{-1}$ )

ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรด ต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum



ภาพที่ 2.11 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer [30]

### 2.8.4 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET (The Brunauer-Emmett-Teller) [31]

เป็นเครื่องมือศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวอย่าง เพื่อวิเคราะห์หาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (Pore size diameter) พื้นที่ผิวของผงตัวอย่าง (Surface area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) ในแบบต่างๆ (Micropore, mesopore and macropore) ค่าการดูดซับหรือคายก๊าซ (adsorption / desorption isotherm) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยใช้หลักการ Vacuum Volumetric Technique



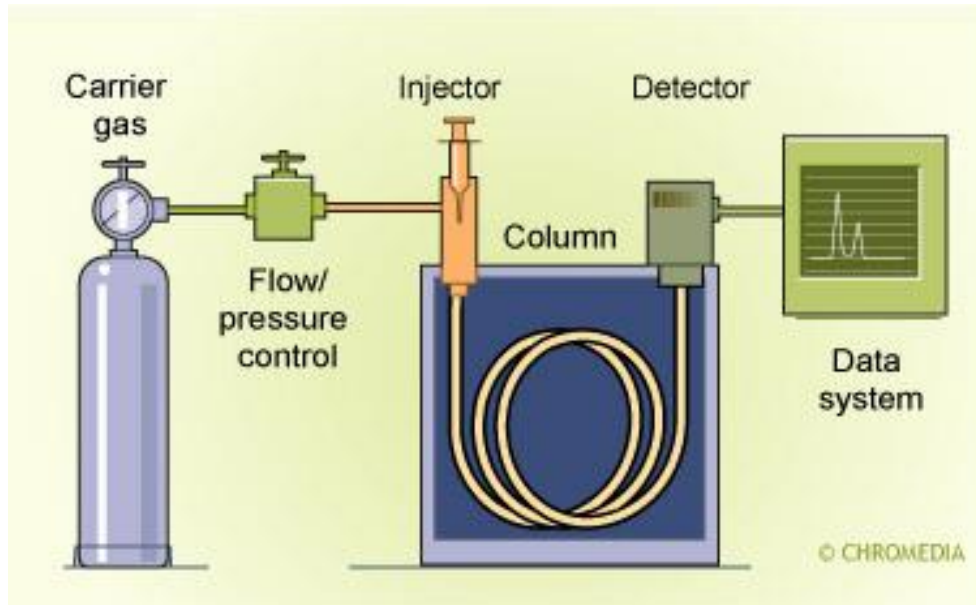
ภาพที่ 2.12 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน [32]

### 2.8.5 เทคนิคการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม หรือ Gas Chromatography (GC) [33]

เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับ วิเคราะห์กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) และกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ปานกลาง (Semi-Volatile Organic Compounds)

หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) สำหรับเครื่อง GC เฟสคงที่ คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่ คือ แก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่อง GC สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (Liquid) เป็นแก๊ส (Gas) และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสม (Separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม

ทั้งนี้ในแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้น อาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่ สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วนๆ จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และแปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยวแต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีค (Peak) ของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ก็ จะทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้



ภาพที่ 2.13 หลักการทำงานเครื่อง Gas Chromatography [34]

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.9.1 Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 Bifunctional catalyst. [35]

Ainara Ateka และคณะ (2016) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether : DME) โดยตรงจาก syngas ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทวิภาค (Bifunctional Catalyst) CuO-ZnO- MnO/SAPO-18 (CZMn/S) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งความดันสูง (high-pressure fixed-bed reactor) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 250-350 องศาเซลเซียส , space time ในช่วง  $2.5-20 \text{ g cat h}(\text{mol c})^{-1}$  , ความดันปฏิกิริยาในช่วง 20-40 บาร์ และ time on stream จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ และค่าการเลือกเกิดของ DME สูง คือในช่วงอุณหภูมิ 275-300 องศาเซลเซียส , ความดัน 30 บาร์ , space time  $5 \text{ g cat h}(\text{mol c})^{-1}$  ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าสู่สภาวะคงตัวเทียม ก่อนที่จะป้อน syngas เข้าเครื่องปฏิกรณ์จำเป็นต้องทำให้สะอาด (ปราศจากโอเลฟินและพาราฟิน) ก่อนเพื่อหลีกเลี่ยง การรวมตัวของไฮโดรคาร์บอน ซึ่งอาจรบกวนการตรวจวัดได้ การยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของ CZMn/S (Deactivation of CZMn/S) มีสาเหตุหลักมาจากการเกิด coke ในระบบ โดยจำแนกได้เป็น 3 ประเภทตามที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1.บริเวณพื้นผิวโลหะ 2. ระหว่างพื้นผิวโลหะกับ MnO และ 3. บริเวณ acid function

### 2.9.2 Low-Temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites. [36]

Dilshad Masiha และคณะ (2017) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการดึงน้ำออก (Dehydration) เพื่อเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำผ่านซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนเล็กๆ โดยการทดลองนี้มีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ขึ้นมาสองชนิด คือ ซีโอไลต์ Rho และซีโอไลต์ KFI และมีการนำมาเปรียบเทียบซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ ZSM-5 เกรดการค้า แกมมาอะลูมินาเกรดการค้า และ แกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากแลป พบว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก และมีโครงสร้างสามมิติสามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่มากที่สุด

### 2.9.3 Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling. [37]

I.A. Kurzina และคณะ (2017) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการและการคำนวณในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในการสังเคราะห์เมทานอล และใช้แกมมาอะลูมินาในการเกิดปฏิกิริยาดึงน้ำออกจากเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ งานวิจัยนี้มีการเปรียบเทียบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงในสภาวะที่ต่างกัน คือการเปรียบเทียบความดันจะทำให้ 10-100 bar การเปรียบเทียบอุณหภูมิจะทำให้ 220-280 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของแก๊สสังเคราะห์ที่ 1-6 โมลาร์ เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ได้ผลว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือความดัน 30 bar อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน H<sub>2</sub>:CO เป็น 2:1

#### 2.9.4 Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon-Monoxide-Rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalyst and Operating Conditions [38]

M. Stiefel และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาพต่างๆในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปริมาณมาก โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา ยาดิ่งน้ำออกทั้งหมด 4 ชนิด คือ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , HMOR-90, HMF1-90 และ HMF1-400 พบว่า  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เมื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะได้คาร์บอนิลผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุดที่สภาวะอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราส่วนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของแก๊สสังเคราะห์คือ 1:1

#### 2.9.5 Activity and Deactivation Studies for Direct Dimethyl Ether Synthesis using CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ with $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ , HZSM-5 or $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [39]

J. Abu-Dahrieh และคณะ (2012) ได้ทำการศึกษาการทำงาน และการสูญเสียสภาพการทำงาน ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของปฏิกิริยาดิ่งน้ำออกที่ต่างกัน 3 ชนิด คือ  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ , HZSM-5 และ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมกับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนไป ของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีค่าเพิ่มขึ้น และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น และ ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ เมทานอล เกิดขึ้นลดลง

#### 2.9.6 Effect of Metal Precursor on Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Synthesized by Flame Spray Pyrolysis for Direct DME Production. [40]

S.C. Lee และคณะ (2015) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์ (Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเปรียบเทียบสารตั้งต้น 2 ชนิดคือสารประกอบไนเตรต และสารประกอบ organometallics และใช้อัตราส่วนของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกัน พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่อัตราส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์ต่ออะลูมิเนียมออกไซด์ที่ 6:3:1 และใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรต จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ในการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่น

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะทั้ง 5 แบบ ได้แก่ CuO, CuO-ZnO (อัตราส่วน 1:1), CuO-ZnO (อัตราส่วน 2:1), CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zr 3% บนซีโอไลต์ Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ซึ่งทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) และเทคนิคการผสมแบบกายภาพ (physical mixing) โดยอุปกรณ์ที่ใช้นี้

#### 3.1 อุปกรณ์การทดลอง

##### 3.1.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Water bath MEMERT รุ่น WNB 14
2. ปีกเกอร์ แท่งแก้ว ขวดน้ำกลั่น ซ้อนตักสาร
3. มอเตอร์และใบกวน
4. เครื่องวัด pH DENVER INSTRUMENT รุ่น UB-10 UltraBasic
5. ชุดอุปกรณ์การกรองแบบลดความดัน
6. กระดาษกรองเบอร์ 4 Whatman
7. เตาอบ (Oven) MEMERT, UNB 300
8. เตาเผา (Furnace) ชวโซติ, L9/12P
9. โถดูดความชื้น (Desiccator)
10. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo, ME-204
11. ตะแกรงร่อนมาตรฐาน (Sieve) Misumi Vona, 5-3294-33
12. เครื่องอัดเม็ด Chavachote
13. โกร่งบดสาร (Mortar and Pestle)

##### 3.1.2 ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)
2. ฉนวนใยแก้ว (Glass wool)
3. ถุงเก็บแก๊ส (Gas Sampling Bag)

#### 3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์

1. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC), Varian CP-3800
2. เครื่องวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน (X-ray Diffractometer, XRD), Bruker AXS D8 Advance
3. เครื่องวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค (Scanning Electron Microscope, SEM), LEO 1455 VP

4. เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Spectrum GX
5. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface Area and Porosity Analyzer, BET)

### 3.3 แก๊สและสารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรต ไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99.50 เปอร์เซ็นต์เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
2. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.50 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma Aldrich Pte,Ltd ประเทศสิงคโปร์
3. ซิงค์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 98.00 เปอร์เซ็นต์เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
4. อะลูมิเนียมไนเตรต ไตรไฮเดรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 98.00 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
5. เซอโคเนียมออกไซด์คลอไรด์ ออกตะไฮเดรต ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) เกรดวิเคราะห์ บริษัท ACROS ORGANICS จำกัด
6. แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เกรดการค้า
7. Quartz Sand บริษัท Wako Pure Chemical Industries,Ltd. ประเทศญี่ปุ่น
8. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
9. แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Praxair (Thailand),Ltd. ประเทศไทย
10. แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 5.00 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) บริษัท Praxair (Thailand),Ltd. ประเทศไทย
11. แก๊สสังเคราะห์ ( $\text{H}_2 : \text{CO} = 1:1$ ) บริษัท United industrial gases Co.,Ltd.

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของตัวเร่งทั้ง 5 แบบโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม

##### 3.4.1.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}$

ทำการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยานำคอปเปอร์ไนเตรตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) และเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอัน ทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้ pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ค่อยๆหยดด้วยอัตราการทิ้งลงในบีกเกอร์ ภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกบอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้

ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

#### 3.4.1.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO (อัตราส่วน 1:1)

ทำการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) CuO:ZnO อัตราส่วน 1:1 และเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอัน ทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้มี pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกับบอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

#### 3.4.1.3 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO (อัตราส่วน 2:1)

ทำการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) CuO:ZnO อัตราส่วน 2:1 และเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอัน ทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้มี pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกับบอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

#### 3.4.1.4 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ทำการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำคอปเปอร์ไนเตรต , ซิงค์ไนเตรต, อะลูมิเนียมไนเตรต ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วน 6:3:1 และเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอันทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้มี pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกับบอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

### 3.4.1.5 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

ทำการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยานำคอปเปอร์ไนเตรต , ซิงค์ไนเตรต, อะลูมิเนียมไนเตรต, เซอโคเนีย ออกซาลอไรด์ ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> อัตราส่วน 6:3:1:3%w และเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตนำไปละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำสารละลายไนเตรตกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอันทำการหยดสารละลายพร้อมปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสองให้มี pH เท่ากับ 7 โดยการหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วการหมุน 600 รอบต่อนาที ในอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้เวลากวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกัอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

### 3.4.2 การเตรียมแกมมาอะลูมินา (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

นำแกมมาอะลูมินา (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

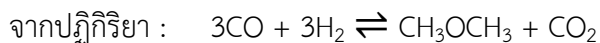
### 3.4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนแกมมาอะลูมินามาอัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด ดังรูปที่ 3.1 โดยมีความดัน 250 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ทิ้ง ไว้เป็นเวลาประมาณ 5 นาที
2. เมื่อตัวอย่างสารถูกอัดเป็นเม็ดแล้ว จะนำมาบดด้วยโกร่งบดสาร
3. นำตัวอย่างสารมาร้อนผ่านตะแกรงมาตรฐานที่มีขนาด 500 ไมโครเมตร
4. ทำตามข้อ 1-3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนเทคนิคของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอีก 4 ชนิด



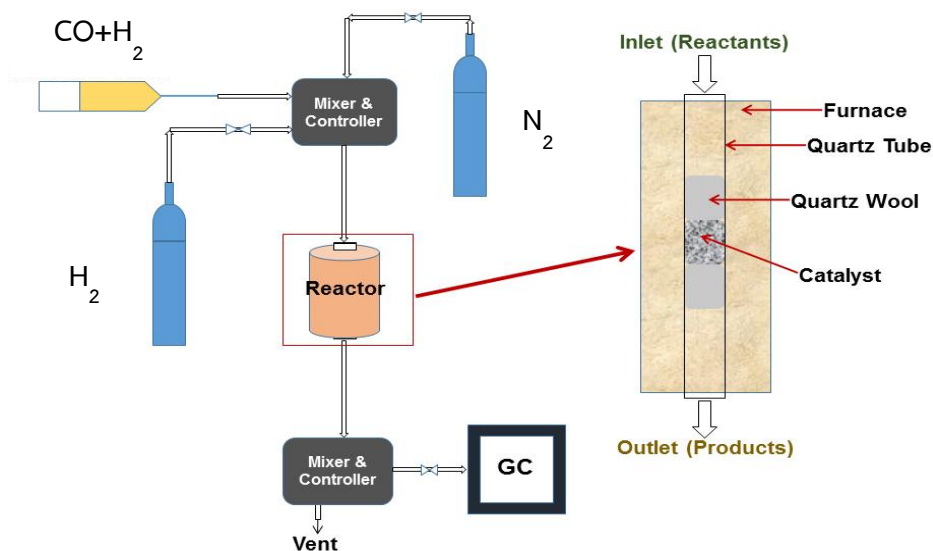
ภาพที่ 3.1 เครื่องอัดเม็ด

### 3.4.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง



มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาด้วยอัตราส่วน 2:1 ประมาณ 0.50 กรัม ผสมกับ Quartz Sand ประมาณ 0.50 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพ็คลงในเครื่องปฏิกรณ์ดังรูปที่ 3.2
2. ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่เป็นสารผสมของ แก๊สสังเคราะห์
3. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อขับไล่แก๊สออกซิเจน อากาศ และสารตกค้าง อื่น ออก
4. เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลาทั้งหมด 24 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 150 องศาเซลเซียสและคงอุณหภูมิให้คงที่ เป็นเวลา 30 นาที
5. ลดอัตราการให้ความร้อนลงเหลือ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 34 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 250 องศาเซลเซียส
6. ทำการเปลี่ยนแก๊สที่ป้อนจากแก๊สไนโตรเจนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ในแก๊สไนโตรเจน เพื่อเข้าสู่ขั้นตอนของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ อัตราส่วน  $\text{H}_2 : \text{CO}$  เป็น 1:1 ที่มีอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อ นาที เพื่อเริ่มทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ประมาณ 6 ชั่วโมงและควบคุมความดันด้วย Back pressure valve ที่มีความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
8. เก็บตัวอย่างแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทุกๆ 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

### 3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

#### 3.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลิตภัณฑ์และอัสฐาน

เทคนิคสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะ ผลึกและอสัณฐาน เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสาร ตัวอย่าง เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ ไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของ รังสีที่มุม ต่างๆกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและ สามารถนำมาใช้ ในศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ ผลการ วิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไป เปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสาร ตัวอย่าง โดยใช้  $\text{Cu K}\alpha$  (ความ ยาวคลื่น  $1.54 \text{ \AA}$ ) เป็นตัว X-ray source ศึกษา intensity ที่  $2\theta$  ในช่วง  $10^\circ - 80^\circ$  (step เป็น  $0.040^\circ$  และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step) การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้ จากค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดัง สมการ 3.1

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

เมื่อ ;  $K$  คือ Unit cell geometry dependent constant  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของ X-ray  
 $\beta_{\frac{1}{2}}$  คือ ค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM)  
 $\theta_B$  คือ Bragg angle

### 3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ สะท้อนจากพื้นผิวหน้า ของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็น ภาพลักษณะของ 3 มิติ การเตรียม ตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องทำการเคลือบผิวด้วยทอง (Au) โดย เครื่องมือที่เรียกว่า sputter coater ก่อน ซึ่งเวลาที่ใช้ในการเคลือบประมาณ 30 วินาที เพื่อให้ 27 พื้นผิวของตัวอย่างมีคุณสมบัตินำ ไฟฟ้าจากนั้นจึงนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยใช้กำลังขยายเท่ากับ 3,000 เท่า, 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า

### 3.5.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร

เทคนิคสำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยเครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ ฟังก์ชัน ของสารประกอบอินทรีย์ โดยอาศัยหลักการของการดูดกลืนคลื่นรังสีอินฟราเรด ประมาณ  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$  เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของ การสั่น (Stretching) หรือ การหมุน (Bending) ของพันธะโควาเลนซ์ในโมเลกุลจะทำให้โมเลกุล ดังกล่าวเกิดการดูดกลืนแสง IR และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของ โมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัดค่าความ เข้มแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่น (Wave number) โดยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์ นั้นจะต้องนำสารตัวอย่างไปบดผสมกับ KBr เรียบร้อยแล้วไปใส่ในแม่พิมพ์เข้าเครื่องอัดเม็ดปล่อยทิ้งไว้ ประมาณ 2 นาที เสร็จแล้วจะได้สาร ตัวอย่างที่เป็นแผ่นวงกลมใส แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ในเครื่อง FT-IR

### 3.5.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET เป็นวิธีศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัย เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N<sub>2</sub> Adsorption) โดยใช้ Quanta Chrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หาพื้นที่ ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การคำนวณด้วยวิธี BET (BET calculation method)

### 3.5.5 การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม

เทคนิคสำหรับการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม โดยสารผสมตัวอย่างถูกป้อนเข้าที่ sample injection port จึงทำให้ถูกความร้อนจนกลายเป็นไอเข้าไปในคอลัมน์และถูกตรวจวัด สัญญาณด้วย Detector หลังจากนั้นสัญญาณจะถูกบันทึกและแสดงผลออกมาในรูปของ Chromatogram ซึ่งตรวจวัด โดย FID (Flame Ionization Detector) และ TCD (Thermal Conductivity Detector)

## บทที่ 4

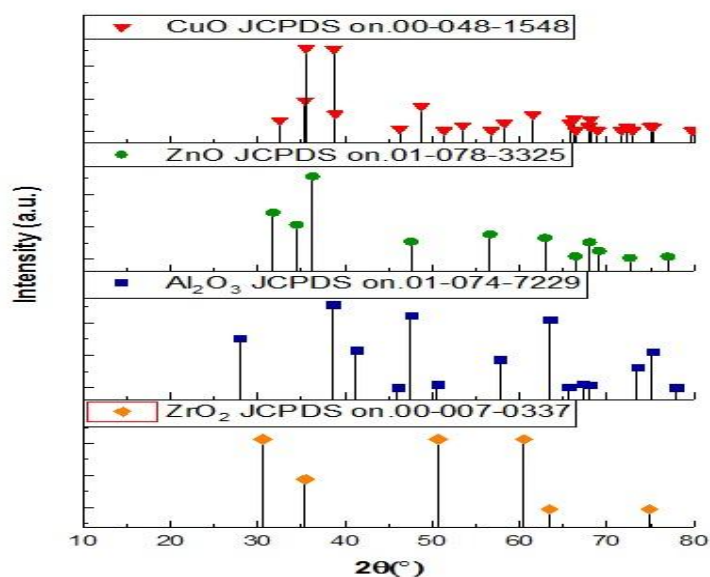
### ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

#### 4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

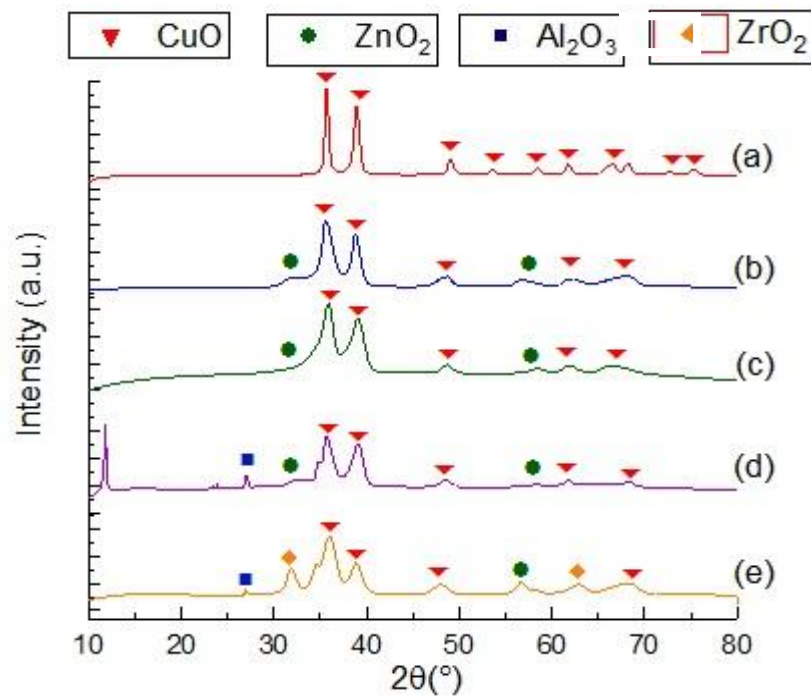
การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 แบบ คือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 1:1, คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 2:1, คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในอัตราส่วน 6:3:1 และคอปเปอร์ ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอโคเนีย ออกไซด์ (CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3%ZrO<sub>2</sub>) ในอัตราส่วน 6:3:1:3%

##### 4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สารประกอบในสารตัวอย่างและศึกษารายละเอียดโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังสามารถยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้นๆ



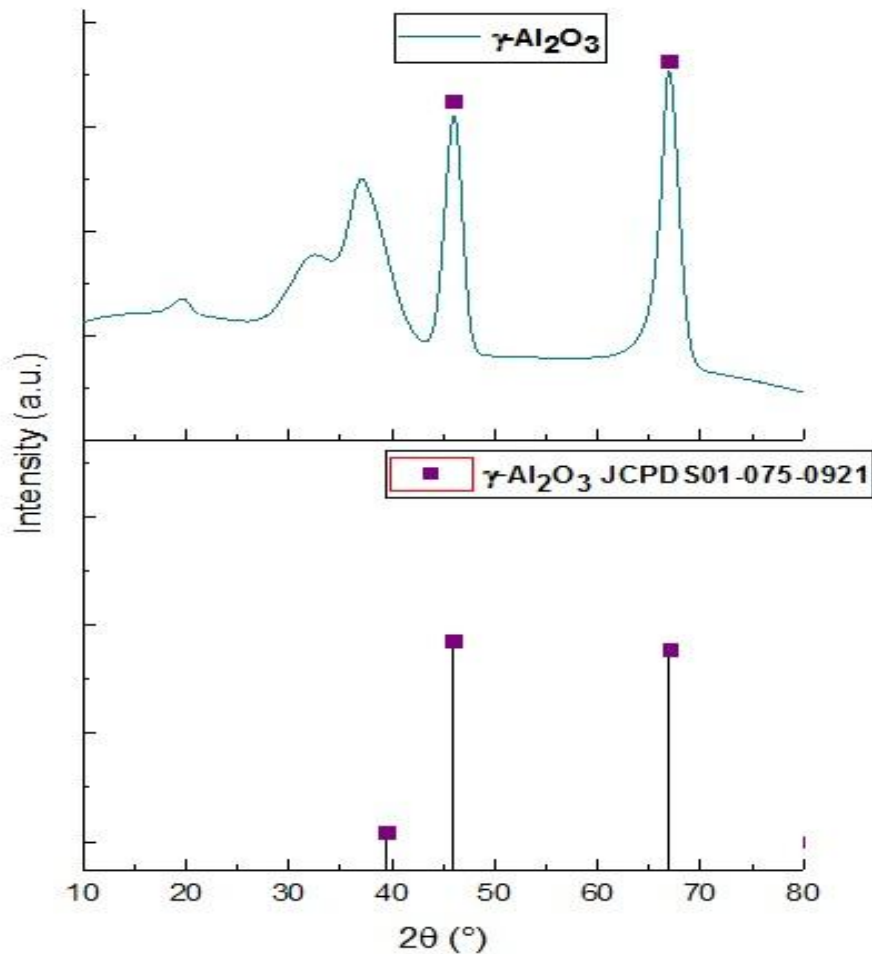
ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO JCPDS on.00-048-1548) , ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS on.01-078-3325), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS on.01-074-7229) และเซอโคเนียออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>, JCPDS on.00-007-0337)



ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของกราฟ (a) CuO (b) CuO-ZnO อัตราส่วน 1:1 (c) CuO-ZnO อัตราส่วน 2:1 (d) CuO-ZnO- $Al_2O_3$  อัตราส่วน 6:3:1 (e) CuO-ZnO- $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  อัตราส่วน 6:3:1:3%

จากภาพที่ 4.2 พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 5 แบบ มาวิเคราะห์โครงสร้าง พบว่าพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ต่างๆ ในกราฟ a) พบที่ตำแหน่ง  $35.50^{\circ}$ ,  $38.71^{\circ}$ ,  $48.72^{\circ}$ ,  $53.49^{\circ}$ ,  $58.26^{\circ}$ ,  $61.53^{\circ}$ ,  $66.22^{\circ}$ ,  $72.37^{\circ}$ ,  $75.24^{\circ}$  ในระนาบ (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (311) และ (22-2) ในกราฟ b), c), d) พบที่ตำแหน่ง  $35.50^{\circ}$ ,  $38.71^{\circ}$ ,  $48.72^{\circ}$ ,  $61.53^{\circ}$  และ  $66.22^{\circ}$  ในระนาบ (11-1), (111), (20-2), (11-3) และ (31-1) และในกราฟ e) พบที่ตำแหน่ง  $35.50^{\circ}$ ,  $38.71^{\circ}$ ,  $48.72^{\circ}$  และ  $66.22^{\circ}$  ในระนาบ (11-1), (111), (20-2) และ (31-1) ซึ่งใกล้เคียงกับกราฟมาตรฐานคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO JCPDS on.00-048-1548) ในภาพที่ 4.1 ต่อไปเป็นพีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ต่างๆ ในกราฟ a) ไม่พบพีค ในกราฟ b), c), d) พบที่ตำแหน่ง  $31.78^{\circ}$ ,  $56.61^{\circ}$  ในระนาบ (100) และ (110) และในกราฟ e) พบที่ตำแหน่ง  $56.61^{\circ}$  ในระนาบ (110) จากกราฟทั้ง 5 แบบมีกราฟ b), c), d) และ e) ใกล้เคียงกับกราฟมาตรฐานซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS on.01-078-3325) ในภาพที่ 4.1 ต่อไปเป็นพีคของอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $Al_2O_3$ ) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ต่างๆ ในกราฟ a), b), c) ไม่พบพีค ส่วนกราฟ d), e) พบที่ตำแหน่ง  $27.95^{\circ}$  ในระนาบ (012) จากกราฟทั้ง 5 แบบมีกราฟ d) และ e) ใกล้เคียงกับกราฟมาตรฐาน อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $Al_2O_3$ , JCPDS on.01-074-7229) ในภาพที่ 4.1 ต่อไปเป็นพีคของเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ต่างๆ ในกราฟ a), b), c), d) ส่วนกราฟ e) พบที่ตำแหน่ง  $30.59^{\circ}$  และ  $63.49^{\circ}$  ในระนาบ (111), (222) จากกราฟทั้ง 5 แบบมีกราฟ e) ใกล้เคียงกับกราฟมาตรฐานเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ , JCPDS on.00-007-0337) ในรูปที่ 4.1 ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่ากราฟ a) เป็นกราฟของตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ส่วนกราฟ b) และ c) เป็นกราฟของตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ส่วนกราฟ d) เป็นกราฟของตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ (CuOZnO $Al_2O_3$ ) และกราฟ e) เป็นกราฟของตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์

ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ และเซโคเนียมออกไซด์ ( $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ ) เมื่อนำกราฟทั้งหมดมาเทียบกับ XRD Pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งที่สังเคราะห์มีองค์ประกอบของสารตาม XRD Pattern

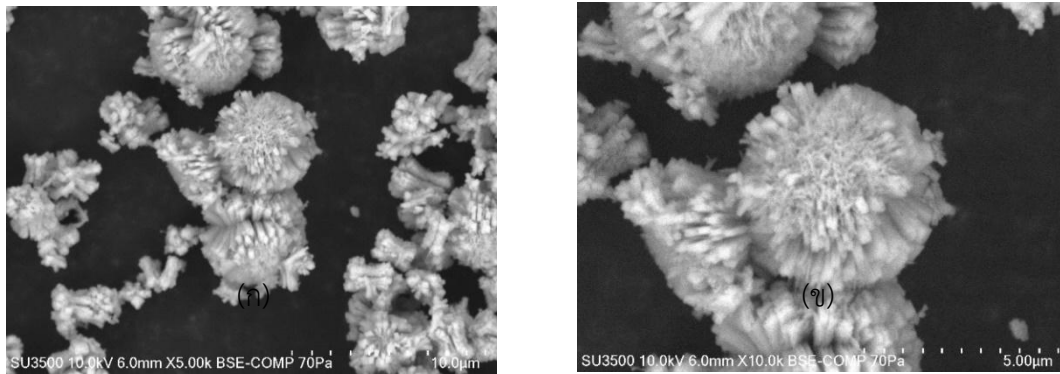


ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS on. 01-075-0921)

จากภาพที่ 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของแกมมาอะลูมินา พบว่าพีคของแกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $45.91^\circ$  และ  $66.95^\circ$  แสดงถึงระนาบที่ (200) และ (220) ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) จาก XRD Pattern สามารถยืนยันได้ว่าแกมมาเกรดการค้า มีสมบัติคล้ายแกมมาอะลูมินามาตรฐาน

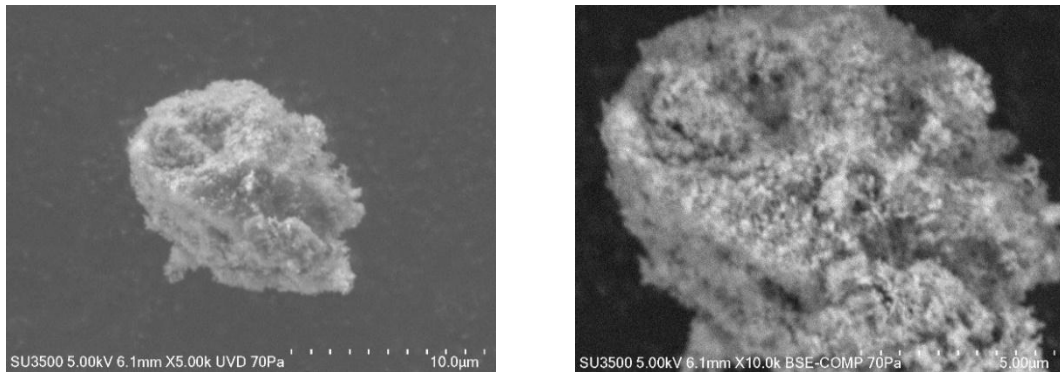
#### 4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถอธิบายลักษณะพื้นที่ผิว ขนาด และการกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา



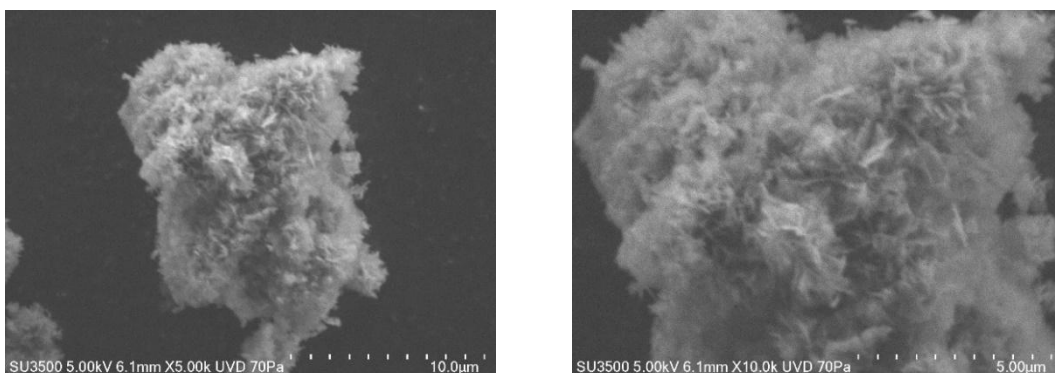
ภาพที่ 4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์(ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

จากภาพที่ 4.4 พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) มีลักษณะเป็นผลึกขนาดใหญ่การเรียงตัวของผลึกเป็นแท่งผลึก เรียงตัวกัน



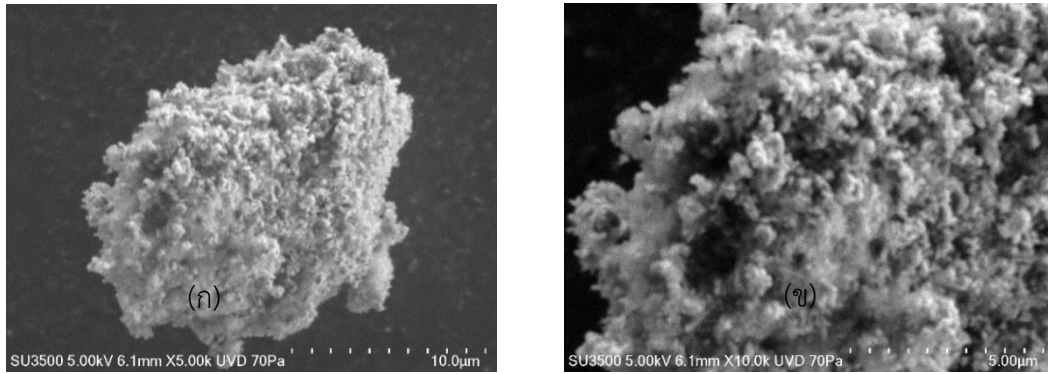
ภาพที่ 4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วนแบบ 1:1 (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

จากภาพที่ 4.5 พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วนแบบ 1:1 ( $\text{CuOZnO}$ ) มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กใหญ่รวมตัวกัน มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ



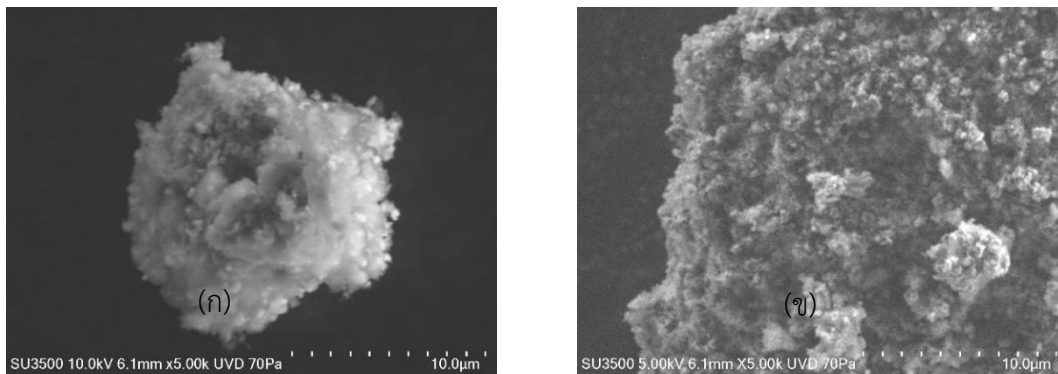
ภาพที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วนแบบ 2:1 (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

จากภาพที่ 4.6 พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วนแบบ 2:1 ( $\text{CuOZnO}$ ) มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กใหญ่รวมตัวกัน มีการกระจายตัวแบบไม่เป็นระเบียบ



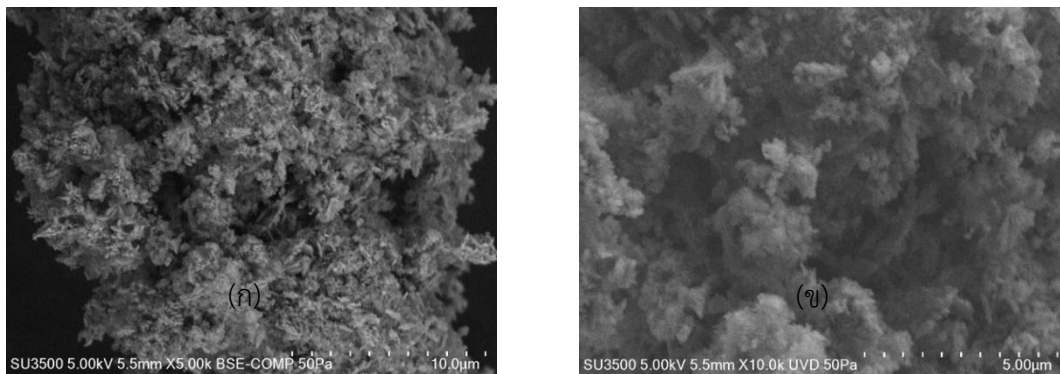
**ภาพที่ 4.7** รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วนแบบ 6:3:1 (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

จากภาพที่ 4.7 พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วนแบบ 6:3:1 ( $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ ) มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กๆที่มีขนาดแตกต่างกัน มีการกระจายตัวแบบไม่เป็นระเบียบ และรวมตัวเป็นก้อน



**ภาพที่ 4.8** รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์อัตราส่วนแบบ 6:3:1:3% (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

จากภาพที่ 4.8 พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วนแบบ 6:3:1:3% ( $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ ) มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กๆมากกว่าของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วนแบบ 6:3:1 มีการจัดตัวแบบไม่เป็นระเบียบ และผลึกเป็นก้อนขนาดเล็ก

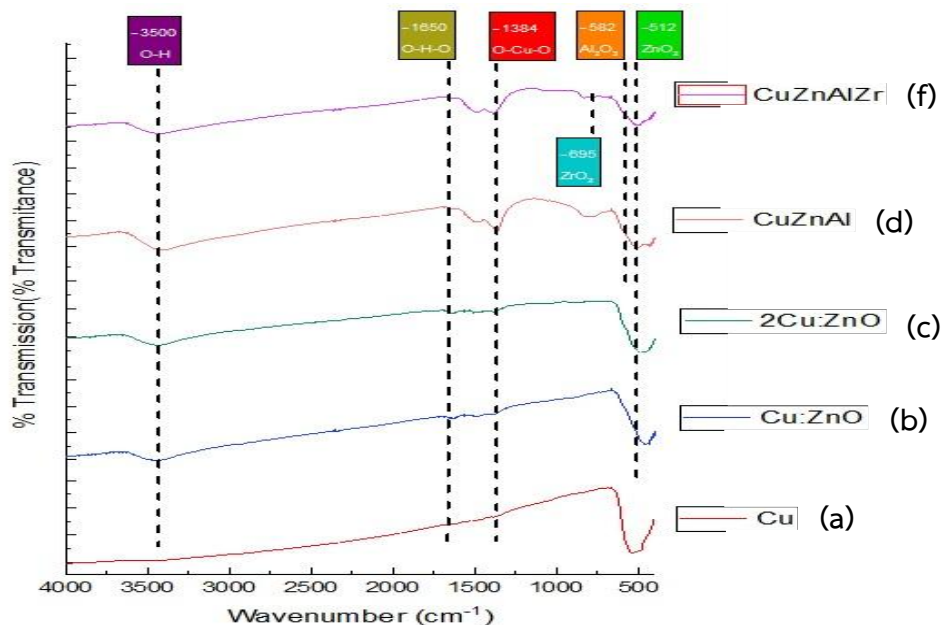


ภาพที่ 4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของแกมมาอะลูมินา (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

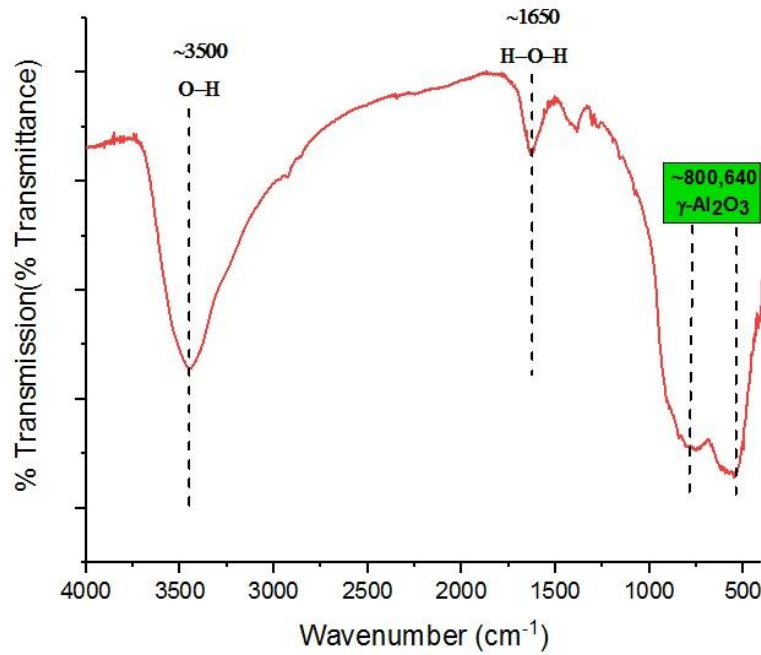
จากภาพที่ 4.9 พบว่าสัณฐานวิทยาของแกมมาอะลูมินา ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) มีลักษณะเป็นก้อนขนาดใหญ่ และมีความเป็นรูพรุน

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

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค (Fourier transform infrared Spectroscopy, FT-IR) ซึ่งสามารถตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลด้วยการวัดการสั่นของโมเลกุล ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance ได้ผลการทดลองดังนี้



ภาพที่ 4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยากาแฟ (a) CuO (b) CuO-ZnO อัตราส่วน 1:1 (c) CuO-ZnO อัตราส่วน 2:1 (d) CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  อัตราส่วน 6:3:1 (e) CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  อัตราส่วน 6:3:1:3% ด้วยวิธีผสมแบบต่างๆ ในช่วงเลขคลื่น 4000-400  $\text{cm}^{-1}$



ภาพที่ 4.11 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm<sup>-1</sup>

จากภาพที่ 4.10 และ 4.11 พบว่าที่ความยาวคลื่นประมาณ 1384 cm<sup>-1</sup>, 695 cm<sup>-1</sup>, 582 cm<sup>-1</sup>, 512 cm<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ CuO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับ ส่วนที่ประมาณ 800 cm<sup>-1</sup> และ 640 cm<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญของการทำปฏิกิริยา เนื่องปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีพื้นที่ผิวแตกต่างกันออกไป หากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็สามารถดูดซับผิวลงบนพื้นผิว และเกิดปฏิกิริยาได้มาก

**ตารางที่ 4.1** ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 แบบ คือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 1:1 ,คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ในอัตราส่วน 2:1 ,คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในอัตราส่วน 6:3:1 ,คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอโคเนียมออกไซด์ (CuOZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3%ZrO<sub>2</sub>) ในอัตราส่วน 6:3:1:3% ตัวเร่งทั้ง 5 แบบ บนแกมมาอะลูมินา และแกมมาอะลูมินา

Catalysts	Surface area (ตารางเมตรต่อ กรัม)	Pore volume (ลูกบาศก์ เซนติเมตร)	Pore size (นาโนเมตร)	CuO Crystalline size <sup>a</sup> (นาโนเมตร)
CuO / A*	173.0	0.47	10.87	5.331
C:Z / A*	185.7	0.51	10.99	4.589
2C:Z / A*	181.9	0.43	9.49	4.683
6C:3Z:1A / A*	189.7	0.52	9.19	3.604
6C:3Z:1A:3%Z* / A*	195.1	0.55	8.96	3.507
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	355.0	1.01	17.68	-

<sup>a</sup> คำนวณจากสมการ Scherrer

จากตารางที่ 4.1 พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 173.0 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.47 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดรูพรุน 10.87 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ 5.331 นาโนเมตร

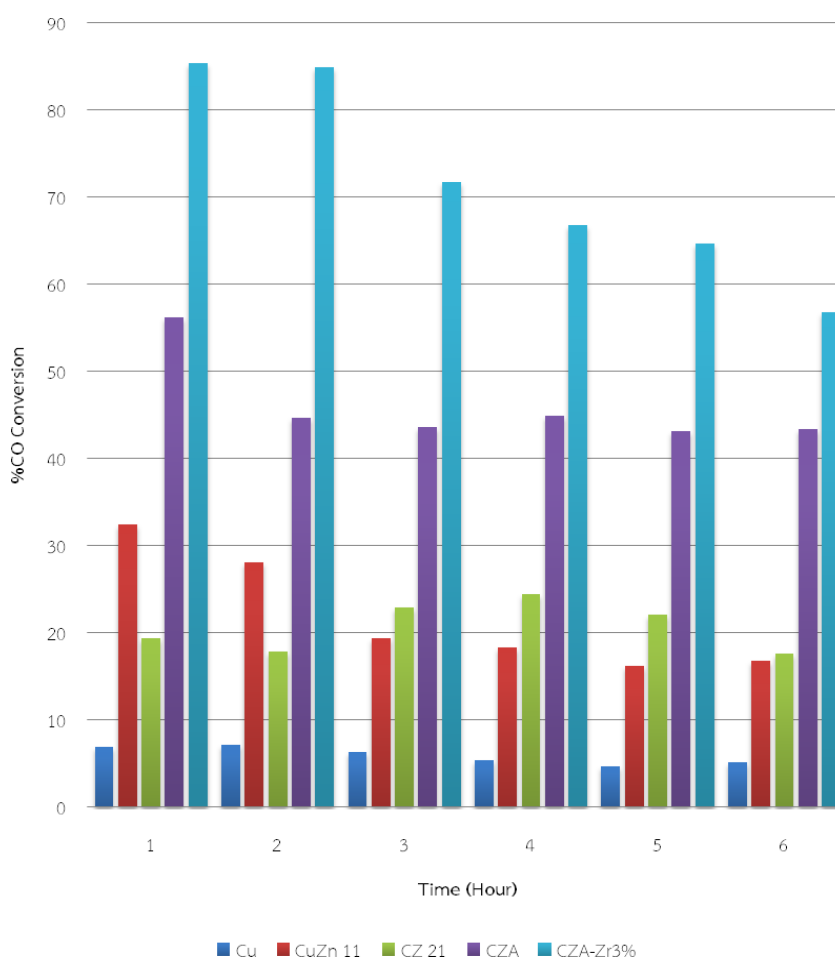
พบว่าเมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ที่ตัวเร่งฝั่งโลหะ จะให้ผลที่ดีขึ้นกว่าคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วน 1:1 บนแกมมาอะลูมินา มีพื้นที่ผิว 185.7 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.51 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดรูพรุน 10.99 นาโนเมตรและมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ 4.589 นาโนเมตร ซึ่งให้ผลที่ดีกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินา

เมื่อเติมอะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มจากตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ จะได้คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 บนแกมมาอะลูมินา มีพื้นที่ผิว 190.8 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.52 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดรูพรุน 9.19 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ 3.604 นาโนเมตร ซึ่งให้ผลดีกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาในอัตราส่วนต่างๆ

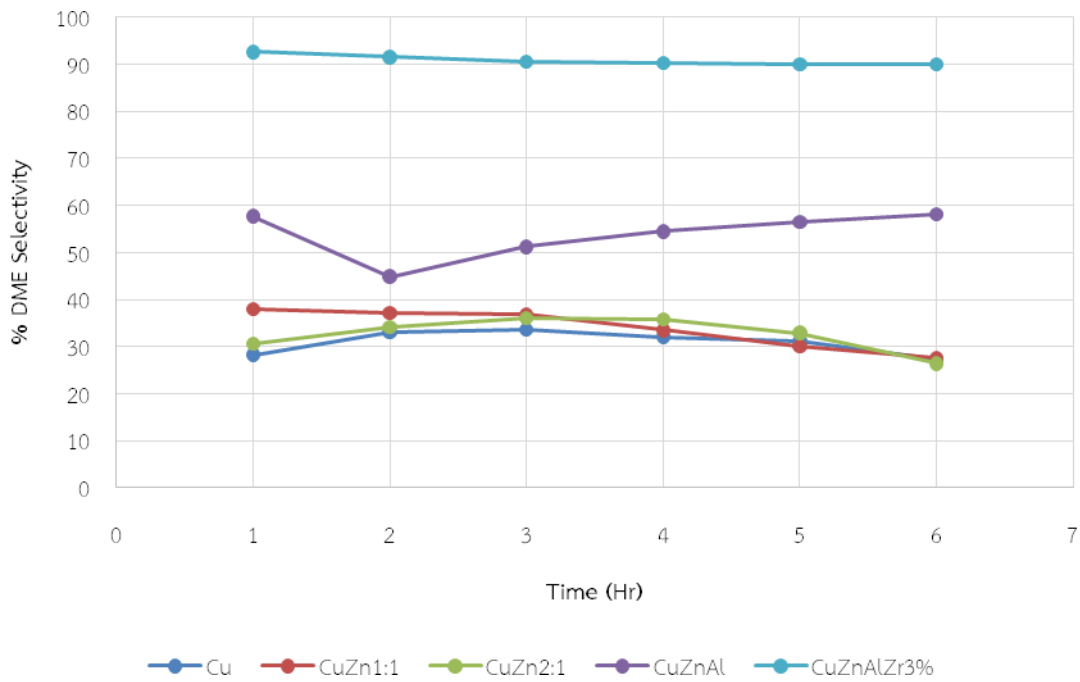
เมื่อเติมเซอโคเนียมออกไซด์เพิ่มจากตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 เป็นปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ บนแกมมาอะลูมินา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ ผิว 195.1 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.55 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดรูพรุน 8.96 นาโนเมตร และมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ 3.507 นาโนเมตร เป็นผลมาจากขนาดของเซอโคเนียมออกไซด์มีขนาดเล็ก ทำให้เซอโคเนียมไปแทรกอยู่ระหว่างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ ทำให้คอปเปอร์ออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากขึ้น ซึ่งให้ผลดีที่สุดในการสังเคราะห์ตัวเร่งทั้งหมด 5 ชนิดในโครงการพิเศษนี้

## 4.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

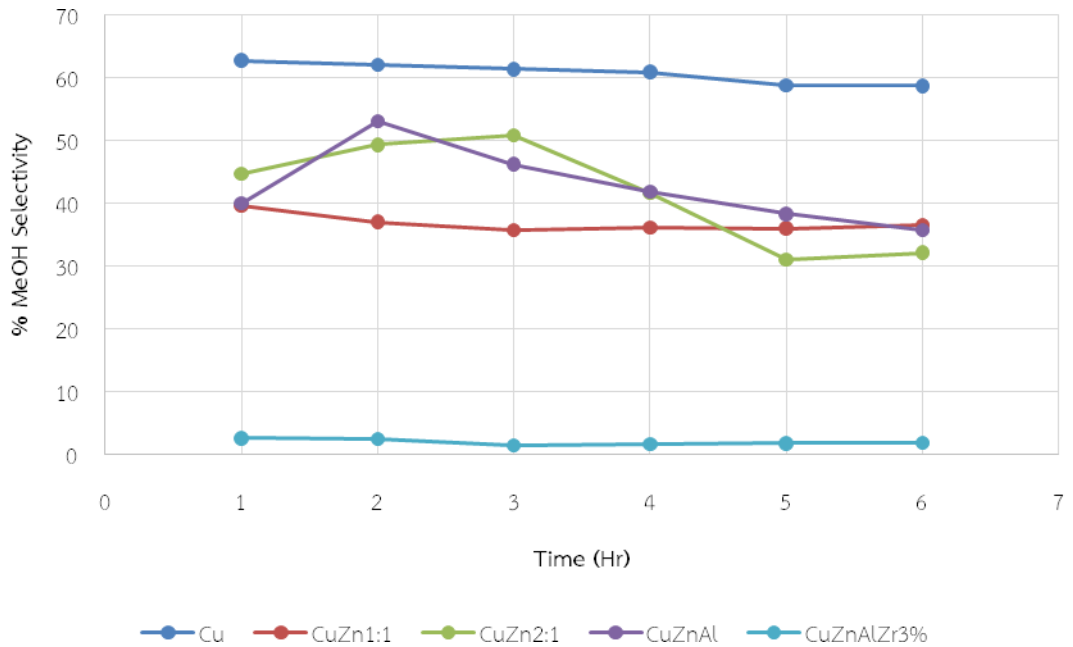
ในการทดสอบผลของตัวเร่ง ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม ขั้นตอนการทดลองจะปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยจะเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 150 องศาเซลเซียสและคงสภาพไว้ 30 นาที จากนั้นจึงจะป้อนไฮโดรเจน 100 เปอร์เซ็นต์เข้าไปเพื่อรีดิวซ์ตัวเร่ง ปฏิกิริยาและเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 250 องศาเซลเซียส คงสภาพไว้ 2 ชั่วโมง Syngas ที่มีอัตราส่วนระหว่าง CO : H<sub>2</sub> เป็น 1 : 1 ใช้อัตราการไหลของ Syngas 1.2 ลิตรต่อชั่วโมง กักความดันในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 40 บาร์ ใช้เวลาในการทำ ปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง โดยเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจวัดทุกๆ ชั่วโมง โดยการวิเคราะห์ จะสนใจปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปและความจำเพาะของผลิตภัณฑ์ ทั้งเมทานอลที่เป็นผล ผลิตภัณ์รองและไดเมทิลอีเทอร์ที่เป็น ผลิตภัณฑ์หลัก โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฟังก์ชันโลหะที่แตกต่างกันออกไป แต่มี ฟังก์ชันกรดชนิดเดียวกันคือแกมมาอะลูมินา เมื่อทำปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ออกมาจะนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วย Offline Gas Chromatography รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ VARIAN โดยใช้คอลัมน์ CP-7538 ต่อกับ Thermal Conductivity Detector (TCD) เพื่อวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และอาร์กอน และคอลัมน์ HP-PLOT/Q ต่อกับ Flame Ionization Detector (FID) เพื่อวิเคราะห์ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆตั้งแต่ C1 ถึง C6 และคาร์บอนไดออกไซด์



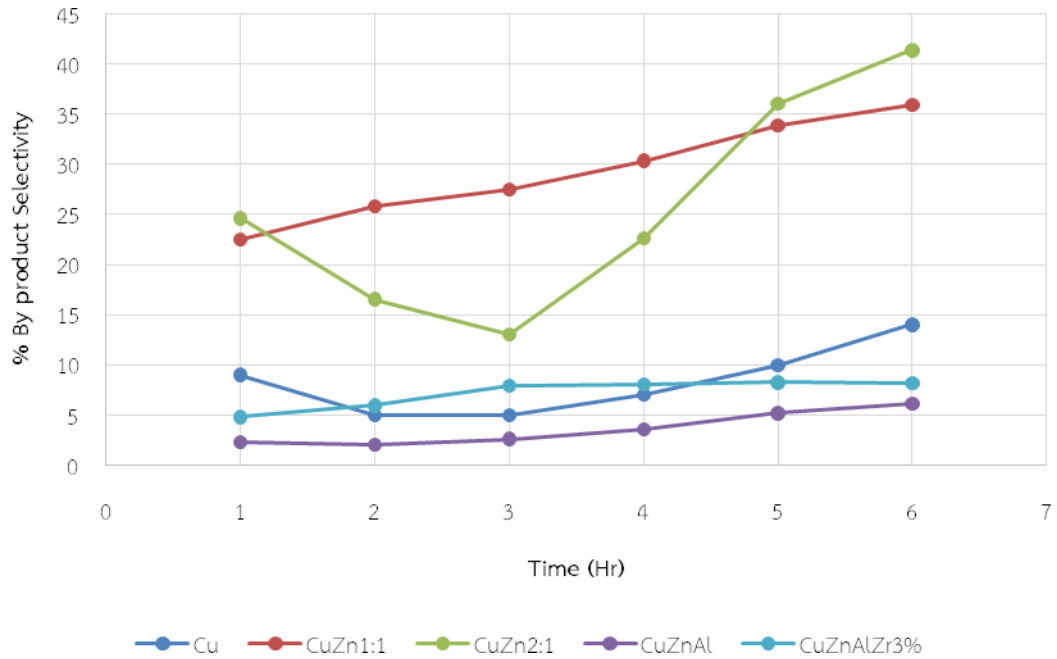
ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% บนแกมมาอะลูมินา



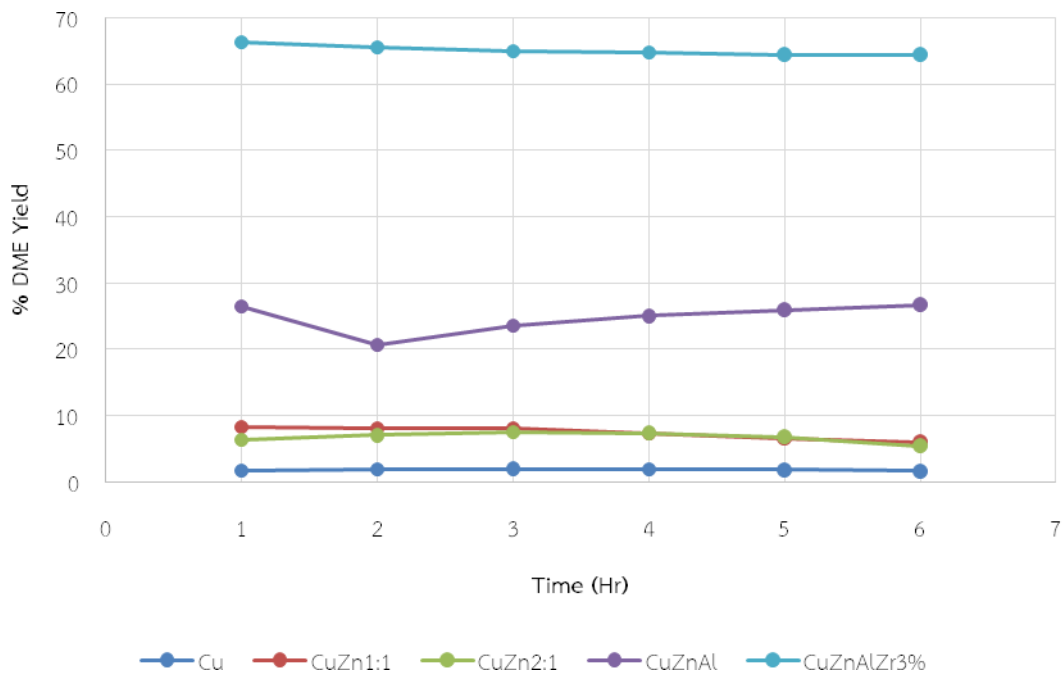
ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% บนแกมมาอะลูมินา



ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอลกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% บนแกมมาอะลูมินา



ภาพที่ 4.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รองกับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% บนแกมมาอะลูมินา



ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไดเมทิลเอเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% บนแกมมาอะลูมินา

ตารางที่ 4.2 ค่าเฉลี่ยร้อยละผลผลิตและค่าเฉลี่ยการเลือก เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-ZnO 1:1, Cu-ZnO 2:1, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>3% บนแกมมาอะลูมินา

	%CO Conversion (mol%)	% Selectivity (mol%)			%Yield of DME
		DME	Methanol	By- Products <sup>a</sup>	
Cu	5.91	30.90	60.77	8.20	1.83
CuZn 1:1	21.87	33.81	36.86	29.33	7.39
CuZn 2:1	20.69	32.67	41.63	25.70	6.76
CuZnAl	45.98	53.81	42.55	3.64	24.73
CuZnAlZr 3%	71.71	90.78	2.04	7.18	65.10

<sup>a</sup>คือไฮโดรคาร์บอน (มีเทน, อีเทน, โพรเพน, บิวเทน, ไอโซบิวเทน, เพนเทน และคาร์บอนไดออกไซด์)

จากตารางที่ 4.2 สามารถสรุปผลจากการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์, คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 1:1, คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 2:1, คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ และคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เจือ เซอโคเนีย 3 เปอร์เซ็นต์ บนแกมมาอะลูมินา (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่ใช้ในปฏิกิริยาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่สภาวะคงที่ ค่าที่ได้จากตารางแสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์จะขึ้นอยู่กับฟังก์ชันโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ทั้ง 4 ตัว

เมื่อพิจารณาจะพบว่าคอปเปอร์นั้นให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่น้อยที่สุดเพราะตัวคอปเปอร์เองมีความสามารถในการเปลี่ยนจากแก๊สสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลที่ต่ำ เมทานอลที่ได้มามีปริมาณ น้อยและไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ดี จึงทำให้ได้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ จึงน้อยตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งน้อยที่สุดและมีผลึกใหญ่ที่สุดทำให้การกระจายตัวน้อยทำให้ค่า CO Conversion และ DME Selectivity ต่ำที่สุด

เมื่อเพิ่มตัวฟังก์ชันโลหะซิงค์เข้าไปจะพบว่าได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 21.87 แต่ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รองจำนวนมาก เนื่องจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ คอปเปอร์ ทำให้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เกิด CO Conversion และ DME Selectivity มากกว่าคอปเปอร์

ในส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ จะมีการวิเคราะห์ในอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 เพื่อเทียบผลของอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์และซิงค์ที่เราใช้งาน จากการทดลองจะพบว่า คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ทั้ง 1:1 และ 2:1 ให้ผลที่ใกล้เคียงกัน แต่อัตราส่วน 1:1 อาจจะทำให้ผลที่ต่ำกว่าเล็กน้อยเพราะมีอัตราส่วนคอปเปอร์และซิงค์เท่ากัน จากผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวที่มากกว่า แต่อัตราส่วน 2:1 มีคอปเปอร์สองส่วนและมีซิงค์เพียงหนึ่งส่วนเท่านั้น จึงส่งผลให้ทำงานได้ไม่มีเท่าแบบ 1:1

เมื่อเติมโลหะอะลูมิเนียมออกไซด์ลงไปในพื้นที่ผิว จะพบว่านอกจากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นแล้ว ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ก็เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์รองที่น้อยมาก และได้ผลิตภัณฑ์หลักจำนวนมาก เป็นผลมาจากพื้นที่

ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ผลึกของคอปเปอร์มีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวที่ดี จึงเกิด CO Conversion และ DME Selectivity เพิ่มขึ้นเมื่อเติม ซิงค์ออกไซด์และ อะลูมิเนียมออกไซด์ลงไป

เมื่อเติมเซอร์โคเนียมเข้าไปจะยิ่งเข้าไปช่วยในการกระจายตัวของคอปเปอร์ ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นสูงมาก กล่าวคือแก๊สสังเคราะห์ เปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้เกือบทั้งหมดแล้วเปลี่ยนเป็นเมทานอลกับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในอัตราที่น้อยมาก และได้ ผลิตภัณฑ์หลัก เพิ่มขึ้น มากถึง 65.1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งปรับปรุงคุณภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มี ประสิทธิภาพดีขึ้นกว่าแบบไม่เติมเซอร์โคเนียม 3% เป็นผลมาจากการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ลงไปในตัวเร่ง ปฏิกิริยา จากผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เพิ่มมากขึ้น ผลึกมีขนาดเล็กที่สุด และการกระจายตัว ดีที่สุด จึงทำให้เกิด CO Conversion และ DME Selectivity ดีที่สุดในการทดลองของโครงการพิเศษนี้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาอิทธิพลของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ ด้วยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่ต่างกันด้วยการเพิ่มโลหะออกไซด์ที่มีขนาดเล็ก เพื่อเพิ่มการกระจายของคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation Method) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์ลักษณะผลึก และ ออสตรอน (X-ray Diffraction หรือ XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีโครงสร้างผลึกตามที่ต้องการสังเคราะห์คือ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> และ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope หรือ SEM) พบว่าเมื่อเพิ่มโลหะออกไซด์ลงไปผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีขนาดเล็กมากขึ้น และมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ อยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy หรือ FT-IR) จะพบหมู่ฟังก์ชันของโลหะตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการสังเคราะห์คือหมู่ฟังก์ชันของ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> และ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับ และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมกับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N<sub>2</sub>-Adsorption) ด้วยเครื่องมือ Brunauer-Emmett-Teller surface area หรือ BET พบว่าตัวเร่งคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งคือออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียสามเปอร์เซ็นต์มีผลดีที่สุด มีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 195.1 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.55 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดรูพรุน 8.96 นาโนเมตร และขนาดผลึก 3.604 นาโนเมตร

จากการทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์บนแกมมาอะลูมินา พบว่าตัวเร่งคอปเปอร์ซึ่งคือออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ให้ ผลที่ดีที่สุดคือได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และร้อยละการเกิดไดเมทิลอีเทอร์เป็น 71.71, 90.78 และ 65.10 ตามลำดับ

จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งคือออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซอร์โคเนียสามเปอร์เซ็นต์มีผลจากการตรวจสอบเอกลักษณ์ และจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดีที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งที่มาก ปริมาตรรูพรุนเยอะ เพราะการเติมเซอร์โคเนียมีผลให้เพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

โครงการพิเศษทำการศึกษาอิทธิพลของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ที่แตกต่างกัน บนแกมมาอะลูมินา และนำไปสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ เบนนิง และตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารผสมด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี หรือ GC (Gas Chromatography) โดยมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ศึกษาการลดหรือเพิ่มปริมาณตัวเร่งที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

2. ศึกษาการสังเคราะห์ผลกระทบบของการเปลี่ยนผังกรดเป็นตัวเร่งอื่นที่มีรูปพูน เช่น กราฟีน ว่ามีผลต่อ ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์อย่างไร
3. เปลี่ยนโลหะเพิ่มเติมจากตัวเร่งผังโลหะนอกจากเซโคเนียมออกไซด์ เพื่อศึกษาว่ามี มีผลต่อ ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์อย่างไร

## เอกสารอ้างอิง

- [1] สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2554. “ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)”. [Online]. Available : [http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl\\_Ether](http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether)
- [2] Research Triangle Energy Consortium. 2556. “Particulate Matters”. [Online]. Available : <https://rtec-rtp.org/2013/12/29/particulate-matters/>
- [2] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene. 2006. “Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel.” Journal of Power Sources. (156) : 497-511.
- [4] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาต. 2554. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต”. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [5] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. 2551. “เทคโนโลยีGTL - สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น)” [Online]. Available : [www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/p95-104.pdf](http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/p95-104.pdf)
- [6] Science Lab. 2013. “Material Safety Data Sheet Methyl Alcohol MSDS”. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927227>
- [7] ดร. ชูสิทธิ์ บรรจงลิขิตกุล. 2550. “เมทานอล หรือเมทิล แอลกอฮอล์”. [Online]. Available : [http://elib.fda.moph.go.th/library/default.asp?page2=subdetail&id\\_L1=27&id\\_L2=15672&id\\_L3=1131](http://elib.fda.moph.go.th/library/default.asp?page2=subdetail&id_L1=27&id_L2=15672&id_L3=1131)
- [8] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. 2556. “การเร่งปฏิกิริยา”. [Online]. Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics>
- [9] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2558. “ไฮโดรจีเนชั่นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium”. [Online]. Available : <http://www.gits.kmutnb.ac.th/ethesis/data/40180023.pdf>.
- [10] เพ็ญวิสาข์ พิสิฐฐศักดิ์. 2558. “การใช้กระบวนการโซลเจลเพื่อเพิ่มสมบัติของสิ่งทอ : ผ้าสะท้อนน้ำและน้ำมัน”. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
- [11] งามนิตย วงษ์เจริญ. 2558. “การเตรียมฟลอมบาง CuO โดยวิธีปฏิกิริยาออกซิเดชันดว้ยความร้อนของฟลอมโลหะ Cu ที่ได้จากการสเปคเตอร์เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์”. กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [12] Science Lab. 2013. “Material Safety Data Sheet Copper oxide MSDS”. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923595>
- [13] Alibaba. 2017. “Copper Oxide”. [Online]. Available : [https://www.alibaba.com/product-detail/Copper-Oxide\\_50036624860.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Copper-Oxide_50036624860.html)
- [14] Nano Materials Technology. 2008. “Zinc Oxide Nano”. [Online]. Available : <http://www.nanomaterials.co.th/zincoxidenano/>
- [15] Science Lab. 2013. “Material Safety Data Sheet Zinc oxide MSDS”. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927329>
- [16] Pure Nature. 2017. “Zinc Oxide”. [Online]. Available : <https://www.purenature.co.nz/shop/Cosmetic+Ingredients/Sunscreens/Zinc+Oxide.html>

- [17] สุรศักดิ์ ไวทยวงส สกุล. 2560. “อลูมินาวัสดุสารพัดประโยชน์”. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/FEBRUARY/RADIO2-5.HTM>
- [18] Science Lab. 2013. “Material Safety Data Sheet Aluminum oxide MSDS”. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9922858>
- [19] Worktop Factory. 2017. “Aluminium Oxide”. [Online]. Available : <http://www.worktopfactory.co.uk/ResourceCentre/EncyclopediaOfStoneWorktops/AluminiumOxide/tabid/1707/Default.aspx>
- [20] หนานจิงยอมคริสตัลวัสดุเทคโนโลยี . 2559. “อะลูมินาและคริสตัล”. [Online]. Available. : <http://th.njfuhaojtcl.com/info/alumina-and-crystal-833597.html>.
- [21] Alibaba. 2017. “Gamma Alumina Catalyst”. [Online]. Available : [https://www.alibaba.com/product-detail/gamma-alumina-catalyst-gamma-alumina-pellets\\_60635103310.html](https://www.alibaba.com/product-detail/gamma-alumina-catalyst-gamma-alumina-pellets_60635103310.html)
- [22] กนกพร. 2012. “เซโอโคเนีย”. ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ มหาวิทยาลัยรังสิต
- [23] Science Lab. 2013. “Material Safety Data Sheet Zirconium oxide MSDS”. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927651>
- [24] Trade Korea. 2017. “Zirconium Dioxide (Zirconium Oxide,ZrO<sub>2</sub>)”. [Online]. Available : [http://www.tradekorea.com/product/detail/P424370/Zirconium-Dioxide\(Zirconium-Oxide,-ZrO2\).html](http://www.tradekorea.com/product/detail/P424370/Zirconium-Dioxide(Zirconium-Oxide,-ZrO2).html)
- [25] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง . 2558. “X-ray Diffractometer XRD”. [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์ทดสอบทางรังสีเอกซ-xrd.html>.
- [26] รพพน พิชชา 2550. “เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างของแร่โลหะผสม XRD”. [Online]. Available : <http://www0.tint.or.th/nkc/RD-web/instrument/instru-002.html>
- [27] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง . 2559. “Scanning Electron Microscope”. [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/microanalysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>.
- [28] LTScientific 2012. “Analytical UHR Schottky Emission Scanning Electron Microscope SU-70”. [Online]. Available : <https://ltscientific.com/product/analytical-uhr-schottky-emission-scanning-electron-microscope-su-70/>
- [29] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง . 2558. “FTIR-Raman Spectrometer”. [Online]. Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/spectroscopy-chem-analysis-instrument/item/139-ftir-raman-spectrometer.html>
- [30] Mindiamart 2008. “Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)”. [Online]. Available : <https://www.indiamart.com/proddetail/fourier-transform-infrared-spectrometer-ftir-10540388512.html>
- [31] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่. 2560. “Surface area and porosity analyzer (BET)”. [Online]. Available : <http://u8.psu.ac.th/blog/utai1/43425?locale=th>

- [32] CET Scientific 2016. **“Brunauer Emmett Teller Surface Area”**. [Online]. Available : [http://www.cet-science.com/?attachment\\_id=15](http://www.cet-science.com/?attachment_id=15)
- [33] Environmental Engineering Chula Engineering. 2017. **“Gas Chromatography, GC”**. [Online]. Available : <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatography-gc>.
- [34] The Chemistry of Forensics 2016. **“Separation Anxiety: Breaking Down Gas Chromatography”**. [Online]. Available : <https://chemforensics.wordpress.com>
- [35] Ainara Ateka\*, Paula Perez-Uriarte. 2016. **“Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuO-ZnO- MnO/SAPO-18 Bifunctional catalyst”**. International Journal of Hydrogen Energy. (41): 18015-18026
- [36] Dilshad Masiha, Sohrab Rohani. 2017. **“Low-Temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites”**. Catalysis B. (217): 247-255
- [37] I.A. Kurzina , S.I. Reshetnikov. 2017. **“Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling”**. Chemical Engineering Journal. (329) : 135-141
- [38] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Doring. 2011. **“Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Carbon-Monoxide-Rich Synthesis Gas: Influence of Dehydration Catalyst and Operating Conditions.”** Fuel Processing Technology. (92) : 1466-1474
- [39] J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, A. Goguet, Y. Saih. **“Activity and Deactivation Studies for Direct Dimethyl Ether Synthesis using CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with NH<sub>4</sub>ZSM-5, HZSM-5 or  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.”** Chemical Engineering Journal. (203) : 201-211
- [40] S.C. Lee, K. Schneider, J. Schumann, A.K. Mogakicherla. 2015. **“Effect of Metal Precursor on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Synthesized by Flame Spray Pyrolysis for Direct DME Production.”** Chemical Engineering Science. (138) : 194-202

## ภาคผนวก

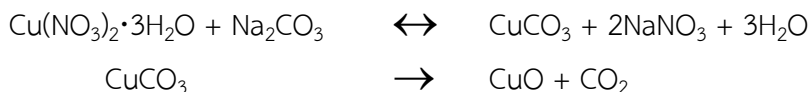
## ภาคผนวก ก

### 1. มวลโมเลกุลของสาร

มวลโมเลกุลของ	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	คือ 241.60	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	คือ 297.48	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	คือ 375.13	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	คือ 322.22	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{CuO}$	คือ 79.55	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{ZnO}$	คือ 81.37	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{Al}_2\text{O}_3$	คือ 101.96	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{ZrO}_2$	คือ 123.22	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{CuOZnO}$	คือ 106.93	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$	คือ 262.89	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ	$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	คือ 386.11	กรัมต่อโมล

### 2. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ไนเตรต โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต เป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

2.1 ต้องการ  $\text{CuO}$  5 กรัม

$$\frac{X}{5 \text{ g}} = \frac{79.55 \text{ g/mol}}{79.55 \text{ g/mol}}$$

$$X = 5 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 5 \text{ g} / 79.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0629 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.06285 \text{ mol} \times 241.60 \text{ g/mol} = 15.18 \text{ g}$$

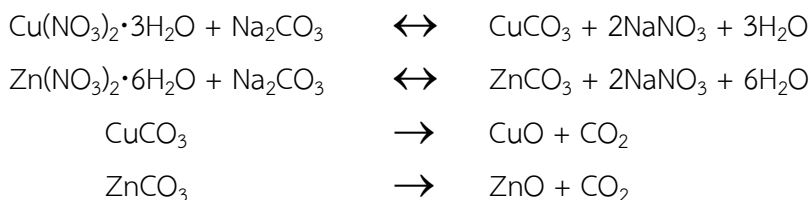
2.2 ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในการช่วยตกตะกอน

$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0629 \text{ mol}$$

$$\text{ต้องชั่ง } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0629 \text{ mol} \times 106 = 6.6674 \text{ g}$$

### 3. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (อัตราส่วน 1:1)

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรต และซิงค์ไนเตรต โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

#### 3.1 ต้องการ CuO 5 กรัม

$$\frac{X}{5 \text{ g}} = \frac{79.55 \text{ g/mol}}{160.93 \text{ g/mol}}$$

$$X = 2.4711 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 2.4711 \text{ g} / 79.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0311 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องการ } \text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0311 \text{ mol} \times 241.60 \text{ g/mol} = 7.5138 \text{ g}$$

#### 3.2 ต้องการ ZnO 5 กรัม

$$\frac{X}{5 \text{ g}} = \frac{81.37 \text{ g/mol}}{160.93 \text{ g/mol}}$$

$$X = 2.5283 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 2.5283 \text{ g} / 81.37 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0311 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องการ } \text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0311 \text{ mol} \times 297.48 \text{ g/mol} = 9.2516 \text{ g}$$

#### 3.3 ต้องใช้ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ในการช่วยตกตะกอน

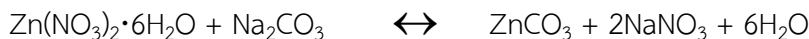
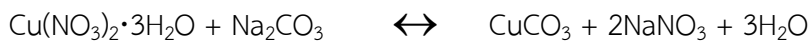
$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0311 \text{ mol} + 0.0311 \text{ mol}$$

$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0622 \text{ mol}$$

$$\text{ต้องการ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0622 \text{ mol} \times 106 = 6.5932 \text{ g}$$

#### 4. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (อัตราส่วน 2:1)

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรต และซิงค์ไนเตรต โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

4.1 ต้องการ CuO 6.67 กรัม

$$\frac{X}{6.67 \text{ g}} = \frac{79.55 \text{ g/mol}}{160.93 \text{ g/mol}}$$

$$X = 3.2971 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 3.2971 \text{ g} / 79.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0415 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องซั่ง } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0415 \text{ mol} \times 241.60 \text{ g/mol} = 10.0264 \text{ g}$$

4.2 ต้องการ ZnO 3.33 กรัม

$$\frac{X}{3.33 \text{ g}} = \frac{81.37 \text{ g/mol}}{160.93 \text{ g/mol}}$$

$$X = 1.6837 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 1.6837 \text{ g} / 81.37 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0207 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องซั่ง } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0207 \text{ mol} \times 297.48 \text{ g/mol} = 6.1578 \text{ g}$$

4.3 ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในการช่วยตกตะกอน

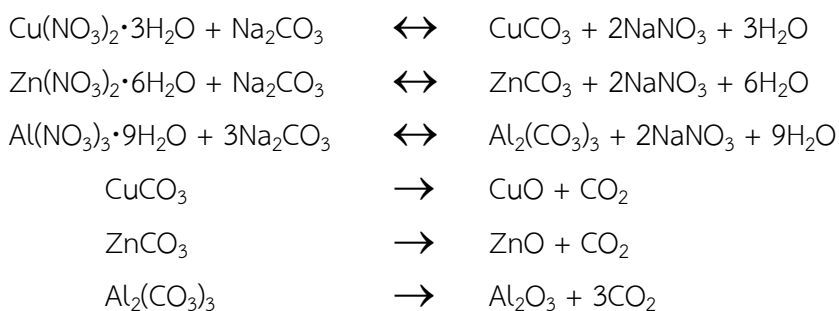
$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0415 \text{ mol} + 0.0207 \text{ mol}$$

$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0622 \text{ mol}$$

$$\text{ต้องซั่ง } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0622 \text{ mol} \times 106 = 6.5932 \text{ g}$$

#### 5. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และอะลูมิเนียมไนเตรต โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

5.1 ต้องการ CuO 6 กรัม

$$\frac{X}{6 \text{ g}} = \frac{79.55 \text{ g/mol}}{262.89 \text{ g/mol}}$$

$$X = 1.8157 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 1.8157 \text{ g} / 79.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0228 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องชั่ง Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0228 \text{ mol} \times 241.60 \text{ g/mol} = 5.5085 \text{ g}$$

5.2 ต้องการ ZnO 3 กรัม

$$\frac{X}{3 \text{ g}} = \frac{81.37 \text{ g/mol}}{262.89 \text{ g/mol}}$$

$$X = 0.9286 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 0.9286 \text{ g} / 81.37 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0114 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องชั่ง Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0114 \text{ mol} \times 297.48 \text{ g/mol} = 3.3913 \text{ g}$$

5.3 ต้องการ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 กรัม

$$\frac{X}{1 \text{ g}} = \frac{101.96 \text{ g/mol}}{262.89 \text{ g/mol}}$$

$$X = 0.3879 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 0.3879 \text{ g} / 101.96 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0038 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องชั่ง Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0038 \text{ mol} \times 375.12 \text{ g/mol} = 1.4269 \text{ g}$$

5.4 ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในการช่วยตกตะกอน

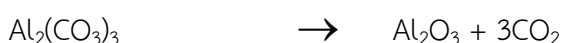
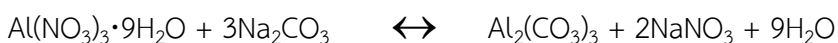
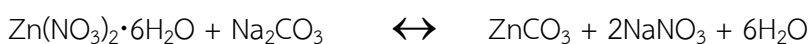
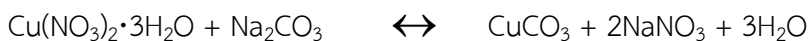
$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0228 \text{ mol} + 0.0114 \text{ mol} + 0.0038 \text{ mol}$$

$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0380 \text{ mol}$$

$$\text{ต้องชั่ง } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0380 \text{ mol} \times 106 = 4.028 \text{ g}$$

## 6. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซโคเนียมออกไซด์

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และอะลูมิเนียมไนเตรต โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

6.1 ต้องการ CuO 5.82 กรัม

$$\frac{X}{5.82 \text{ g}} = \frac{79.55 \text{ g/mol}}{386.11 \text{ g/mol}}$$

$$X = 1.1991 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 1.1991 \text{ g} / 79.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.0151 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0151 \text{ mol} \times 241.60 \text{ g/mol} = 3.6419 \text{ g}$$

6.2 ต้องการ ZnO 2.91 กรัม

$$\frac{X}{2.91 \text{ g}} = \frac{81.37 \text{ g/mol}}{386.11 \text{ g/mol}}$$

$$X = 0.6133 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 0.6133 \text{ g} / 81.37 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.00754 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.00754 \text{ mol} \times 297.48 \text{ g/mol} = 2.2430 \text{ g}$$

6.3 ต้องการ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.97 กรัม

$$\frac{X}{0.97 \text{ g}} = \frac{101.96 \text{ g/mol}}{386.11 \text{ g/mol}}$$

$$X = 0.2562 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 0.2562 \text{ g} / 101.96 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.00251 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องซื้อ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.00251 \text{ mol} \times 375.12 \text{ g/mol} = 0.9416 \text{ g}$$

6.4 ต้องการ  $\text{ZrO}_2$  0.3 กรัม

$$\frac{X}{0.3 \text{ g}} = \frac{123.22 \text{ g/mol}}{386.11 \text{ g/mol}}$$

$$X = 0.0957 \text{ g}$$

หาโมล

$$\text{mol} = 0.0957 \text{ g} / 123.22 \text{ g/mol}$$

$$\text{mol} = 0.00078 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องซื้อ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.00078 \text{ mol} \times 322.22 \text{ g/mol} = 0.2513 \text{ g}$$

6.5 ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในการช่วยตกตะกอน

$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0151 + 0.00754 + 0.00251 + 0.00078$$

$$\text{mol ของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.02593 \text{ mol}$$

$$\text{ต้องซื้อ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.02593 \text{ mol} \times 106 = 2.7486 \text{ g}$$

## ภาคผนวก ข

### ผลการทดลองในการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1. การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยใช้ BET

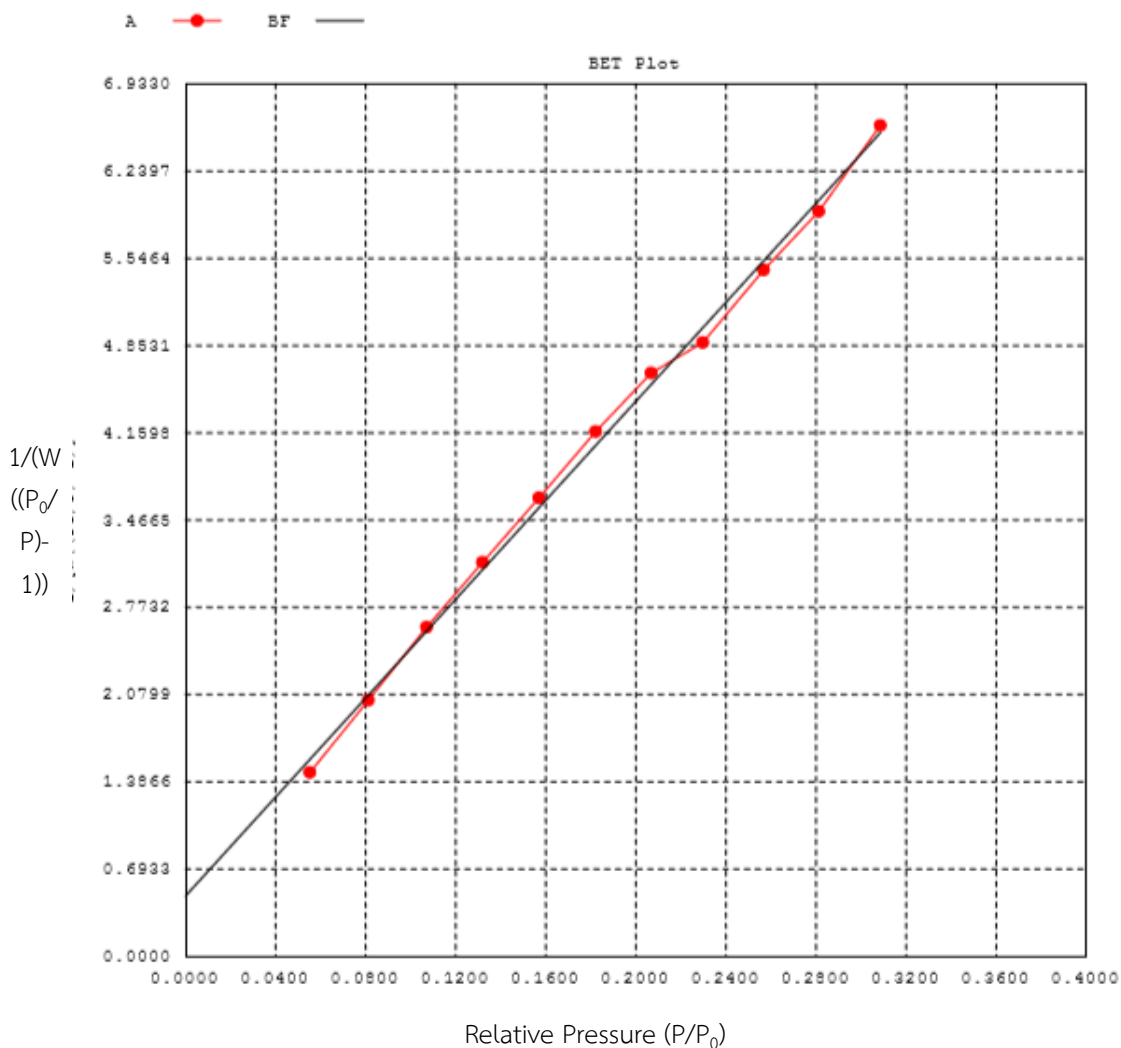
1.1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CuO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight : 0.026 g	Analysis gas : Nitrogen
Non-ideality : $6.58 \times 10^{-5}$	Adsorbate (DRP) : Nitrogen
Bath Temp. : 77.35	Outgas Temp. : 300.0°C
Outgas Time : 16.6 hrs	Analysis Time : 445.2 min

ตารางที่ ข.1 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CuO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

P/P <sub>0</sub> ( $\times 10^{-1}$ )	Volume [cc/g] STP	1/(W((P <sub>0</sub> /P)-1))
0.5534	32.0724	1.461
0.8131	34.8055	2.035
1.0713	36.7104	2.615
1.3201	38.8577	3.132
1.5708	40.9150	3.644
1.8229	42.7727	4.170
2.0694	45.0450	4.635
2.2978	48.9373	4.878
2.5683	50.6996	5.454
2.8129	52.9096	5.919
3.0864	54.0958	6.603

Area = $1.730 \times 10^2$ m <sup>2</sup> /g	Slope = 19.66
Y - Intercept = $4.781 \times 10^{-1}$	Correlation Coefficient = 0.998635
C = 42.11	



ภาพที่ ข.1 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CuO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET  $1.730 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores  $4.702 \times 10^{-1}$  cc/g

#### PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter  $1.087 \times 10^2$  Å

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) 93.92 Å

- 1.2. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight	0.0328 g	Analysis gas	Nitrogen
Non-ideality	$6.58 \times 10^{-5}$	Adsorbate (DRP)	Nitrogen
Bath Temp.	77.35	Outgas Temp.	300.0°C
Outgas Time	14.6 hrs	Analysis Time	499.5 min

ตารางที่ ข.2 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์ในอัตราส่วน

1:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (1:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

P/P <sub>0</sub> (x10 <sup>-1</sup> )	Volume [cc/g] STP	1/(W((P <sub>0</sub> /P)-1))
0.5279	33.4345	1.334
0.8028	36.5659	1.910
1.0680	38.6049	2.478
1.3039	41.4329	2.895
1.5639	43.5726	3.404
1.8112	45.6674	3.875
2.0474	48.2287	4.271
2.2928	51.4945	4.622
2.5532	54.0948	5.071
2.7861	56.0443	5.514
3.0608	57.9808	6.087

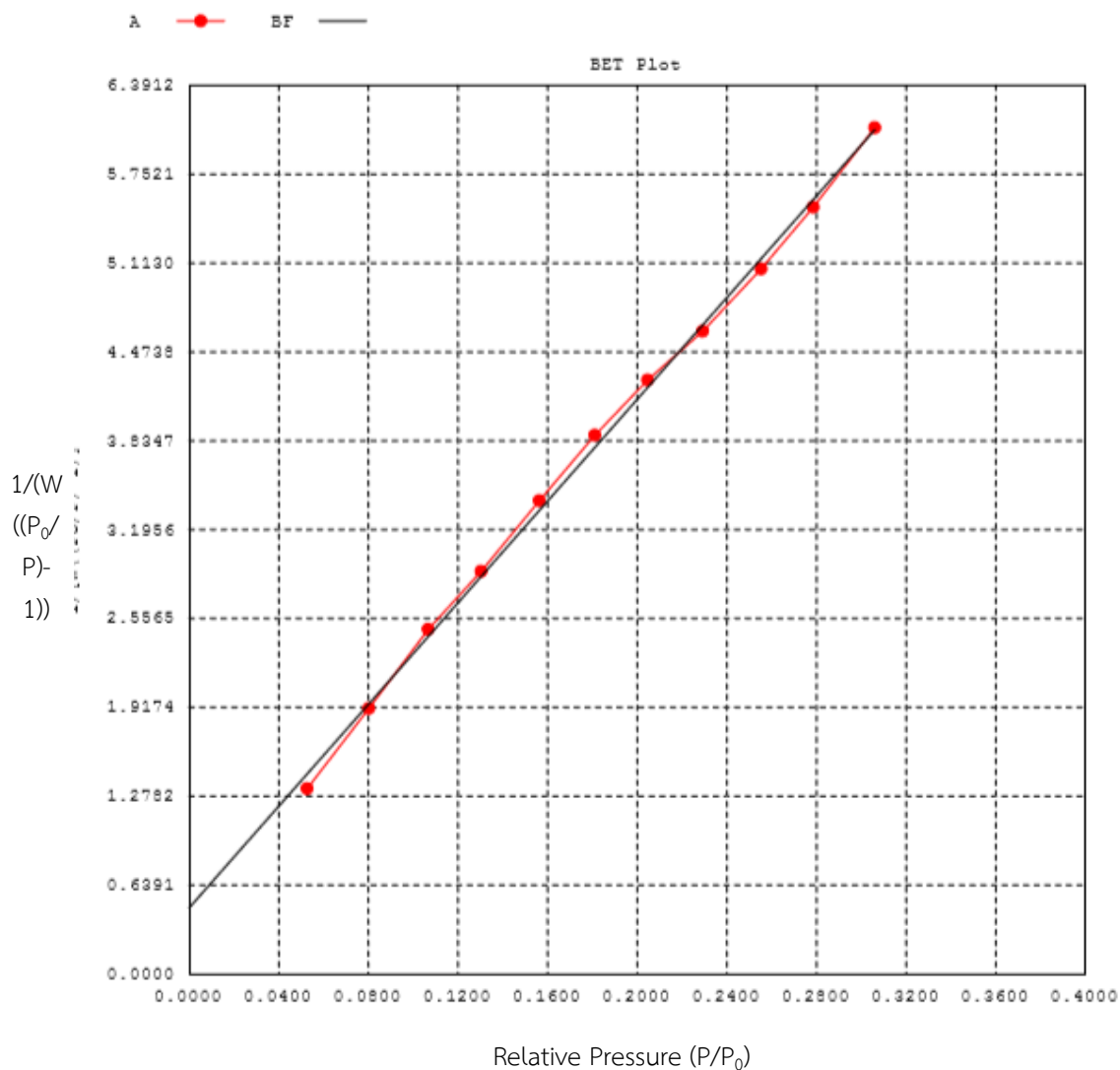
Area = 1.857x10<sup>2</sup> m<sup>2</sup>/g

Slope = 18.28

Y - Intercept = 4.753x10<sup>-1</sup>

Correlation Coefficient = 0.999082

C = 39.46



ภาพที่ ข.2 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนในอัตราส่วน 1:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (1:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET  $1.857 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores  $5.099 \times 10^{-1}$  cc/g

#### PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter  $1.099 \times 10^2$  Å

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) 94.76 Å

- 1.3. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนในอัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight	0.0355 g	Analysis gas	Nitrogen
Non-ideality	$6.58 \times 10^{-5}$	Adsorbate (DRP)	Nitrogen
Bath Temp.	77.35	Outgas Temp.	300.0°C
Outgas Time	8.6 hrs	Analysis Time	487.0 min

ตารางที่ ข.3 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

P/P <sub>0</sub> (x10 <sup>-1</sup> )	Volume [cc/g] STP	1/(W((P <sub>0</sub> /P)-1))
0.5235	32.5411	1.358
0.8039	35.3730	1.977
1.0612	37.6392	2.524
1.3139	39.7324	3.046
1.5561	42.2287	3.492
1.8101	44.4676	3.877
2.0599	46.6400	4.450
2.2886	50.0037	4.749
2.5518	52.5918	5.212
2.8033	54.7141	5.696
3.0546	57.0634	6.167

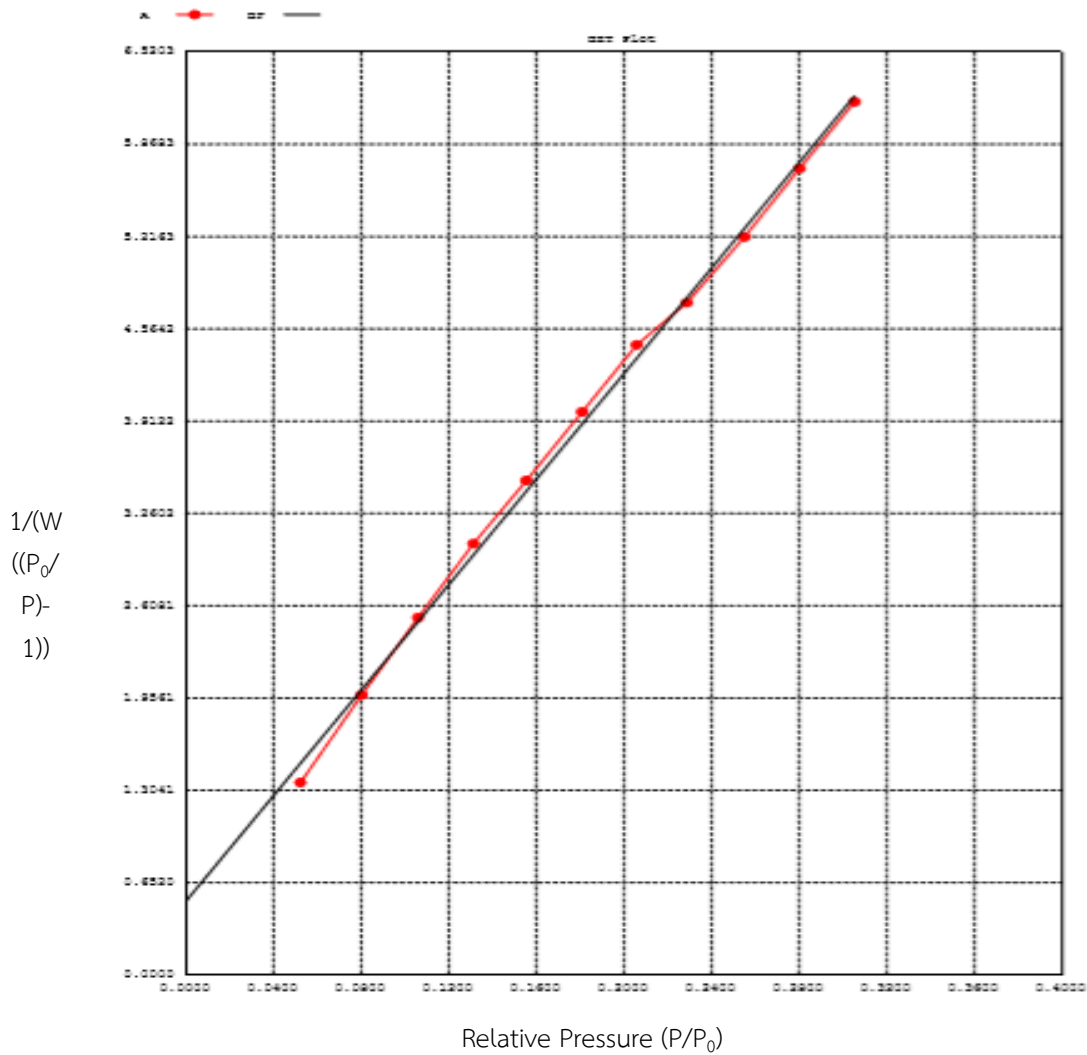
Area =  $1.819 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/g

Slope = 18.63

Y - Intercept =  $5.194 \times 10^{-1}$

Correlation Coefficient = 0.998806

C = 36.87



ภาพที่ ข.3 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์สังกะสีออกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET  $1.819 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores  $4.317 \times 10^{-1}$  cc/g

#### PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter  $0.9494 \times 10^2$  Å

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) 94.04 Å

- 1.4. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์สังกะสีออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight	0.0485 g	Analysis gas	Nitrogen
Non-ideality	$6.58 \times 10^{-5}$	Adsorbate (DRP)	Nitrogen
Bath Temp.	77.35	Outgas Temp.	300.0°C
Outgas Time	21.9 hrs	Analysis Time	534.1 min

ตารางที่ ข.4 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

P/P <sub>0</sub> (x10 <sup>-1</sup> )	Volume [cc/g] STP	1/(W((P <sub>0</sub> /P)-1))
0.5583	33.7734	1.401
0.7966	36.2200	1.912
1.0503	38.4532	2.442
1.3004	40.6196	2.944
1.5509	42.7342	3.437
1.8006	44.7748	3.924
2.0512	46.7961	4.412
2.2877	49.3499	4.809
2.5431	51.8295	5.265
2.7982	53.6068	5.799
3.0580	55.4891	6.352

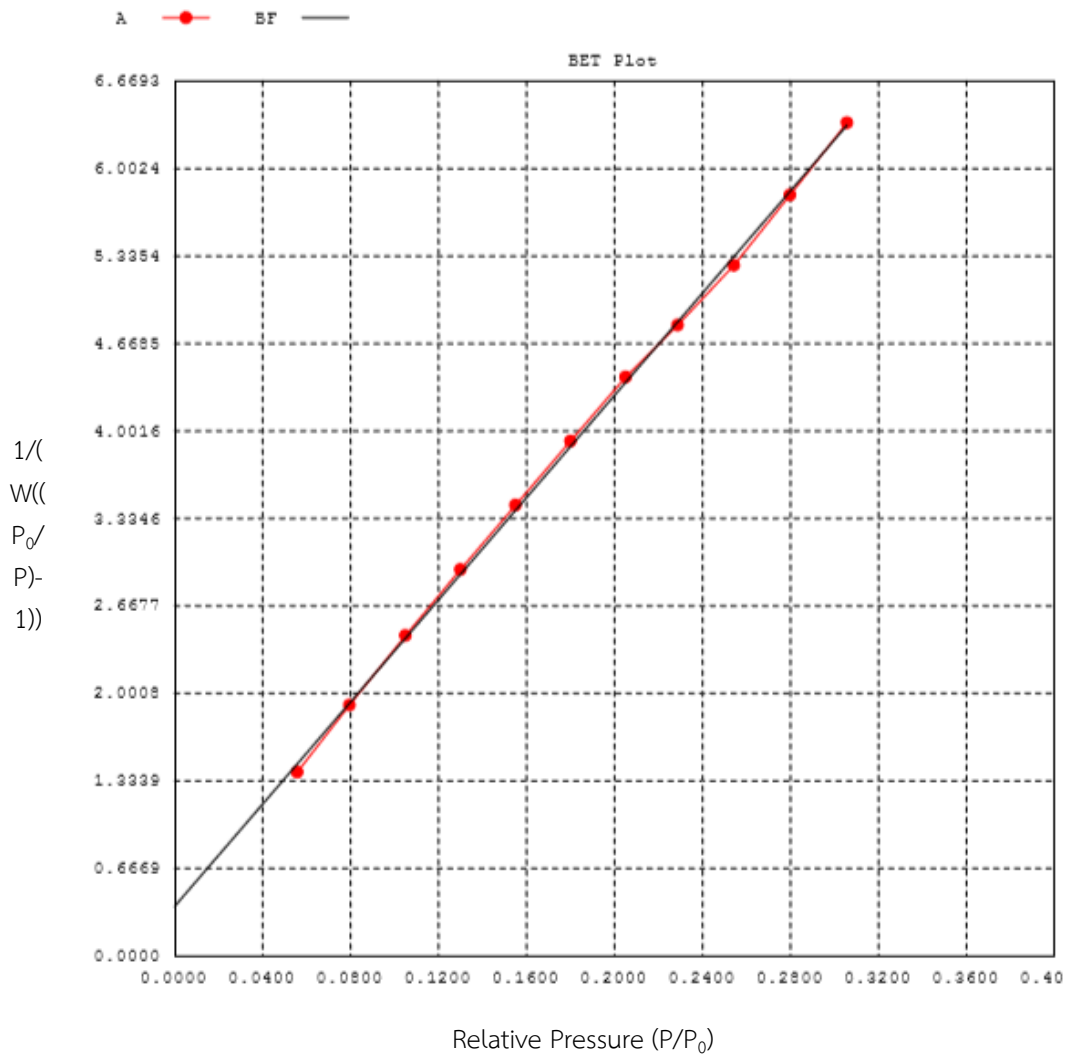
Area = 1.897x10<sup>2</sup> m<sup>2</sup>/g

Slope = 19.48

Y - Intercept = 3.766x10<sup>-1</sup>

Correlation Coefficient = 0.999681

C = 52.72



ภาพที่ ข.4 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET  $1.897 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores  $5.231 \times 10^{-1}$  cc/g

#### PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter  $0.9192 \times 10^2$  Å

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) 94.81 Å

- 1.5. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ เซอโคเนียม 3% บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3%Zr /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight	0.0377 g	Analysis gas	Nitrogen
Non-ideality	$6.58 \times 10^{-5}$	Adsorbate (DRP)	Nitrogen
Bath Temp.	77.35	Outgas Temp.	300.0°C
Outgas Time	7.6 hrs	Analysis Time	521.6 min

ตารางที่ ข.5 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ ออกไซด์อะลูมิเนียม ออกไซด์เซอร์โคเนียม 3% บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3%Zr /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

P/P <sub>0</sub> (x10 <sup>-1</sup> )	Volume [cc/g] STP	1/(W((P <sub>0</sub> /P)-1))
0.5136	32.5454	1.331
0.8095	34.8520	2.022
1.0669	37.0785	2.577
1.3148	39.0562	3.101
1.5537	41.7268	3.527
1.8020	44.3225	3.968
2.0605	45.7591	4.538
2.3054	48.8714	4.905
2.5646	50.2239	5.495
2.7881	52.6849	5.871
3.0709	54.1737	6.546

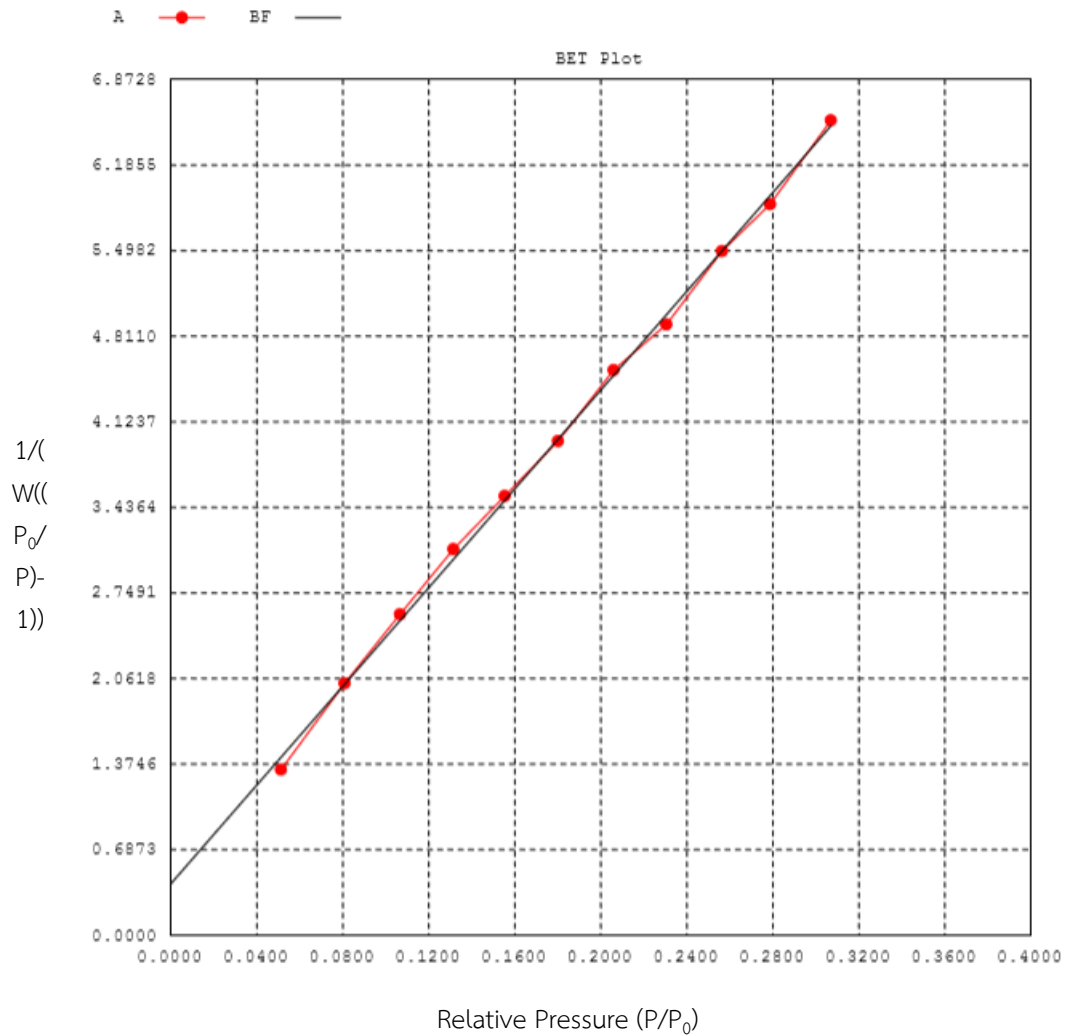
Area = 1.951x10<sup>2</sup> m<sup>2</sup>/g

Slope = 19.82

Y - Intercept = 4.123x10<sup>-1</sup>

Correlation Coefficient = 0.999360

C = 49.08



ภาพที่ ข.5 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คายบเบวออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์เซโคเนียม 3% บนแกมมาอะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3%Zr /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET  $1.951 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores  $5.528 \times 10^{-1}$  cc/g

#### PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter  $0.8964 \times 10^2$  Å

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) 95.10

Å

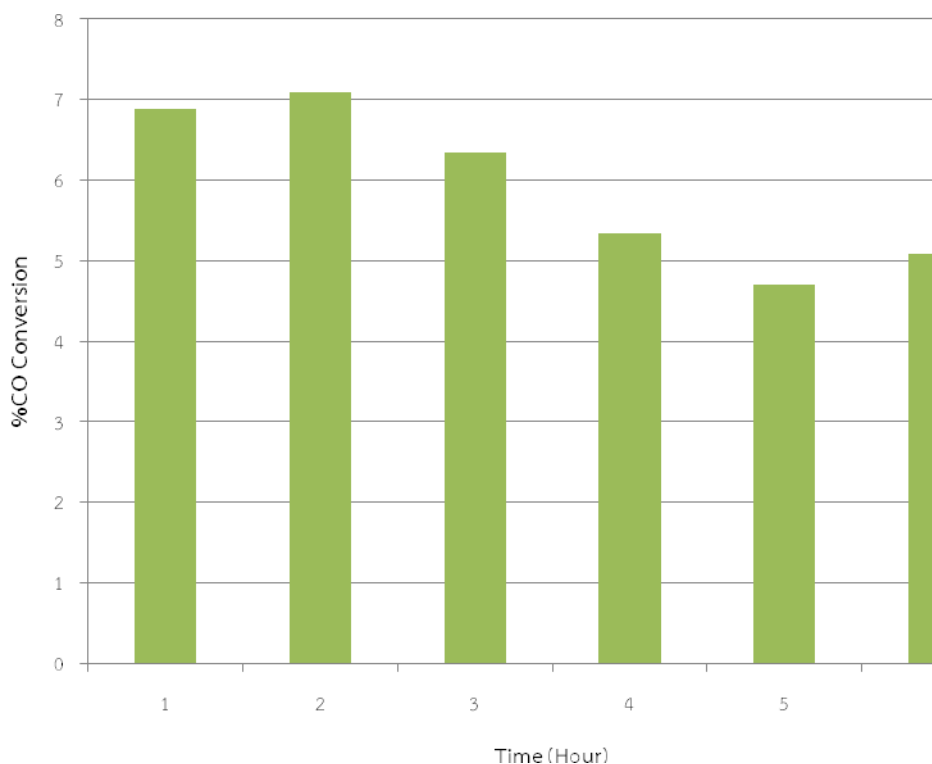
## ภาคผนวก ค

### ผลการทดลองในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

#### 1. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางที่ ค.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

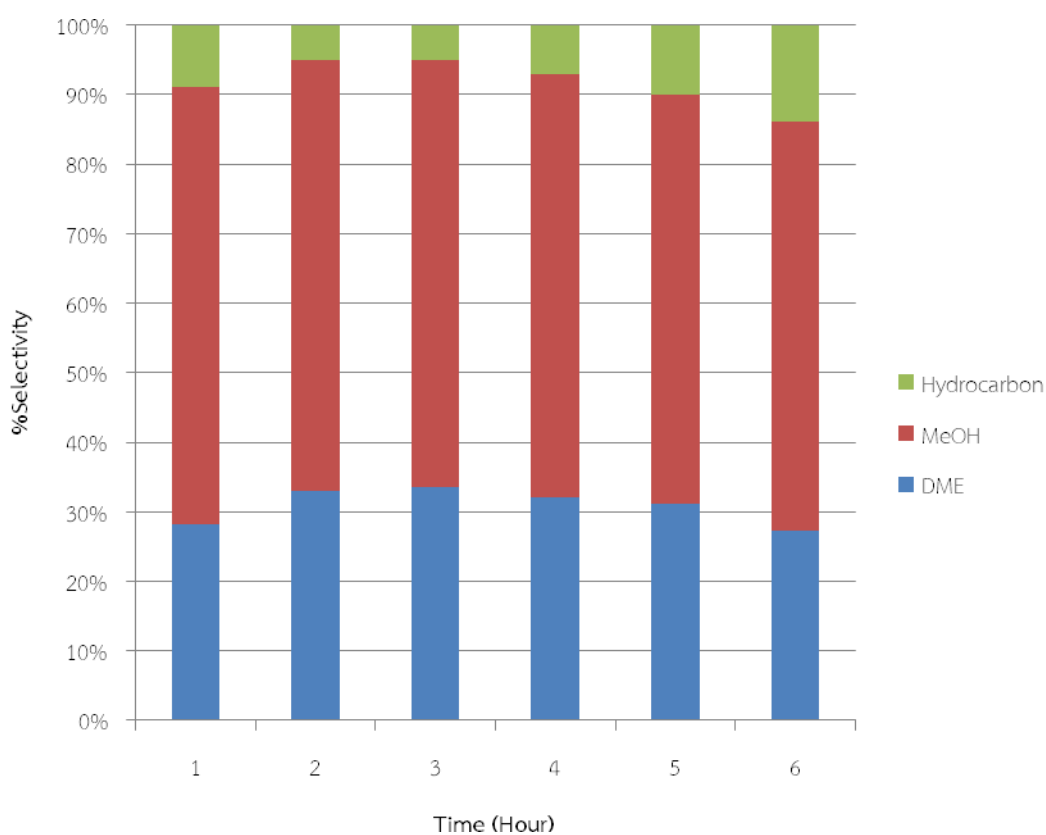
Time (hr)	%CO Conversion
1	6.88
2	7.10
3	6.34
4	5.33
5	4.71
6	5.08



ภาพที่ ค.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.2 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

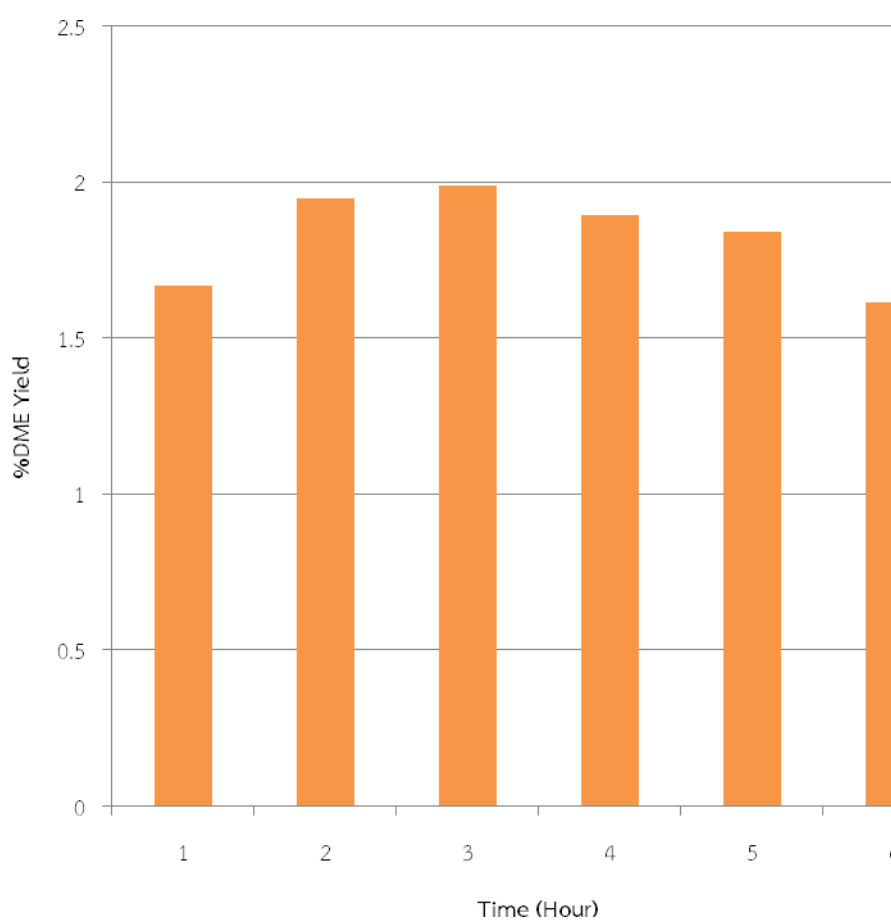
Time (hr)	%Selectivity		
	DME	Methanol	Hydrocarbon
1	28.26	62.75	9.00
2	32.98	62.01	5.01
3	33.62	61.39	4.99
4	32.08	60.92	7.00
5	31.16	58.85	9.99
6	27.30	58.71	14.00



ภาพที่ ค.2 %Selectivity ของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.3 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Time (hr)	%Yield of DME
1	1.67
2	1.95
3	1.99
4	1.90
5	1.84
6	1.61

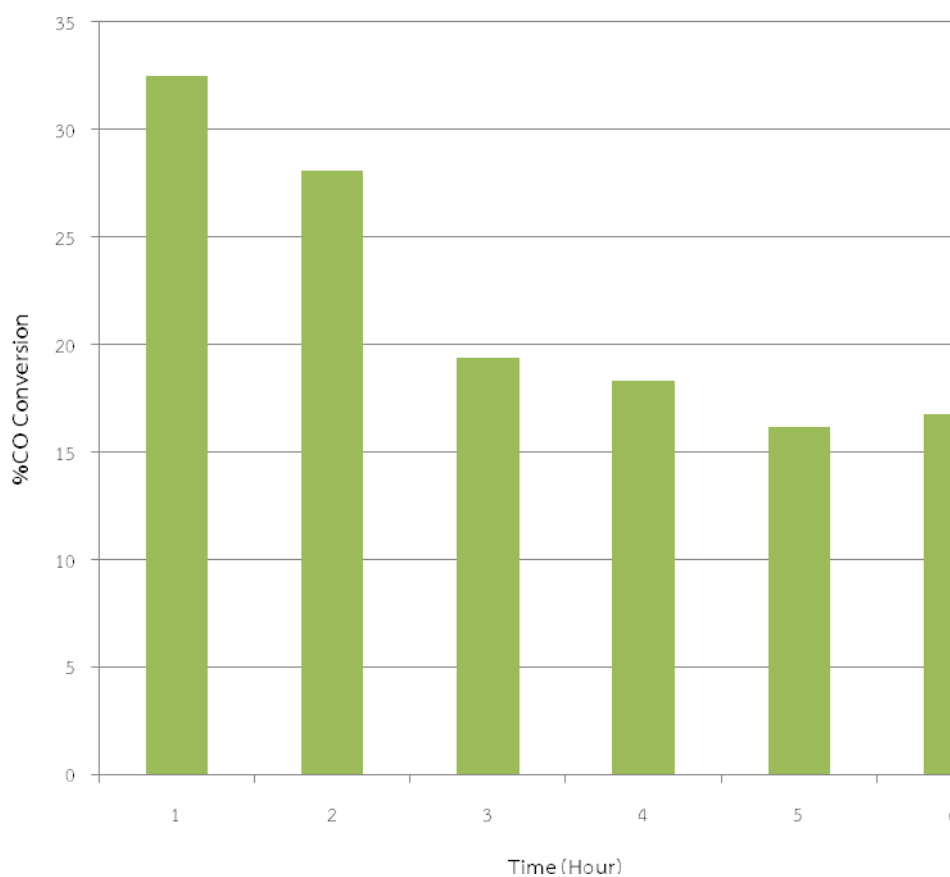


ภาพที่ ค.3 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

## 2. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางที่ ค.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

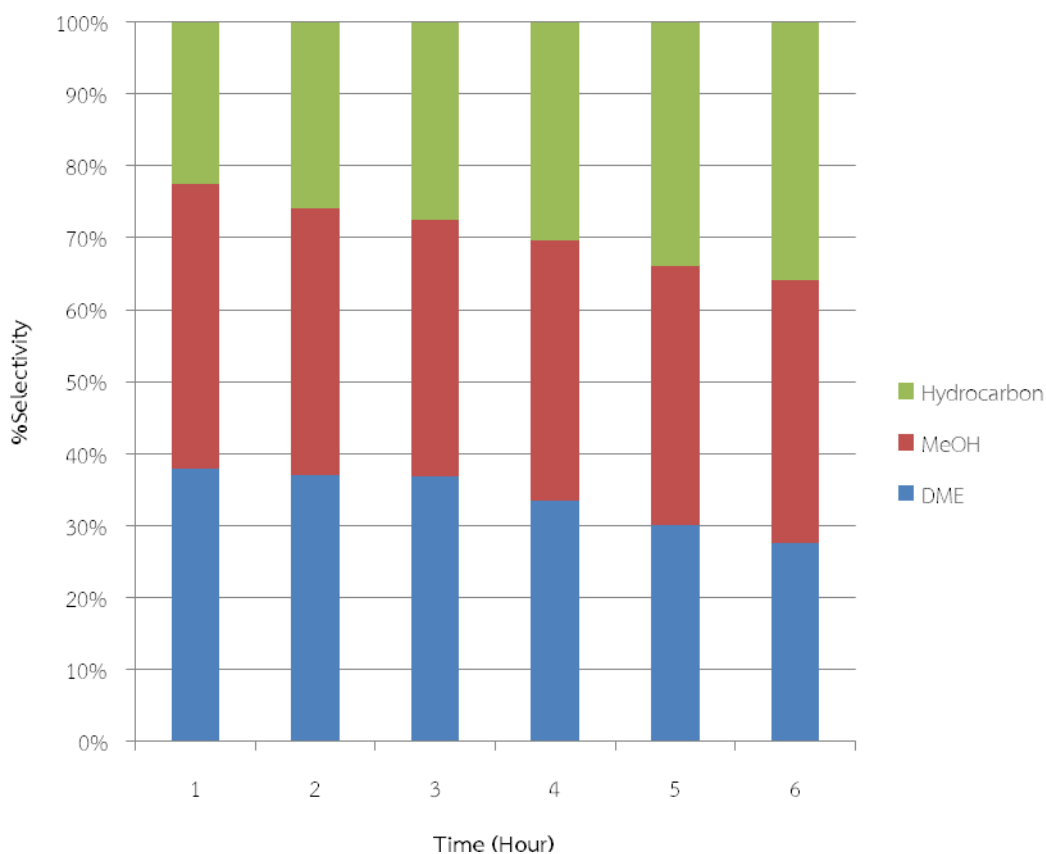
Time (hr)	%CO Conversion
1	32.48
2	28.09
3	19.38
4	18.35
5	16.16
6	16.80



ภาพที่ ค.4 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.5 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

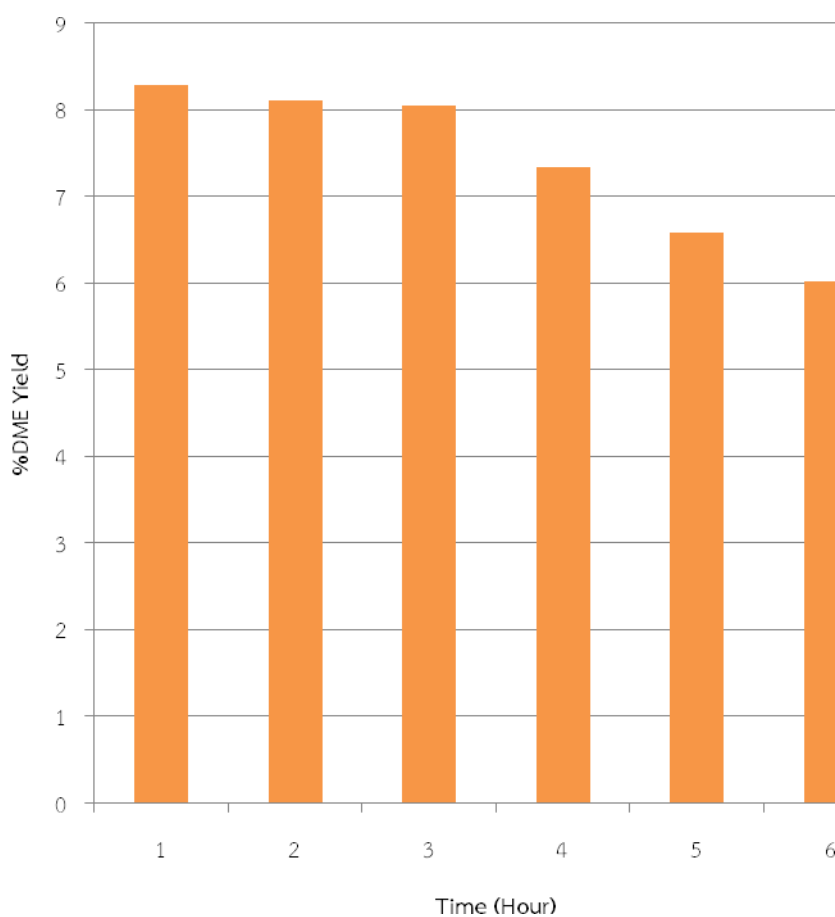
Time (hr)	%Selectivity		
	DME	Methanol	Hydrocarbon
1	37.90	39.60	22.49
2	37.07	37.07	25.85
3	36.77	35.77	27.45
4	33.53	36.13	30.35
5	30.06	36.06	33.88
6	27.54	36.54	35.93



ภาพที่ ค.5 %Selectivity ของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.6 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Time (hr)	%Yield of DME
1	8.29
2	8.11
3	8.04
4	7.33
5	6.57
6	6.02

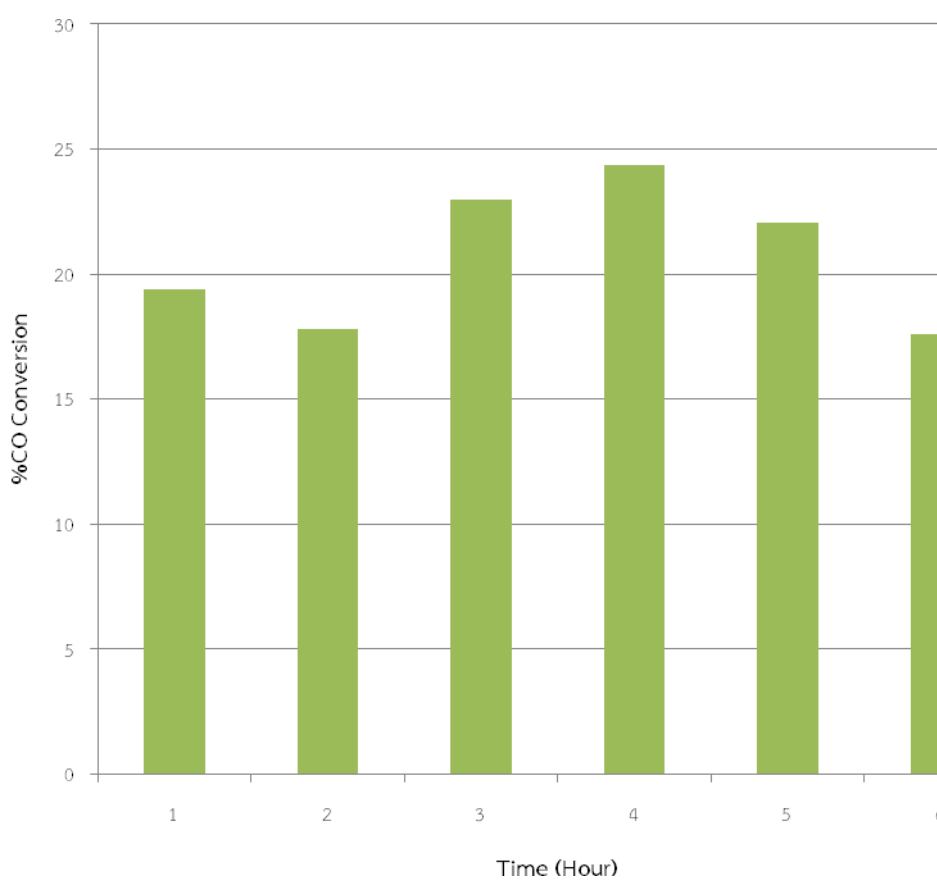


ภาพที่ ค.6 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางที่ ค.7 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

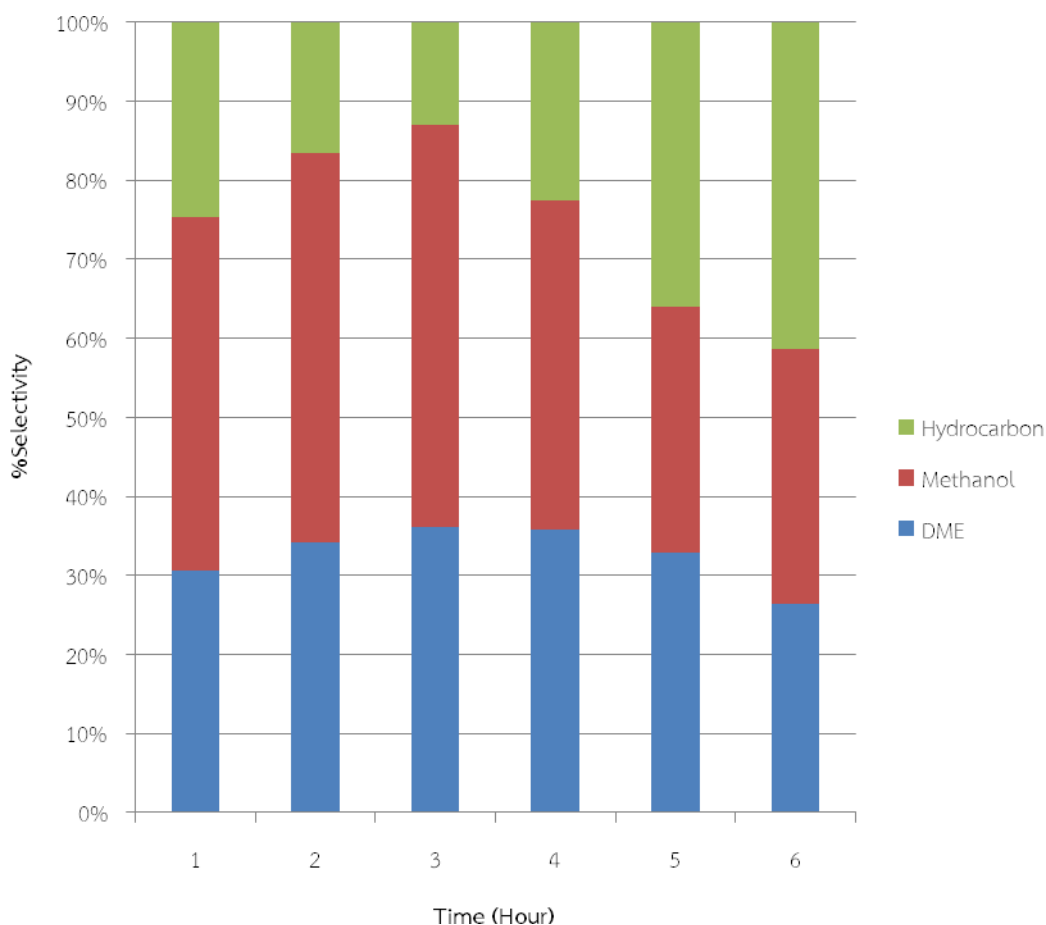
Time (hr)	%CO Conversion
1	19.38
2	17.81
3	22.96
4	24.38
5	22.04
6	17.59



ภาพที่ ค.7 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.8 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

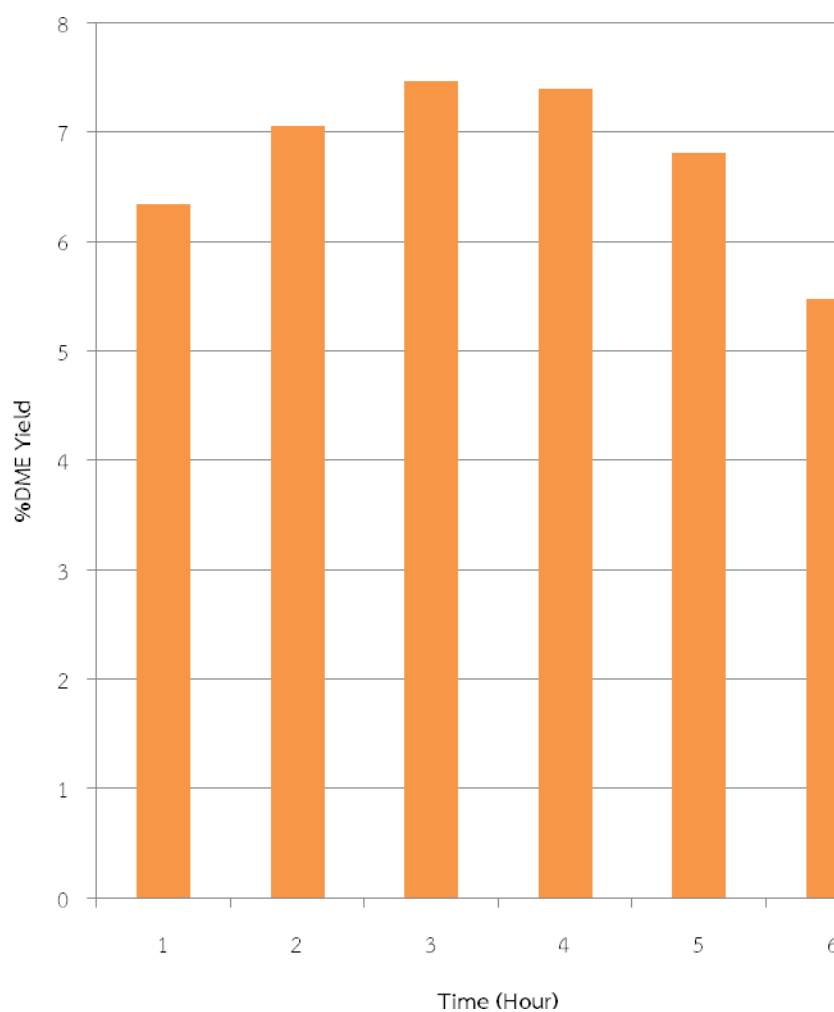
Time (hr)	%Selectivity		
	DME	Methanol	Hydrocarbon
1	30.66	44.71	24.63
2	34.11	49.34	16.54
3	36.11	50.83	13.06
4	35.77	41.63	22.60
5	32.91	31.07	36.02
6	26.45	32.19	41.36



ภาพที่ ค.8 %Selectivity ของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuOZnO (2:1) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.9 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Time (hr)	%Yield of DME
1	6.34
2	7.06
3	7.47
4	7.40
5	6.81
6	5.47

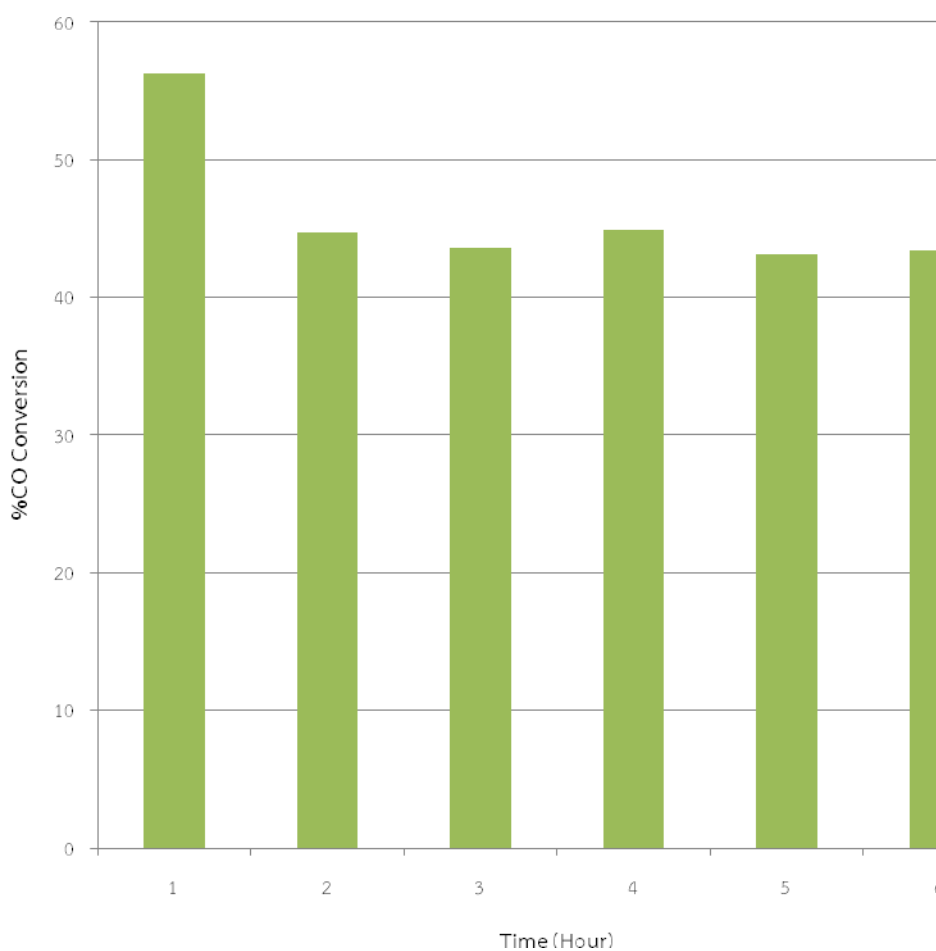


ภาพที่ ค.9 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (2:1) /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

### 3. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ตารางที่ ค.10 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

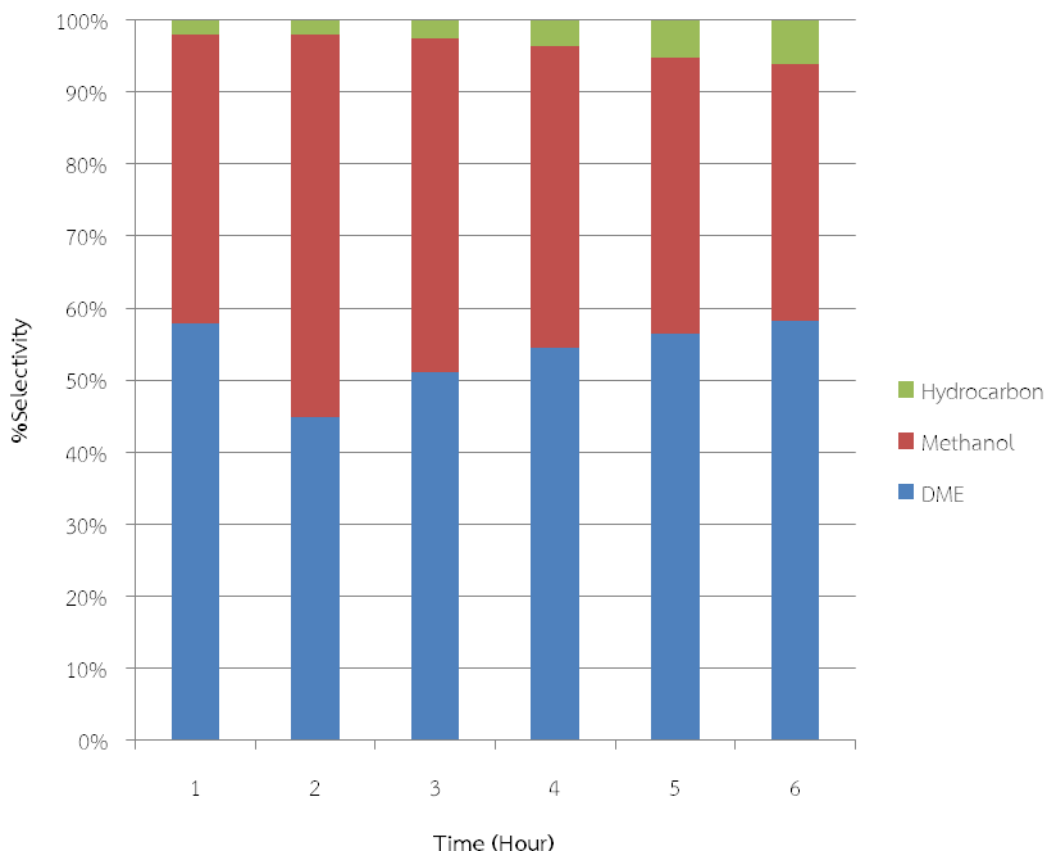
Time (hr)	%CO Conversion
1	56.24
2	44.70
3	43.58
4	44.87
5	43.11
6	43.37



ภาพที่ ค.10 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.11 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

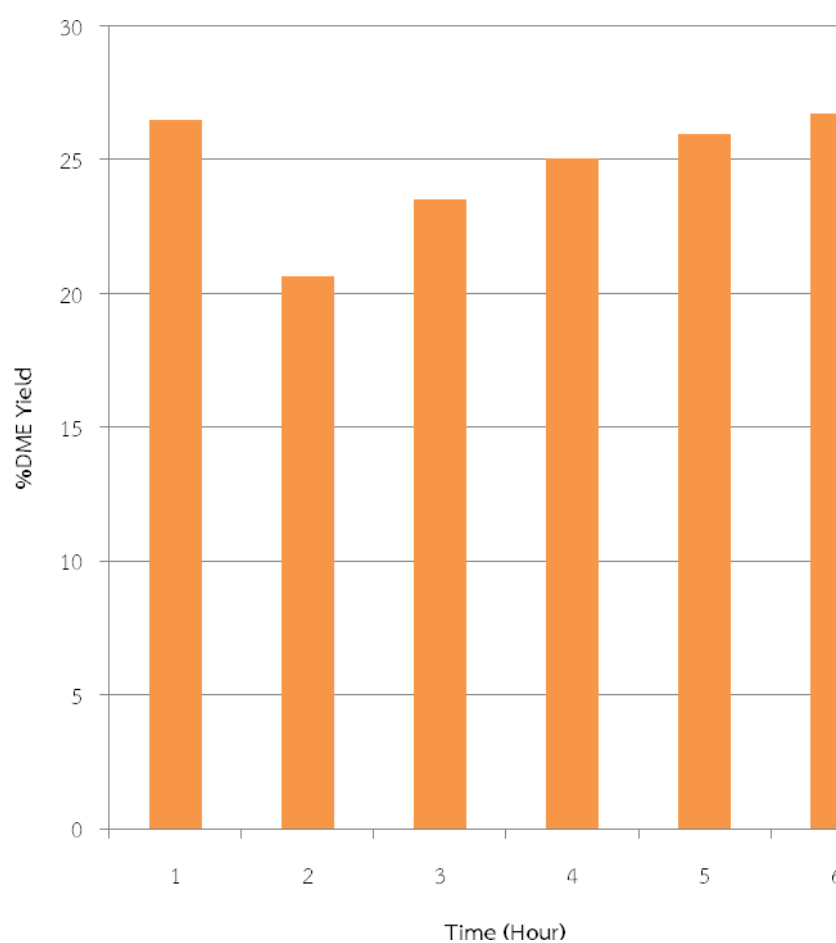
Time (hr)	%Selectivity		
	DME	Methanol	Hydrocarbon
1	57.65	40.05	2.03
2	44.90	53.04	2.07
3	51.17	46.23	2.60
4	54.48	41.92	3.60
5	56.47	38.34	5.19
6	58.17	35.72	6.10



ภาพที่ ค.11 %Selectivity ของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.12 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Time (hr)	%Yield of DME
1	26.50
2	20.63
3	23.52
4	25.04
5	25.96
6	26.74

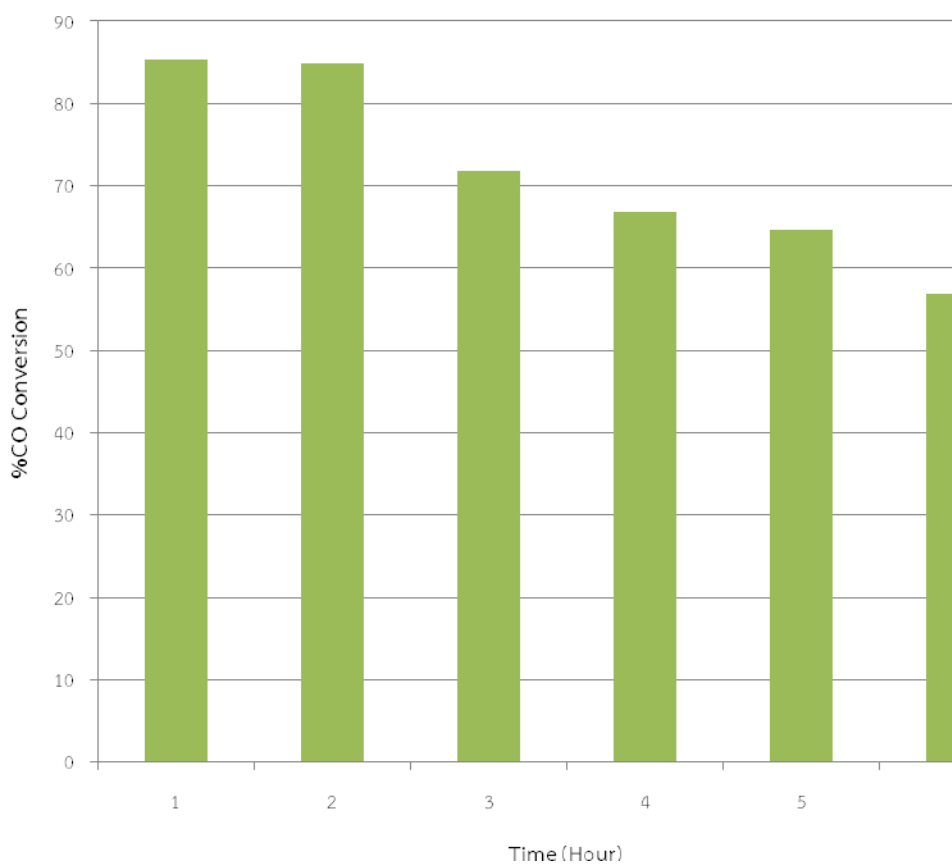


ภาพที่ ค.12 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

#### 4. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\%} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ตารางที่ ค.13 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\%} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

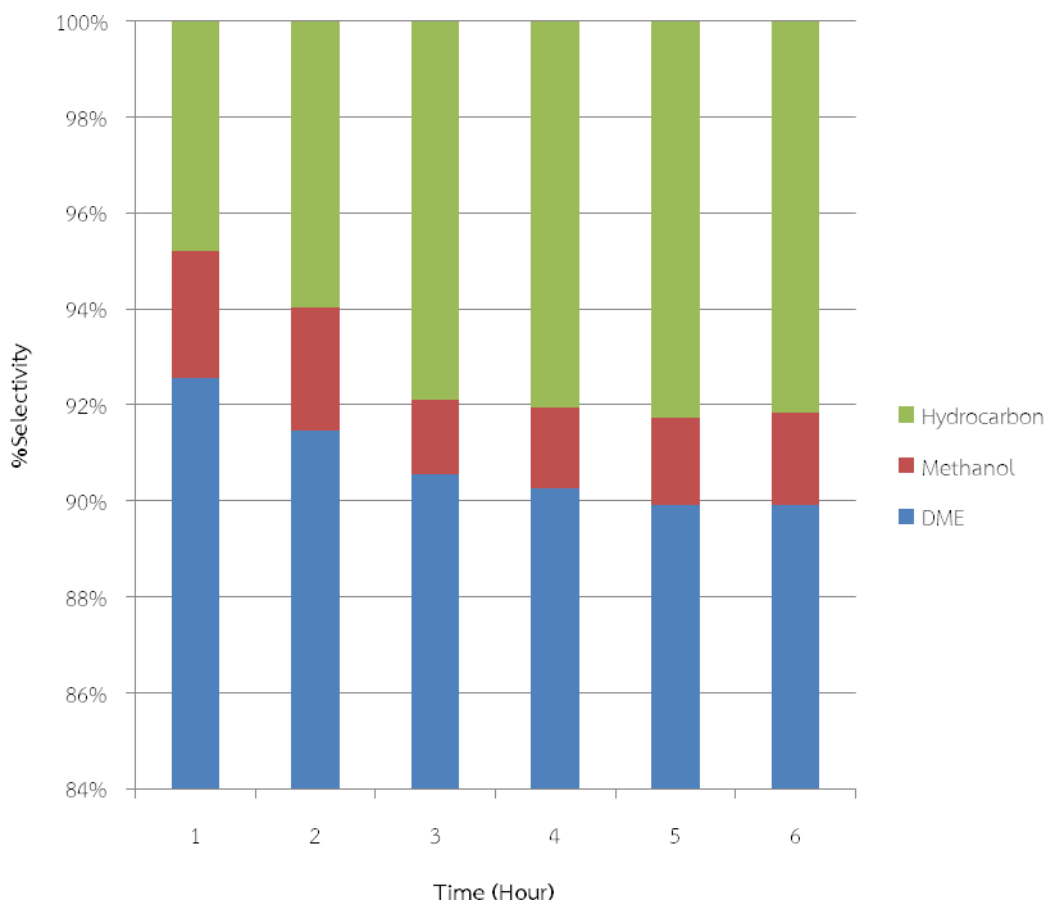
Time (hr)	%CO Conversion
1	85.33
2	84.88
3	71.76
4	66.78
5	64.71
6	56.83



ภาพที่ ค.13 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\%} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 mL/min

ตารางที่ ค.14 %Selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\% / } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

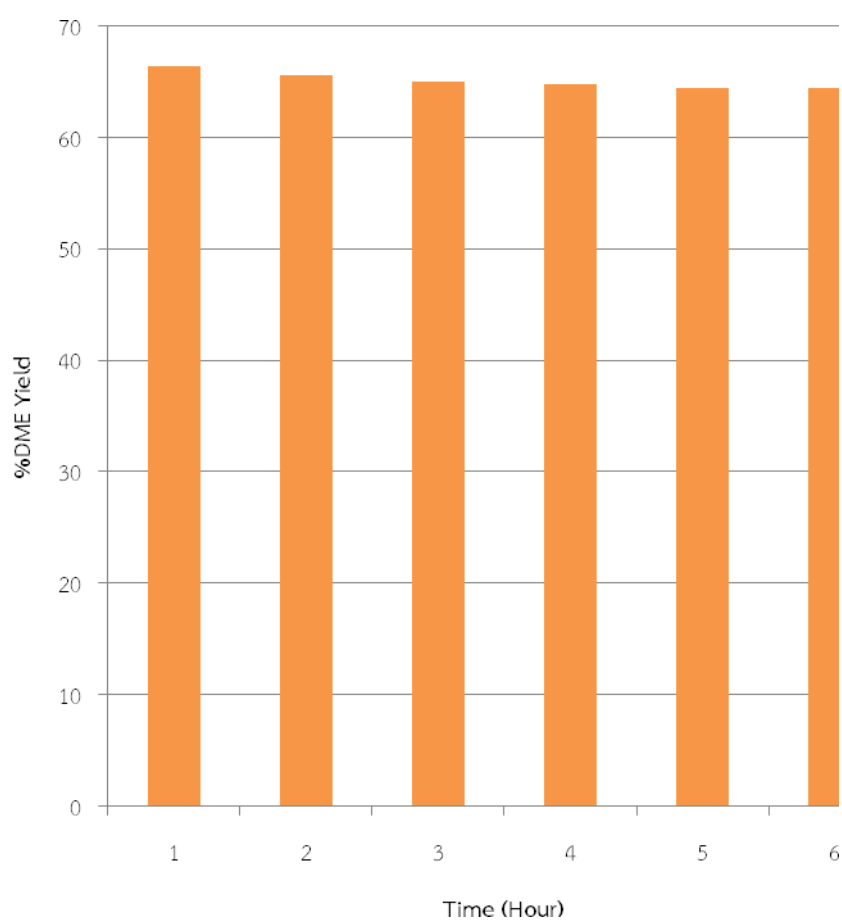
Time (hr)	%Selectivity		
	DME	Methanol	Hydrocarbon
1	92.56	2.65	4.79
2	91.45	2.59	5.96
3	90.57	1.54	7.90
4	90.27	1.68	8.05
5	89.91	1.83	8.26
6	89.90	1.95	8.15



ภาพที่ ค.14 %Selectivity ของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\% / } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

ตารางที่ ค.15 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\% / } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Time (hr)	%Yield of DME
1	66.38
2	65.58
3	64.94
4	64.73
5	64.47
6	64.47



ภาพที่ ค.15 %Yield ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3\text{-Zr3\% / } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์คือ 20 ml/min

**ภาคผนวก ง**  
**การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion)**

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนแกมมาอะลูมินา

ชั่วโมงที่ 1

ที่สภาวะ ความดัน (P) = 1.003 atm ปริมาตร (V) = 20 mL/mol

อุณหภูมิ (T) = 301 K R = 82.06 mL·atm/mol·K

$$\text{Mole (syngas)} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.003 \text{ atm})(20 \text{ mL/min})}{(82.06 \frac{\text{mL} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(301 \text{ K})} = 0.000812144 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

- ขาเข้า

$$\begin{aligned} \text{Mole (in)} &= \text{Syngas 's Standard Peak Area (GC - TCD)} \times \text{Mole (syngas)} \\ &= 8.9710 \times 0.000812144 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 0.007286475 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

- ขาออก

$$\begin{aligned} \text{Mole (out)} &= \text{Syngas 's Standard Peak Area (GC - TCD)} \\ &\quad \times \text{Mole (syngas)} \\ &= 8.3535 \times 0.000812144 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 0.006784245 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

- หา %CO Conversion

$$\begin{aligned} \%CO \text{ Conversion} &= \frac{\text{Mole (In)} - \text{Mole (out)}}{\text{Mole (In)}} \times 100 \\ &= \frac{0.007286475 \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0.006784245 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{0.007286475 \frac{\text{mol}}{\text{min}}} \\ &= 6.8926 \% \end{aligned}$$

ตารางที่ ง.1 แสดง %CO Conversion ของ Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hour	Mole in	Mole out	%CO conversion
1	0.007286475	0.006784245	6.8926
2	0.007285715	0.006768569	7.098083075
3	0.007285715	0.006823876	6.338967558

4	0.007285715	0.00689705	5.334616485
5	0.007285715	0.006942855	4.705921696
6	0.007285715	0.006915323	5.083807393
		<b>Average</b>	5.907390136

## ภาคผนวก จ

การคำนวณค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิด (%Selectivity)

1. ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity)

$$\%DME \text{ Selectivity} = \frac{2(\text{DME Moles Produced})}{\text{Moles All Products}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนแกมมาอะลูมินา

ชั่วโมงที่ 1 สภาวะ อุณหภูมิ (T) = K และความดัน (P) = atm

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

โดยที่

$$\text{DME} = \frac{\text{Mole (syngas)} \times \left[ \frac{\text{Area Peak}}{\text{Standard Peak}} \right]}{\text{All Product}}$$

และ

$$\text{All Product} = \frac{\text{Total Hydrocarbon Area Peak}}{\text{Standard Peak}}$$

จะได้

$$\%DME \text{ Selectivity} = \frac{2(\text{DME})}{\sum C} \times 100$$

- เทอมเศษ

$$\begin{aligned} 2(\text{DME}) &= 2 \times \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 50511}{254150} \right] \\ &= 0.000322819 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

- เทอมส่วน

$$\text{All Product} = \left[ \frac{\text{Mole (syngas)} \times \left[ \frac{\text{Area Peak}}{\text{Standard Peak}} \right]}{C1 + C2 + C3 + C4 + C5 + CO_2 + 2DME} \right] \times \text{Number of Carbons}$$

$$\begin{aligned} C1 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 114002}{254150} \right] \times 1 \\ &= 0.000364297 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C2 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 52170}{254150} \right] \times 2 \\ &= 0.000333422 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

$$C3 = \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 0}{254150} \right] \times 3$$

$$\begin{aligned}
 &= 0 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 C_4 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 56132}{254150} \right] \times 4 \\
 &= 0.000717486 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 C_5 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 31210}{254150} \right] \times 5 \\
 &= 0.000099733 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 CO_2 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 3068}{254150} \right] \times 2 \\
 &= 0.000009804 \frac{\text{mol}}{\text{min}}
 \end{aligned}$$

- หาค่า %Selectivity

จากสูตร

$$\begin{aligned}
 \%Selectivity &= \frac{2(DME)}{\sum C} \times 100 \\
 &= \frac{322.819 \times 10^{-6} \times 100}{(364.207 + 333.422 + 0 + 717.486 + 99.733 + 9.804 + 322.819) \times 10^{-6}} \\
 &= 28.25 \%
 \end{aligned}$$

ตาราง จ.1 แสดง %DME Selectivity ของ Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ชั่วโมง	Area Peak (x10 <sup>-6</sup> )							%DME Selectivity
	C1	C2	C3	C4	C5	CO <sub>2</sub>	2DME	
1	364.2	333.4	0	717.5	498.7	9.8	322.9	28.25
2	364.2	333.4	0	717.5	99.7	9.8	322.8	32.98
3	419.0	178.1	0	150.1	65.0	6.9	433.8	33.62
4	557.8	210.4	0	43.9	0	55.6	439.5	32.08
5	528.4	189.1	0	94.9	0	1561.9	1121.4	31.16
6	520.7	209.6	0	81.8	0	13.6	373.8	27.30
							Average	30.90

## 2. ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอล (%MeOH Selectivity)

$$\% \text{MeOH Selectivity} = \frac{\text{MeOH Moles Produced}}{\text{Moles All Products}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละ ความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนแกมมาอะลูมินา

ชั่วโมงที่ 1 สภาวะ อุณหภูมิ (T) = K และ ความดัน (P) = atm

$$\% \text{MeOH Selectivity} = \frac{\text{MeOH}}{\text{All Product}} \times 100$$

โดยที่

$$\text{MeOH} = \frac{\text{Mole (syngas)} \times \left[ \frac{\text{Area Peak}}{\text{Standard Peak}} \right]}{\text{All Product}}$$

และ

$$\text{All Product} = \frac{\text{Total Hydrocarbon Area Peak}}{\text{Standard Peak}}$$

จะได้

$$\% \text{MeOH Selectivity} = \frac{\text{MeOH}}{\sum C} \times 100$$

- เทอมเศษ

$$\begin{aligned} \text{MeOH} &= \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 432279}{254150} \\ &= 0.00138136 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

- เทอมส่วน

$$\text{All Product} = \left[ \frac{\text{Mole (syngas)} \times \left[ \frac{\text{Area Peak}}{\text{Standard Peak}} \right]}{\text{C1} + \text{C2} + \text{C3} + \text{C4} + \text{C5} + \text{CO}_2 + \text{2DME} + \text{MeOH}} \right] \times \text{Number of Carbons}$$

$$\begin{aligned}
 C1 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 114002}{254150} \right] \times 1 \\
 &= 0.000364297 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 C2 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 52170}{254150} \right] \times 2 \\
 &= 0.000333422 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 C3 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 0}{254150} \right] \times 3 \\
 &= 0 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 C4 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 56132}{254150} \right] \times 4 \\
 &= 0.000717486 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 C5 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 31210}{254150} \right] \times 5 \\
 &= 0.000498662 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 \text{CO}_2 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 3068}{254150} \right] \times 2 \\
 &= 0.000009804 \frac{\text{mol}}{\text{min}}
 \end{aligned}$$

- ทาค่า %Selectivity

จากสูตร

$$\begin{aligned}
 \% \text{Selectivity} &= \frac{\text{MeOH}}{\sum C} \times 100 \\
 &= \frac{1381.36 \times 10^{-6} \times 100}{(364.207 + 333.422 + 0 + 717.486 + 498.662 + 9.804 + 322.819 + 1381.36) \times 10^{-6}} \\
 &= 62.75 \%
 \end{aligned}$$

ตาราง จ.2 แสดง %MeOH Selectivity ของ Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ชั่วโมง	Area Peak ( $\times 10^{-6}$ )							MeOH	%MeOH Selectivity
	C1	C2	C3	C4	C5	CO <sub>2</sub>	2DME		
1	364.2	333.4	0	717.5	498.7	9.8	322.9	1381.4	62.75
2	364.2	333.4	0	717.5	99.7	9.8	322.8	1438.4	62.02
3	419.0	178.1	0	150.1	65.0	6.9	433.8	1379.5	61.38
4	557.8	210.4	0	43.9	0	55.6	439.5	3700.4	60.92
5	528.4	189.1	0	94.9	0	1561.9	1121.4	1180.7	58.84
6	520.7	209.6	0	81.8	0	13.6	373.8	1192.6	58.70

	Average	60.77
--	---------	-------

### 3. ค่าร้อยละความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%HC Selectivity)

$$\%HC \text{ Selectivity} = \frac{\text{HC Moles Produced}}{\text{Moles All Products}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละ ความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนแกมมาอะลูมินา

ชั่วโมงที่ 1 สภาวะ อุณหภูมิ (T) = K และความดัน (P) = atm

$$\%HC \text{ Selectivity} = \frac{\text{HC}}{\text{All Product}} \times 100$$

โดยที่

$$\text{HC} = \frac{\text{Mole (syngas)} \times \left[ \frac{\text{Area Peak}}{\text{Standard Peak}} \right]}{\text{All Product}}$$

และ

$$\text{All Product} = \frac{\text{Total Hydrocarbon Area Peak}}{\text{Standard Peak}}$$

จะได้

$$\%HC \text{ Selectivity} = \frac{\text{Hydrocarbon}}{\sum C} \times 100$$

- หาผลิตภัณฑ์

$$\text{All Product} = \left[ \frac{\text{Mole (syngas)} \times \left[ \frac{\text{Area Peak}}{\text{Standard Peak}} \right]}{C1 + C2 + C3 + C4 + C5 + CO_2 + 2DME} \right] \times \text{Number of Carbons}$$

$$C1 = \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 114002}{254150} \right] \times 1$$

$$= 0.000364297 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C2 = \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 52170}{254150} \right] \times 2$$

$$= 0.000333422 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C3 = \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 0}{254150} \right] \times 3$$

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

$$C4 = \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 56132}{254150} \right] \times 4$$

$$= 0.000717486 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C5 = \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 31210}{254150} \right] \times 5$$

$$\begin{aligned}
 &= 0.000498662 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 \text{CO}_2 &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 3068}{254150} \right] \times 2 \\
 &= 0.000009804 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 2(\text{DME}) &= 2 \times \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 50511}{254150} \right] \\
 &= 0.000322819 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \\
 \text{MeOH} &= \left[ \frac{0.000812144 \text{ mol/min} \times 432279}{254150} \right] \times 1 \\
 &= 0.001381136 \frac{\text{mol}}{\text{min}}
 \end{aligned}$$

- หาค่า %Selectivity

จากสูตร

$$\begin{aligned}
 \% \text{HC Selectivity} &= \frac{\text{HC}}{\sum \text{C}} \times 100 \\
 &= \frac{(364.207 + 333.422 + 0 + 717.486 + 498.662 + 9.804) \times 10^{-6} \times 100}{(364.207 + 333.422 + 0 + 717.486 + 498.662 + 9.804 + 322.819 + 1381.136) \times 10^{-6}} \\
 &= 31.05 \%
 \end{aligned}$$

ตาราง จ.3 แสดง %Hydrocarbon Selectivity ของ Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ชั่วโมง	Area Peak ( $\times 10^{-6}$ )								%HC Selectivity
	C1	C2	C3	C4	C5	CO <sub>2</sub>	2DME	MeOH	
1	364.2	333.4	0	717.5	498.7	9.8	322.9	1381.4	31.05
2	364.2	333.4	0	717.5	99.7	9.8	322.8	1438.4	31.94
3	419.0	178.1	0	150.1	65.0	6.9	433.8	1379.5	32.30
4	557.8	210.4	0	43.9	0	55.6	439.5	3700.4	36.45
5	528.4	189.1	0	94.9	0	1561.9	1121.4	1180.7	33.76
6	520.7	209.6	0	81.8	0	13.6	373.8	1192.6	33.95
								Average	33.24

## ภาคผนวก ฉ

### การคำนวณค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ (%Yield)

#### 4. ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Yield)

$$\%DME \text{ Yield} = \frac{\%CO \text{ Conversion} \times \%DME \text{ Selectivity}}{100}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละ ผลิตภัณฑ์ของไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนแกมมา อะลูมินา

ชั่วโมงที่ 1 สภาวะ อุณหภูมิ (T) = K และ ความดัน (P) = atm

จากภาคผนวก ค จะพบว่าค่า %CO Conversion ของชั่วโมงที่ 1 มีค่า 6.89 %

จากภาคผนวก ง จะพบว่าค่า %DME Selectivity ของชั่วโมงที่ 1 มีค่า 14.37%

จาก

$$\begin{aligned} \%DME \text{ Yield} &= \frac{\%CO \text{ Conversion} \times \%DME \text{ Selectivity}}{100} \\ &= \frac{6.89\% \times 14.37\%}{100} \\ &= 0.99\% \end{aligned}$$

ตาราง ฉ.1 แสดง %DME Yield ของ Cu /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ชั่วโมง	%CO Conversion	%DME Selectivity	%DME Yield
1	6.89	28.25	0.99
2	7.10	32.98	2.34
3	6.34	33.62	2.13
4	5.33	32.08	1.71
5	4.71	31.16	1.47
6	5.08	27.30	1.39
		Average	1.83

## ภาคผนวก ข



## แบบรายงานการใช้จ่ายเงินโครงการวิจัย

## สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่.....2.....รอบ.....12.....เดือน ประจำปีงบประมาณ.....2561.....

แหล่งงบประมาณแผ่นดิน (แบบปกติ)  แหล่งเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์

๑ ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)...ผลของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานคอปเปอร์ต่อการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์.....

(ภาษาอังกฤษ)..... Effect of Cu-based- $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalysts series on the direct DME synthesis from syngas.....

ชื่อ-สกุลหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน/ผู้วิจัย ..ศ.ดร.มนตรี ทองคำ.....

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่.....1 ตุลาคม 2560.....ถึงวันที่ 30 กันยายน 2561.....

ระยะเวลาดำเนินการ.....1 ปี.....เดือน ตั้งแต่วันที่.....1 ตุลาคม 2560.....ถึงวันที่ 30 กันยายน 2561.....

## ข้อมูลการรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณโครงการวิจัย

## 1. การเบิกจ่ายงบประมาณ (กรณีการจ่ายเงินถ้าจ่ายงวดเดียวให้ลบข้อที่ไม่เกี่ยวข้องออก)

งวดที่ 1.....42,500.....บาท .....85.....% วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ด/ว) .....1 ต.ค. 60.....

งวดที่ 2.....7,500.....บาท .....15.....% วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ด/ว) .....1 ส.ค. 61.....

## 2. สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน

## สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่ายจากรายงานครั้งก่อน	ค่าใช้จ่ายงวดปัจจุบัน	รวมค่าใช้จ่ายสะสมถึงปัจจุบัน	คงเหลือ (หรือเกิน)
งบบุคลากร :ค่าจ้างชั่วคราว	-	-	-	-	-
งบดำเนินงาน					
ค่าตอบแทน	-	-	-	-	-
ค่าใช้สอย	26,000.00	-	-	42,104.72	-
ค่าวัสดุและสารเคมี	24,000.00	-	-	8,575.00	-
ค่าสาธารณูปโภค	-	-	-	-	-
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์	-	-	-	-	-
รวม	50,000	-	-	50,679.72	0

## จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินที่ใช้จ่าย

งวดเงินที่ได้รับ	จำนวนเงินที่ได้รับ(บาท)	เมื่อ (ระบุวัน เดือน ปี)
งวดที่ 1	42,500.00	1 ต.ค. 60

งวดที่ 2	7,500.00	1 ส.ค. 61
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 1	-	-
ฯลฯ		
<b>รวม</b>	50,000.00	<b>①</b>

งวดที่	จำนวนเงินที่ใช้จ่าย (บาท)	
งวดที่ 1	42,104.72	20 ก.ย. 61
งวดที่ 2	8,575.00	10 ส.ค. 61
ค่าจ้างผู้ช่วยวิจัย	-	-
<b>รวม</b>	50,679.72	<b>②</b>

จำนวนเงินคงเหลือ **①** - **②** .....0.....บาท

.....  
 ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

ลงนามเจ้าหน้าที่การเงินโครงการ

## ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

### 1.1 ประวัติหัวหน้าโครงการวิจัย

ชื่อ-สกุล นาย มন্ত্রী ทองคำ  
ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.

### ประวัติการศึกษา

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

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ(แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

Methanol synthesis, Dimethyl Ether synthesis, Reaction and catalytic engineering

### ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

#### ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

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

### ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

#### งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

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

การสังเคราะห์พลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์(II) Ni(II)

ไพโรฟอสเฟต ( $\text{Cu(II)Ni(II)P}_2\text{O}_7$ ) (ทุนวิจัยเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ปีงบประมาณ 2556 : หัวหน้าโครงการวิจัย)

### งานวิจัยที่กำลังดำเนินการ

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ทุนพัฒนางานวิจัยประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ปีงบประมาณ 2556 : หัวหน้าโครงการวิจัย)

### ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- 1 M. Thongkam, G. Yang, T. Vitidsant and N. Tsubaki. "Novel three-component zeolite capsule catalyst for direct synthesis of isoparaffin", *Journal of the Japan Petroleum Institute* **52(4)**: 216-219 (2009).
- 2 B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn. "A simple route to synthesize new binary cobalt iron cyclotetraphosphate  $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$  using aqueous and acetone media", *Journal of Alloys and Compound*, **486**:689-692(2009).
- 3 B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn. "Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary  $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtained by a rapid solid state route at ambient temperature", *Materials Research Bulletin*, **44**:2206-2210(2009).
- 4 Banjong Boonchom, Chanaiporn Danvirutai and Montree Thongkam. "Non-isothermal decomposition kinetics of synthetic serratbrancaite ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) precursor in  $\text{N}_2$  atmosphere", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **99**:357-362(2010).
- 5 Banjong Boonchom and Montree Thongkam. "Kinetics and thermodynamics of the formation of  $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ ", *Journal of Chemical & Engineering Data.*, **55**: 211-216(2010).
- 6 Chesta Ruttanapun, Banjong Boonchom, Montree Thongkam, Samart Kongtaweelert, Chanchana Thanachayanont and Aree Wichainchai, "Electrical and optical properties of p-type  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.03, 0.05$ ) delafossite-oxide ", *Journal of Applied Physics*, **113(2)**:2013.
- 7 Guohui Yang, Montree Thongkam, Tharapong Vitidsant, Yoshiharu Yoneyama, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki. "A double-shell capsule catalysts with core-shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from  $\text{CO}_2$  containing syngas", *Catalysis Today*, **171**: 229-235 (2011).

### บทความทางวิชาการ

1. บทความเรื่อง "พลังงานทางเลือกแห่งอนาคต : ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี)" วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 18 ฉบับที่ 38 กรกฎาคม-ธันวาคม 2552 หน้า 64-70.

### ผลงานที่นำเสนอในการประชุมนานาชาติ

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