

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีและสังกะสีออกไซด์บน
แกมมาอะลูมินาสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

PREPARATION OF COPPER ZINC OXIDE OVER
 γ -ALUMINA CATALYST FOR PRODUCING DIMETHYL
ETHER

นายกิจจา

นางสาวปิ่นประพาพ

นางสาวเมธาพร

ฤกษ์ดี

วุ่นจิณา

รัตนาพรประดิษฐ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา 2558

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีและทองแดง
บนแกมมาอะลูมินาสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

PREPARATION OF COPPER ZINC OXIDE OVER
 γ -ALUMINA CATALYST FOR PRODUCING DIMETHYL
ETHER



T148992

นายกิจจา

นางสาวปิ่นประพาฬ

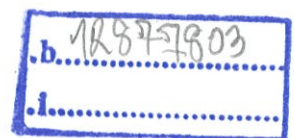
นางสาวเมธาพร

ฤกษ์ดี

วุ่นจิณา

รัตนาพรประดิษฐ์

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....148992
วัน,เดือน,ปี.....1.8.S.A. 2558



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา 2558

PREPARATION OF COPPER ZINC OXIDE OVER
 γ -ALUMINA CATALYST FOR PRODUCING DIMETHYL
ETHER

MR.KIJJA

REAKDEE

MISS PINPRAPARN

WOONJINA

MISS METHAPORN

RATTANAPORNPRADIT

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for
the Degree of Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department of Chemistry, Faculty of Science
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year 2015

หัวข้อโครงการพิเศษ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

Preparation of copper zinc oxide over γ -alumina catalyst for producing dimethyl ether

ชื่อนักศึกษา

นายกิจจา	ฤกษ์ดี	55050573
นางสาวปิ่นประพาฬ	วุ่นจิณา	55050733
นางสาวเมธาพร	รัตนพรประดิษฐ์	55050775

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี



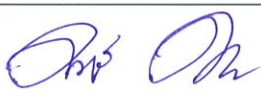
ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง(สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร. ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร กรรมการ	
ผศ.ดร. มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาสำหรับการผลิตโดเมทิลอีเทอร์		
ชื่อนักศึกษา	นายกิจจา	ฤกษ์ดี	55050573
	นางสาวปิ่นประพาพ	วุ่นจินา	55050733
	นางสาวเมธาทพร	รัตนาพรประดิษฐ์	55050775
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง(สจล.)		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี	ทองคำ	

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาสำหรับการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ ด้วยการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) พบว่าขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ มีขนาดเท่ากับ 13.90 นาโนเมตร และโครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาแบบเกรดการค้าคล้ายกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS no.79-1558) เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET (Brunauer Emmitt Teller) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 50.87 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.3597 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 28.29 นาโนเมตร และเทคนิคการวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature - programmed desorption of ammonia : $\text{NH}_3\text{-TPD}$) พบว่าอัตราส่วน $\text{CuZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3:1 ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.528 mmol NH_3/g โดยมีผลมาจากการกระจายตัวที่ดีและมีปริมาณ CuZnO ที่เหมาะสม จึงช่วยส่งเสริมปริมาณกรดให้สูงขึ้น จากการศึกษาผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 3:1 ทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าความจำเพาะต่อการเลือกเกิดโดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูงสุด โดยมีค่า 26.25 และ 96.65 mol% ตามลำดับ ซึ่งทำให้มีค่าร้อยละผลผลิตมากที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาที่อัตราส่วนต่างๆ

คำสำคัญ : การผสมทางกายภาพ, การพิสูจน์เอกลักษณ์, คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์, แกมมาอะลูมินา, โดเมทิลอีเทอร์

Title	Preparation of copper zinc oxide over γ -alumina catalyst for producing dimethyl ether		
Students	Mr. Kijja	Reakdee	55050573
	Miss Pinraparn	Woonjina	55050733
	Miss Methaporn	Rattanaornpradit	55050775
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang(KMITL)		
Academic Year	2015		
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montre	Thongkam	

Abstract

The special project was studied preparation and characterization of CuZnO/ γ -Al₂O₃ catalyst for dimethyl ether synthesis by physical mixing in the weight ratio of 1:1, 2:1, 3:1 and 4:1. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Surface characterization method by BET, and Temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD). XRD was found that the crystallize size of CuO about 13.90 nanometers and the crystal structure of a commercial γ -Al₂O₃ was similar to the standard crystal structure of γ -Al₂O₃ (γ -Al₂O₃, JCPDS no.79-1558). BET was shown that CuZnO had a surface area of 50.87 m²/g, a pore volume of 0.3597 cm³/g and an average pore diameters of 28.29 nanometers. For NH₃-TPD was also found that CuZnO/ γ -Al₂O₃ catalyst in the weight ratio of 3:1 had the highest acidic site of 0.528 mmolNH₃/g which is affected by the well metal dispersion and appropriate amount of Cu metal. Using CuZnO/ γ -Al₂O₃ in the weight ratio of 3:1 as a bifunctional catalyst for dimethyl ether synthesis from synthesis gas, a CO conversion of 26.25% and a DME selectivity of 96.65% which showed the highest yield of DME in comparison with other ones.

Keywords : Physical mixing, Characterization, CuZnO, γ -Al₂O₃, Dimethyl ether

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความอนุเคราะห์และความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดและเสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา ตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ในการทำงานของท่านเพื่อเป็นประโยชน์ในการคิดวิเคราะห์ การวางแผนในโครงการนี้ โดยท่านได้ให้คำปรึกษาตั้งแต่การค้นหาข้อมูลจนการทำงานวิจัยสำเร็จ รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษ อีกทั้งให้ความรู้ คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้ คำแนะนำ จนสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้ในโครงการพิเศษนี้ได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกตลอดการทำโครงการพิเศษ

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดในการทำโครงการวิจัย

นายกิจจา

ฤกษ์ดี

นางสาวปิ่นประพาฬ

วุ่นจิณา

นางสาวเมธาพร

รัตนาพรประดิษฐ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
สัญลักษณ์	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)	4
2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	5
2.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม	8
2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	9
2.1.4 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์ในด้านต่างๆ	16
2.1.5 อนาคตของไดเมทิลอีเทอร์ในด้านเชื้อเพลิง	17
2.2 ทองแดง	18
2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทองแดง	18
2.2.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของทองแดง	18
2.2.3 โครงสร้างผลึกของทองแดง	19
2.3 คอปเปอร์ออกไซด์	19
2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์	19
2.3.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของคอปเปอร์ออกไซด์	19
2.4 คิวไพรต์	19
2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคิวไพรต์	19
2.4.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของคิวไพรต์	19
2.5 ซิงค์ออกไซด์	20
2.5.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์	20
2.5.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิงค์ออกไซด์	20

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.6 อะลูมินา	21
2.6.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมินา.....	21
2.6.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของอะลูมินา.....	21
2.6.3 โครงสร้างผลึกของอะลูมินา.....	22
2.7 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์	22
2.7.1 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	22
(X-ray Diffractometer, XRD)	
2.7.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET).....	25
2.7.3 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย.....	27
(Temperature-programmed desorption of Ammonia, NH ₃ -TPD)	
2.7.4 เทคนิคการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม	27
(Gas Chromatography, GC)	
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	31
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	31
3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์	31
3.3 สารเคมี.....	32
3.4 วิธีการสังเคราะห์.....	32
3.4.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์.....	32
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา.....	34
3.4.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	34
3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	36
3.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน	36
3.5.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	36
3.5.3 การวิเคราะห์การคายซับ	36
3.5.4 การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม.....	37
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปราย.....	38
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์	38
4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	39
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน.....	41
รังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)	
4.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	43
(Brunauer Emmitt Teller)	
4.2.3 การวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย	43
(Temperature - programmed desorption of Ammonia, NH ₃ -TPD)	
4.3 การศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	48
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	48
เอกสารอ้างอิง.....	50
ภาคผนวก	54
ภาคผนวก ก.....	55
ภาคผนวก ข.....	57
ภาคผนวก ค.....	59
ภาคผนวก ง.....	71

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1	แผนการดำเนินงานวิจัย..... 3
2.1	การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น..... 4
4.1	ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)..... 39
4.2	แสดงอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา 40
4.3	การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) และ 43 แกมมาอะลูมินา (γ -Al ₂ O ₃)
4.4	โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย 44
4.5	ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้..... 46 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา
ข.1	XRD pattern มาตรฐานของ CuO..... 57
ข.2	XRD pattern มาตรฐานของ ZnO..... 57
ข.3	XRD pattern มาตรฐานของ γ -Al ₂ O ₃ 58
ค.1	%CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 1:1 59
ค.2	%Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 1:1 60
ค.3	%Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 1:1 61
ค.4	%CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 2:1 62
ค.5	%Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 2:1 63
ค.6	%Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 2:1 64
ค.7	%CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 3:1 65
ค.8	%Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 3:1 66
ค.9	%Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 3:1 67
ค.10	%CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 4:1 68
ค.11	%Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 4:1 69
ค.12	%Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 4:1 70

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ 5
2.2	แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม..... 6
2.3	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)..... 6
2.4	แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง..... 7
2.5	การเปลี่ยนแปลงที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์..... 8
2.6	กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในอุตสาหกรรม..... 9
2.7	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)..... 15
2.8	เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor)..... 16
2.9	ทองแดง..... 18
2.10	ซิงค์ออกไซด์..... 20
2.11	แสดงรูปโครงสร้างของ γ -Al ₂ O ₃ , β -Al ₂ O ₃ และ α -Al ₂ O ₃ 21
2.12	เครื่อง X-ray Diffractometer 22
2.13	ส่วนประกอบสำคัญของเครื่อง X-ray Diffractometer 23
2.14	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์..... 24
2.15	การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและ ภายในรูพรุนของวัสดุ..... 26
2.16	แสดงส่วนประกอบของเครื่อง GC..... 28
3.1	แสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน..... 33
3.2	ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)..... 34
3.3	แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... 35
4.1	(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา 39
	(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้หลังเผาที่ 350 องศาเซลเซียส..... 39
4.2	(ก) แกมมาอะลูมินาแบบเกรดการค้า..... 40
	(ข) แกมมาอะลูมินาหลังจากผ่านการบดและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 40
4.3	กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เทียบกับ 42
	โครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no. 48-1548)
	และซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JDPDS no. 36-1451)
4.4	กราฟแสดงโครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา เทียบกับโครงสร้างผลึก 42
	มาตรฐานของแกมมาอะลูมินา (γ -Al ₂ O ₃ , ICSD no.79-1558)
4.5	กราฟแสดงการคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/ 44
	แกมมาอะลูมินา 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1
4.6	กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการ 45
	ทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา 1:1,
	2:1, 3:1 และ 4:1

สารบัญญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7	กราฟแสดงค่าการเลือกเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์ที่ได้ จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 46 คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1
ค.1	%CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 59 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.33 ml/min
ค.2	%Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 60 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.33 ml/min
ค.3	%Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 61 เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.33 ml/min
ค.4	%CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 2:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 62 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2527 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 18.57 ml/min
ค.5	%Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 2:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 63 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2527 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 18.57 ml/min
ค.6	%Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 2:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 64 เท่ากับ 0.2527 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 18.57 ml/min
ค.7	%CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 3:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 65 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2530 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 16.11 ml/min
ค.8	%Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 3:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 66 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2530 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 16.11 ml/min
ค.9	%Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 3:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 67 เท่ากับ 0.2530 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 16.11 ml/min
ค.10	%CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 4:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 68 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2500 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 17.56 ml/min
ค.11	%Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 4:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง 69 ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2500 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 17.56 ml/min
ค.12	%Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ เป็น 4:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 70 เท่ากับ 0.2500 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 17.56 ml/min

สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
C	คอปเปอร์ออกไซด์
Z	ซิงค์ออกไซด์
A	แกมมาอะลูมินา
CZA (1:1)	คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์1:แกมมาอะลูมินา1
CZA (2:1)	คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์2:แกมมาอะลูมินา1
CZA (3:1)	คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์3:แกมมาอะลูมินา1
CZA (4:1)	คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์4:แกมมาอะลูมินา1

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันพลังงานเชื้อเพลิงนับว่ามีความสำคัญเนื่องจากมีความต้องการในการใช้สูงขึ้นทุกปี ในขณะที่ปริมาณพลังงานเชื้อเพลิงมีอยู่จำกัด ดังนั้นการหาวิธีที่จะใช้พลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดนี้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด และรักษาสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไปนับว่าสำคัญยิ่ง ไดมethylอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสะอาดชนิดหนึ่งที่สามารถใช้เส้นทางเลือกใหม่ของการใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้ ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

โดยวัตถุดิบของเชื้อเพลิงทดแทนที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันคือ ชีวมวล เช่น แกลบ ชังข้าวโพด กะลาปาล์ม เศษไม้ เป็นต้น ซึ่งมีอยู่มากโดยเฉพาะประเทศกสิกรรมอย่างประเทศไทย โดยนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันใน เครื่องแก๊สซิไฟเออร์ เพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ แล้วนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-tropsch) เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลของแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนต่าง ๆ เมื่อนำเชื้อเพลิงทดแทนไปใช้ เช่น นำน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ไปใช้ในรถยนต์ เมื่อเกิดการเผาไหม้ก็จะก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งน้ำก็จะก่อให้เกิดฝน ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะลอยสู่ชั้นบรรยากาศ และถูกพืชหรือต้นไม้ นำมาใช้ในการเจริญเติบโตเป็นวัฏจักร ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าเชื้อเพลิงทดแทนเหล่านี้เป็นพลังงานหมุนเวียนที่ยั่งยืน และไม่มีวันหมดไปนั่นเอง

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) หรือ DME มีสูตรเคมี คือ CH_3OCH_3 มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด สามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่อถูกอัดภายใต้ความดันปกติ ถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์ สารทำความเย็นทดแทนการใช้สารฟรอน สามารถลวกดีไฟได้ มีจุดเดือดที่ $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีความดันไอ 6 bar ที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ จึงได้รับความนิยมนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas, LPG) โดยไม่ต้องสร้างโครงสร้างพื้นฐานขึ้นมาใหม่ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สปิโตรเลียมเหลว จึงสามารถใช้โครงสร้างพื้นฐานของแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เช่น บรรจุใส่ถังแก๊ส แก๊สกระป๋อง เป็นต้น เมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป และไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และยังมีการนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเครื่องกังหันแก๊ส นอกจากนั้นยังมีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงระหว่าง 55-60 จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้ อีกทั้งมีการคาดการณ์ว่าจะสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงได้ด้วย และยังไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสลายตัวได้เองในบรรยากาศ ดังนั้นดีเอ็มอีจึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือก

การผลิตดีเอ็มอีต้องอาศัยกระบวนการทางเคมี 2 กระบวนการ คือ การเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลโดยกระบวนการ Methanol synthesis ดำเนินการโดยใช้ metal oxide (Cu/ZnO, Cu/Zn/Al₂O₃, Cu/ZnO/Ga₂O₃ เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้กระบวนการ Methanol dehydration โดยใช้ solid acid (γ -Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂, ion exchange, zeolite เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลายงานวิจัยศึกษาการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากเมทานอล เนื่องจากแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยา และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินาแตกต่างกัน และวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [เทคโนโลยี GTL, 2551]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (CuZnO) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/ γ -Al₂O₃ ด้วยวิธีผสมทางกายภาพ

1.2.2 ศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุนด้วยวิธี BET และ เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (NH₃-TPD)

1.2.3 ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/ γ -Al₂O₃

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์ (Cu : Zn) เป็น 1:1 โดยโมลด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ CuZnO : γ -Al₂O₃ แตกต่างกัน (1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1) ด้วยวิธีกวนผสม (physical mixing)

1.3.3 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังต่อไปนี้

1.3.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึก ด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD)

1.3.3.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิว ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET)

1.3.3.3 วิเคราะห์การคายซับของแอมโมเนีย ด้วยวิธี Temperature-Program Desorption of ammonia (NH₃-TPD)

1.3.4 การสังเคราะห์ DME ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ภายใต้สภาวะดังนี้

1.3.4.1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (Reactor temperature) 250 องศาเซลเซียส

1.3.4.2 ความดัน (Pressure) 40 บาร์

1.3.4.3 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction time) 6 ชั่วโมง

1.3.4.4 ใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ($H_2 : CO = 1 : 1$)

1.3.4.5 อัตราการไหล (Flow rate) 20 มิลลิลิตรต่อนาที

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

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา

1.4.2 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.4.3 สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์โดยไม่ก่อมลภาวะและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

กิจกรรม/ขั้นตอน	แผนการดำเนินการวิจัย									
	ปี 2558					ปี 2559				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	
1. ศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
2. ออกแบบการทดลอง		■	■							
3. ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา				■	■					
4. จัดทำรูปเล่มบทที่ 1-3					■	■				
5. สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์						■	■			
6. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง							■	■		
7. จัดทำรูปเล่มโครงงานพิเศษ								■	■	■

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงประวัติและข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา รวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี หรือรู้จักในชื่ออื่นๆ เช่น เมทอกซีมีเทน (Methoxymethane) ออกซิบิสมิเทน (Oxybismethane) อีเทอร์ไม้ (Wood Ether) มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ สถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และสามารถติดไฟได้ อีกทั้งยังเป็นสารที่สามารถนำไปใช้เป็นพลังงาน เชื้อเพลิงในการขนส่ง หรืออาจจะนำมาใช้ร่วมกับเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งปิโตรเลียมได้เป็นอย่างดี เมื่อนำพลังงานทดแทนดังกล่าวไปทำการเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดเขม่า แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ สารชนิดเปอร์ออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน และฝุ่นละอองเล็ก จึงจัดได้ว่าเป็นพลังงานสะอาดชนิดหนึ่งที่เป็นมิตรต่อ สิ่งแวดล้อมสอดคล้องกับการลดภาวะโลกร้อนโลกในยุคปัจจุบัน

ไดเมทิลอีเธอร์ยังมีคุณสมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas :LPG) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือ แก๊สโพรเพน (Propane) และ บิวเทน (Butane) เช่น จุดเดือดความหนาแน่น ความดันไอ จุดวาบไฟ นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้เนื่องจากมีค่าเลขซีเทนที่สูง การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเธอร์กับพลังงานเชื้อเพลิง ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเธอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [T.A. Semelsberger, 2006]

สมบัติ	DME	มีเทน	โพรเพน	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH_3OCH_3	CH_4	C_3H_8	CH_3OH	-
จุดเดือด (°C)	-25	-161	-42	65	180-370
ความหนาแน่นในสถานะของเหลวที่ 293 K	0.67	-	0.49	0.79	0.84
ความจำเพาะ (ในสถานะแก๊สเมื่อเทียบกับอากาศ)	1.59	0.55	1.52	-	-

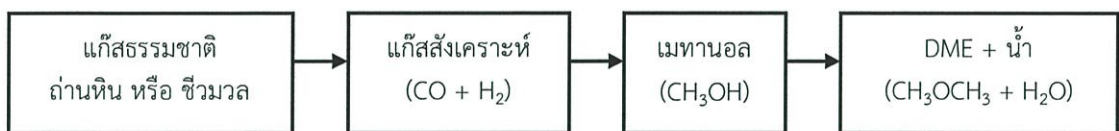
ความดันไอ ที่อุณหภูมิ 293 K	6.1	-	9.3	-	-
จุดวาบไฟ (K)	623	905	777	743	-
ค่าซีเทน	55-60	0	5	5	40-55
ค่าความร้อนสุทธิ (J/kg)	28.9	50.23	46.46	21.1	41.86

2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์, 2554]

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตดีเอ็มอี ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล เป็นต้น โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)

แต่เดิมเมทานอลเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอน คือ การเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol Synthesis แล้วจึงนำเมทานอลมาผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยกระบวนการ Methanol Dehydration แผนผังของกระบวนการนี้แสดงได้อยู่ในรูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล แสดงได้ดังสมการ 2.1 , 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

Methanol formation :



Methanol Dehydration :

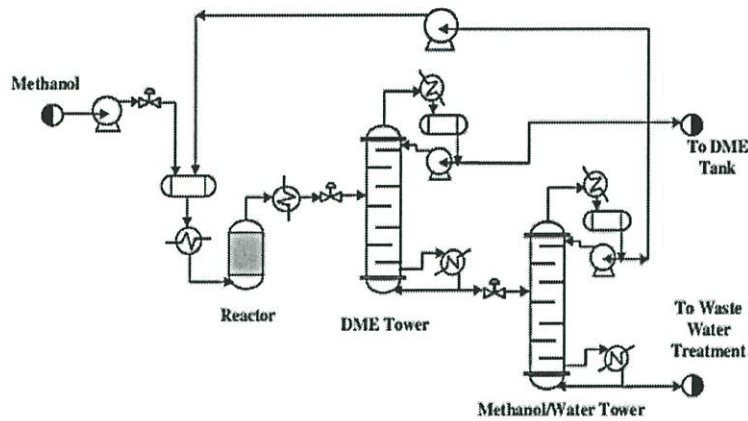


Water gas shift (WGS) :



ปฏิกิริยาที่ 2.1 , 2.2 และ 2.3 เกิดขึ้นในขณะเดียวกัน โดยปฏิกิริยาที่ 2.1 ซึ่งมีสารตั้งต้น คือ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์กับน้ำอย่างละหนึ่งโมเลกุล ดังปฏิกิริยาที่ 2.2 น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 2.2 จะถูกเปลี่ยนให้เป็นไฮโดรเจน

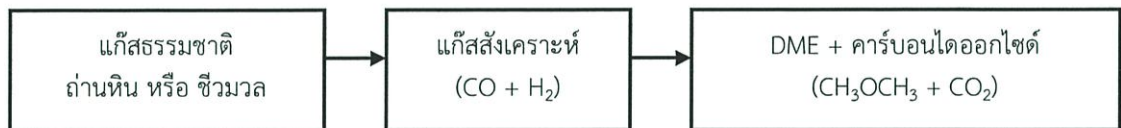
ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 2.3 ส่วนแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนั้นจะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาที่ 2.1



รูปที่ 2.2 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม [Z. Azizi และคณะ, 2014]

2.1.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

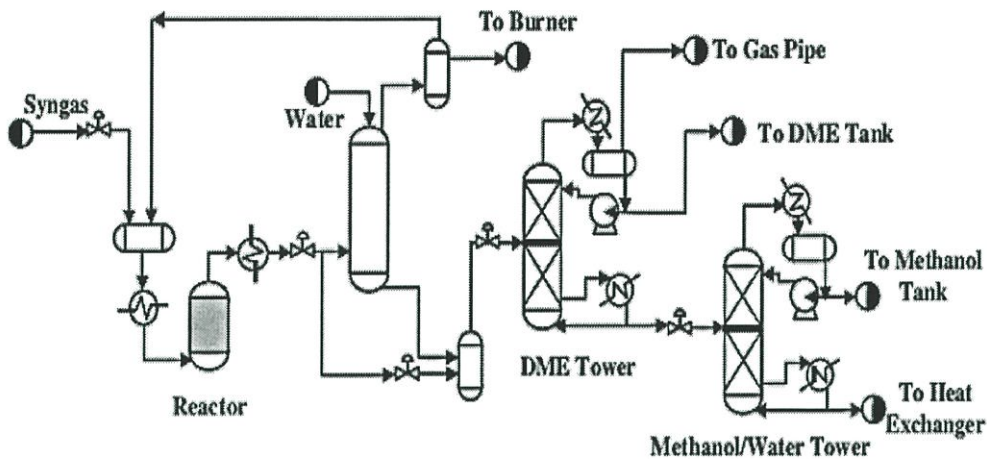
กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน หรือชีวมวล หรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ มาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย รูปที่ 2.4 แสดงแผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง



การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นดัง สมการ 2.4



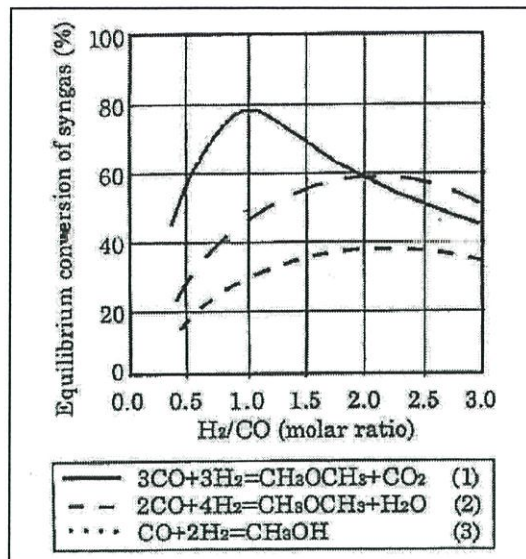
สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ ซึ่งเป็นดังสมการ 2.5



รูปที่ 2.4 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง [Z. Azizi และคณะ, 2014]

สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูป 2.5 ซึ่งจะพบว่า จุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.5 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงคือ H_2 / CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.4 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงสุดคือ H_2 / CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส H_2 / CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่มีค่าสูงที่สุดอีกด้วย

รูปที่ 2.5 แสดงค่าการเปลี่ยนที่สมดุล (Equilibrium Conversion) ของแก๊สสังเคราะห์ (CO Conversion รวมกับ H_2 Conversion) ที่ขึ้นกับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้น (H_2 / CO) สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้งสองแบบคือ ปฏิกิริยาที่ 2.4, 2.5 และปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ดังปฏิกิริยาที่ 2.1 พบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุด คือที่อัตราส่วนของ H_2 / CO มีค่าสอดคล้องกับ Stoichiometric ของสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นๆ โดยปฏิกิริยาที่ 2.4 อัตราส่วนของ H_2 / CO ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลมากที่สุดที่ H_2 / CO เท่ากับ 1 ปฏิกิริยาที่ 2.5 และ 2.1 อัตราส่วนของ H_2 / CO เท่ากับ 2 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุด และจะเห็นว่าที่อัตราส่วนของ H_2 / CO เท่ากับ 1 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุดมากกว่าที่ H_2 / CO เท่ากับ 2 ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ H_2 / CO ป้อนเข้าเท่ากับ 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากให้ค่าการเปลี่ยนสูง



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ 280 °C, 5 atm [Yotaro Ohno, 2014]

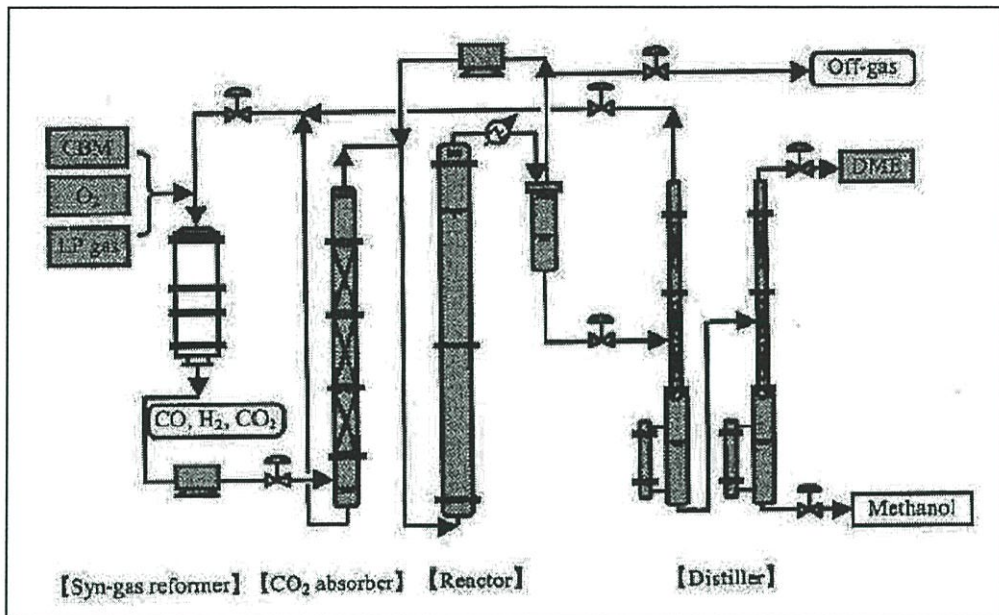
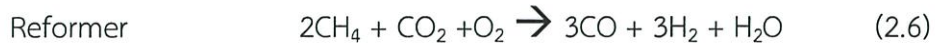
การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินนับเป็นการใช้ถ่านหินให้เป็นประโยชน์โดยการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงซึ่งให้พลังงานมากขึ้น โดยการนำถ่านหินที่ได้มาทำแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้แก๊สสังเคราะห์ คือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมีอัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 0.5-1 เราสามารถปรับเปลี่ยนให้ H₂/CO เท่ากับ 2 ได้ก่อนที่จะนำมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ แต่อุปกรณ์คอนเวอร์เตอร์ของการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.5 มีราคาแพงกว่าในการเกิดปฏิกิริยา 2.4 ดังนั้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จึงผลิตจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 1 เนื่องจากให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมากกว่าและราคาถูกกว่า

2.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม [การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต, 2558]

กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในโรงงานอุตสาหกรรม ในอุตสาหกรรมได้มีการนำ Coal bed methane หรือ Simulated coal gas (ที่ผลิตมาจาก LPG) ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry โดยมีกระบวนการผลิตดังนี้

1. ขั้นตอนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ จากการรีฟอร์มของมีเทนจากถ่านหินเพื่อเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
2. ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
3. กระบวนการกลั่นเพื่อแยกไดเมทิลอีเทอร์ให้บริสุทธิ์รวมทั้งนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้กลับไปใช้ในกระบวนการ
4. การจัดเก็บและการนำไปใช้ประโยชน์

ดังแสดงในปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในอุตสาหกรรม

2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

หลายงานวิจัยหาการค้นหาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ซึ่งทำให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง (DME selectivity) และการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและ coke ต่ำ

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

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้การใช้ bi-function catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 K และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ ได้แก่ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ Cr₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่ γ-Al₂O₃, Alumina-silica, TiO₂-ZrO₂, clay, ionexchangeresin, Boehmite (AlOOH) และซีโอไลต์ เช่น HZSM-5, HY, mordenite, SAPO, MCM, ferrierite, chabazite และ H-beta

2.1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

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

2.1.3.1.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้น และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าว จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะตัวนั้นๆ หากโลหะว่องไวมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โลหะว่องไวที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu)

2.1.3.1.2 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ กระจายอยู่บนตัวมันทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่ตัวรองรับมักเป็นสารที่มีรูพรุน (Porous) จำนวนมากและพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุนส่วนพื้นที่ข้างนอกของตัวรองรับจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น ซึ่งตัวรองรับสามารถมีรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g) อาจอยู่ในรูปเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) สำหรับตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล เช่น ZnO, ZrO₂, SiO₂, MgO และ Al₂O₃ เป็นต้น

2.1.3.1.3 ตัวส่งเสริม (Promoter) [ไฮโดรจีเนชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium, 2558]

โปรโมเตอร์เป็นสารที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวการเลือกเกิด และสร้างความเสถียรให้กับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ในบางกรณี โปรโมเตอร์อาจมีการเติม เข้าไปในสารตั้งต้นในปริมาณเล็กน้อยซึ่งจะช่วยทำหน้าที่ในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา โปรโมเตอร์นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

2.1.3.1.3.1 เท็กเจอร์โปรโมเตอร์ (Textural Promoter)

ส่วนมากเป็นสารเฉื่อยที่ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อป้องกันการรวมตัวของผลึกที่เกิดเนื่องจากความร้อน โดยอยู่ในรูปที่เป็นอนุภาคขนาดเล็กที่ช่วยแยกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงจากการเข้ามาสัมผัสซึ่งกันและกัน ทำให้ไม่เกิดการรวมตัวซึ่งเป็นการช่วยป้องกันและลดการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการใช้งาน อนุภาคของเท็กเจอร์โปรโมเตอร์จะต้องมีขนาดเล็กกว่าขนาดของสปิซีส์ที่ว่องไว ต้องมีการกระจายตัวที่ดีและต้องไม่เกิดปฏิกิริยาหรือเกิดเป็นสารละลายของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมินา (Al₂O₃) ช่วยให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ป้องกันไม่ให้โลหะว่องไวเกิดการรวมตัวกัน โครเมียม (Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น water gas shift (WGS)) และช่วยให้ CuO เกิดการรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น

2.1.3.1.3.2 สตรักเจอร์โปรโมเตอร์ (Structural Promoter)

จะมีผลทางด้านเคมีมากกว่าเทกเจอร์โปรโมเตอร์ โดยเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโปรโมเตอร์ประเภทนี้จะมีผลต่อปริมาณการเกิดของผลิตภัณฑ์โปรโมเตอร์ประเภทนี้ ส่วนใหญ่จะเป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ 1 เช่น Li, Na และ K เป็นต้น

2.1.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยา และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง [S.H. Kim และคณะ, 2006]

2.1.3.3 การเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Deactivation)

[ไฮโดรจีเนชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium, 2558]

การเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว (Activity) หรือสูญเสียความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้การเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมีประสิทธิภาพลดลง โดยอาจมีสาเหตุต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. การเป็นพิษ (Poisoning)

เกิดจากการปนเปื้อนในสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสารเจือปนถูกดูดซับในส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าการดูดซับแบบไม่แข็งแรงก็จะคายซับที่ละน้อย ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นแบบชั่วคราว ถ้าการดูดซับแบบแข็งแรงก็จะเกิดแบบถาวร

2. การอุดตัน (Fouling)

เป็นปรากฏการณ์ทางกายภาพ ที่เกิดเนื่องจากฝุ่นผงหรือพวกคาร์บอนที่เกิดจากปฏิกิริยามาเกาะ หรือไปอุดตันที่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำให้ความว่องไวหรือการจำเพาะเจาะจงของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

3. การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering)

เกิดเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงจะทำให้โลหะนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น จะทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active Site) ลดลงหรืออาจเกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างแบบหนึ่งไปเป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่ง ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดต่ำลง

4. การสูญเสียสปีชีส์ที่ว่องไว (Loss Of Active Species)

ซึ่งอาจเกิดจากการสูญเสีย Active Species โดยเกิดการระเหย (Volatization) ของสารประกอบออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยา

2. วิธีการเคลือบผิวชนิดแห้ง (Dry impregnation or impregnation to incipient wetness)

เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการเตรียมในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

2.1.3.4.3 การทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพริซิพิเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม แต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

2.1.3.4.4 การผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ ในการสังเคราะห์ไฮเมทัลลือเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมกันทางกายภาพ (physical mixing)

2.1.3.5 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [ไฮโดรจีนชั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium, 2558]

1. การล้าง (Washing)

ต้องทำการล้างด้วยน้ำหรือสารอื่นที่ไม่ใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบหรือสารมลทินอื่นที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การทำให้แห้ง (Drying)

เป็นการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆออกสามารถทำได้ทั้งในเตาอบหรือทิ้งไว้ในอากาศ โดยอาจจะทำที่อุณหภูมิ 80-300 °C แต่ก็อาจทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าว ควรทำการอบที่อุณหภูมิต่ำ แต่ใช้เวลาให้นานขึ้น โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110 °C 10 ชั่วโมงขึ้นไป ทั้งนี้เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจนหมดแล้ว

2.1.3.6 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) [ไฮโดรจีนชั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium, 2558]

1. เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) สารหล่อลื่นของไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียรและสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงตอนต้น

2. อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาวะการเริ่มต้น ของการรวมตัวของผลึก (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกของความร้อนที่มากเกินไป (Excessive

Sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัวจะทำให้พื้นที่ผิวลดลง มีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา ลดลงและอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional Limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่ เล็กลง

3. การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับ โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ปัญหาที่พบในระหว่างการ เผาที่อุณหภูมิสูง คืออาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์ กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมิเนต (MA_2O_3) โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต เป็นต้น

2.1.3.7 การรีดิวซ์เป็นโลหะ (Reduction to the metal) [ไฮโดรจีเนชันแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม, 2558]

การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ และเตาเผาที่อุณหภูมิสูงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ ความว่องไวของโลหะ หลังการรีดิวซ์โดยบางชนิดสามารถลุกติดไฟได้เอง จึงควรทำในเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะหมู่ VIII B ประมาณ 300-400 °C



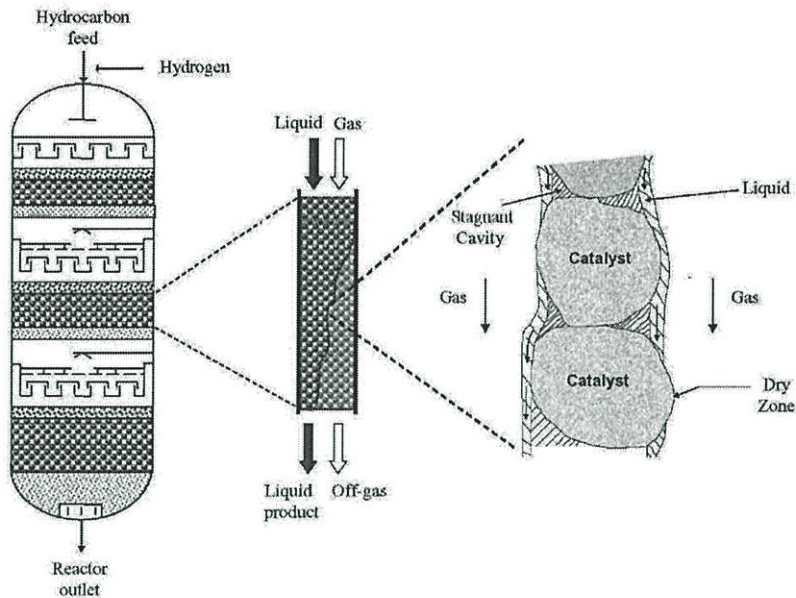
2.1.3.8 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์

2.1.3.8.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

[Z. Azizi และคณะ, 2014]

เนื่องจากความเรียบง่ายและค่าใช้จ่ายที่ต่ำ เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มากที่สุดทั้ง ในห้องปฏิบัติการ นั่นคือเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ในระบบดังกล่าว ข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสจะ ถูกจำกัดโดย gas-solid contactor นอกจากนี้การดำเนินงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็น ทางเลือกที่น่าสนใจ ที่ทำให้อุณหภูมิตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์จากทางเข้าจนถึงทางออกมี ความเหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวดูดซับภายใน เครื่องแบบคงที่ ดังนั้นตัวดูดซับจะไม่มีการเคลื่อนที่เลยในขณะที่มีการให้ความร้อน จนกระทั่งตัวดูดซับ แยกตัวจนหมด สิ่งเดียวที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในเครื่องปฏิกรณ์คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหล เครื่องปฏิกรณ์นี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุดจึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากในการทดสอบ ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวดูดซับปริมาณมากนัก ลักษณะการทำงานของระบบจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง ซึ่งเมื่อ วัสดุตัวดูดซับที่ป้อนเข้าสู่ถึงเกิดปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นเรียบร้อยแล้วก็ต้องทำการเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อ นำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งออกจากถังแล้วป้อนวัสดุตัวดูดซับใหม่ลงไป เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ แสดงได้ ดังในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

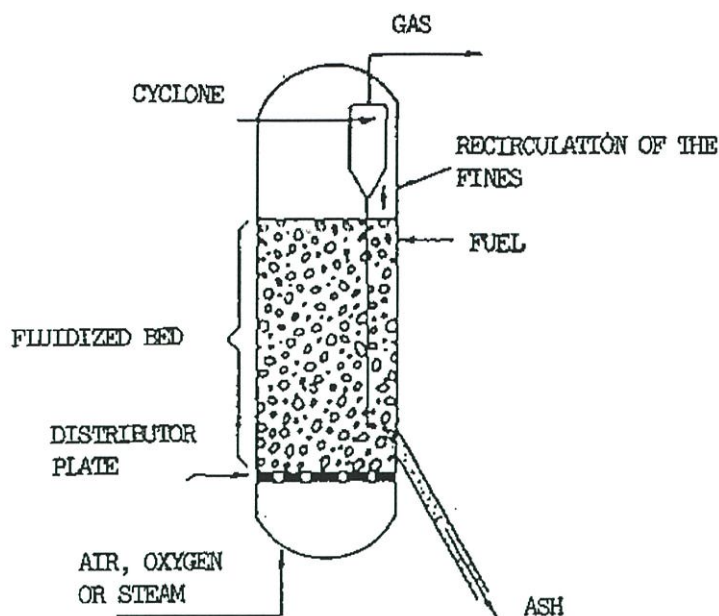
[Description of Reactors (Petroleum Refining), 2015]

2.1.3.8.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Slurry phase reactor)

นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว เครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้กันทั่วไปในเทคโนโลยีการสังเคราะห์ไฮโดเมทิลลีโอเทอร์แบบทางตรงคือ Slurry phase reactor ใน three-phase slurry reactor แก๊สสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกเป็นฟองในตัวทำละลายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มีการลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนที่ดี ในหนึ่งขั้นตอนของการสังเคราะห์สามารถผลิตไฮโดเมทิลลีโอเทอร์ได้ในปริมาณมาก สำหรับการสังเคราะห์ไฮโดเมทิลลีโอเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ถูกการถ่ายโอนจากฟองแก๊สไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลวและจากนั้นจะไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามที่การควบคุมอุณหภูมิของ slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากตัวทำละลายมีอุณหภูมิความร้อนมาก

2.1.3.8.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดิไดซ์ (Fluidized-bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุติดสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้นวัสดุติดจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายในถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุติดเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นป้อนวัสดุติดเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุติดเข้าถึงภายในถังก็จะถูกแก๊สตัวพาทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุติดแตกตัวหมด ก็ทำการป้อนวัสดุติดเข้าไปใหม่ จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุติดจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องแต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor) [Types of gasifiers, 2015]

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ได้รับการเสนอโดยนักวิจัย ว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่สมบูรณ์แบบสำหรับการสังเคราะห์ DME ปฏิกรณ์แบบนี้สามารถกำจัดความร้อนได้ดี เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตาม การชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้มีการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.4 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์ในด้านต่างๆ

2.1.4.1 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [ความรู้เกี่ยวกับโดเมทิลอีเทอร์, 2554]

การใช้งานดีเอ็มอีเพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.1.4.1.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน

ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า โดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊ส LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊ส LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของโดเมทิลอีเทอร์ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บรักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.1.4.1.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊ส LPG ผสมกับโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของโดเมทิลอีเทอร์คือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่

ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมไดเมทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

2.1.4.1.3. เครื่องยนต์ที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ยีโน่ ฮีซูซุ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.1.4.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์ด้านอุตสาหกรรม [สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.), 2554]

ไดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถใช้เป็นสารทำความเย็น (Refrigerant) สำหรับระบบปรับอากาศ หรือ ตู้เย็น และใช้เป็นสารเพิ่มแรงดัน (Propellant) สำหรับบรรจุในกระป๋องสเปรย์หรือสีพ่นทดแทนสาร CFCs (Chlorofluorocarbons)

2.1.4.3 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์ด้านการแพทย์ [สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.), 2554]

การนำสารผสมระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และโพรเพน (Propane) ไปใช้กำจัดหูด โดยใช้ปริมาณน้อยๆ แต้มเพื่อทำลายเซลล์หูด (Wart) แม้จะถูกจัดเป็นสารพิษ (Hazardous substance) แต่ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ใช่สารก่อมะเร็ง และไม่ทำให้เกิดความผิดปกติในระบบสืบพันธุ์ หรือความผิดปกติของทารกในครรภ์ของผู้ที่สัมผัสไดเมทิลอีเทอร์ หากสูดดมในปริมาณเล็กน้อยจะทำให้เยื่อตา จมูกและคอ เกิดอาการระคายเคือง หากสูดดมในปริมาณมากจะเกิดอาการวิงเวียนศีรษะ หรือหมดสติ หากสัมผัสผิวหนังโดยตรงจะทำลายเซลล์หรือเนื้อเยื่อคล้ายอาการหิมะกัด

2.1.5 อนาคตของไดเมทิลอีเทอร์ในด้านเชื้อเพลิง [เทคโนโลยี GTL, 2551]

จากการที่ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถนำมาใช้ทดแทนแก๊สหุงต้มและน้ำมันดีเซลได้นั้น เมื่อเปรียบเทียบในเศรษฐศาสตร์ พบว่าไดเมทิลอีเทอร์ยังคงมีต้นทุนที่สูงกว่าแก๊สหุงต้มและน้ำมันดีเซล เนื่องจากความซับซ้อนในการผลิตและต้นทุนของแก๊สสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาราคาของน้ำมันดิบที่สูงขึ้น ประกอบกับหากเราพิจารณาในเชิงคุณภาพชีวิต สิ่งแวดล้อม ภาวะโลกร้อนนั้นจะพบว่าโอกาสสำหรับไดเมทิลอีเทอร์นั้นอยู่ไม่ไกลนัก ซึ่งในขณะนี้หลายประเทศกำลังให้ความสนใจอย่างมาก เช่น ญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา จีน เป็นต้น ประเทศต่าง ๆ เหล่านี้กำลังพัฒนากระบวนการผลิตและจัดสร้างโรงงานขนาดใหญ่ เพื่อลดต้นทุนของไดเมทิลอีเทอร์ และนำมาใช้ทดแทนแก๊สหุงต้มในบริเวณที่ขาดแคลน ในประเทศไทยไดเมทิลอีเทอร์ยังไม่เป็นที่รู้จักแพร่หลาย มีเพียงนักวิจัยบางกลุ่มในสถาบันอุดมศึกษา และหน่วยงานวิจัยของรัฐเท่านั้น ที่ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตดีเอ็มอีและการทดสอบการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ดีเซล ยังไม่มีภาคเอกชนให้ความสนใจเท่าใดนัก

2.2 ทองแดง (Cu) [คอปเปอร์ออกไซด์ มหาลัยเชียงใหม่, 2555]



รูปที่ 2.9 ทองแดง

2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทองแดง

ทองแดงเป็นโลหะตัวนำที่มีราคาถูกและหาซื้อได้ง่ายตามท้องตลาด จึงมีการนำทองแดงมาใช้ประโยชน์ในงานด้านต่างๆ อย่างหลากหลาย เช่น สายไฟฟ้า ตัวเชื่อมในวงจรรีเลย์ทรานซิสเตอร์ เป็นต้น ทองแดงมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ FCC (Face Center Cubic), CCP (Cubic close-packed) สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนเป็นสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ได้ 2 เฟส คือ CuO และ Cu_2O ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นดังสมการ 2.10 และ 2.11



2.2.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของทองแดง

ชื่อทั่วไป	คอปเปอร์ (Cu)
มวลอะตอม	63.546 g/mol
สถานะ	ของแข็ง ที่บัสแสง
ความแข็ง	2.5 – 3 Mohs scale
ความถ่วงจำเพาะ	8.95
จุดเดือด	2,562 °C
จุดหลอมเหลว	1,084.62 °C

2.2.3 โครงสร้างผลึกของทองแดง

ระบบสามแกนเท่า ผลึกเกิดลักษณะสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ โตเดกะฮีดรอล และแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) เกิดน้อยแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral) และแบบร่วมกันซับซ้อน มีรูปร่างเป็นแผ่น ไม่มีรูปร่างที่คงที่และบิดงอ คล้ายเส้นลวดแตกกิ่งก้าน มวลแน่น

2.3 คอปเปอร์ออกไซด์

2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์

คอปเปอร์ออกไซด์ มีสูตรโครงสร้าง CuO มีสีดำ โครงสร้างผลึกเป็นโมนอคลินิก (monoclinic) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสามารถทำการสังเคราะห์ให้อยู่ในขนาดนาโนได้ ยิ่งทำให้มีความน่าสนใจมากยิ่งขึ้นเพราะทำให้มีคุณสมบัติด้านต่างๆแตกต่างออกไปจาก CuO ที่มีขนาดเป็นก้อนสาร (bulk) ตัวอย่างเช่น แถบพลังงาน (Band gap) ของ CuO อนุภาคนาโนมีค่า 2.43 eV ซึ่งมากกว่าแถบพลังงานของ CuO เมื่อมีขนาดเป็นก้อนสารมีค่า 1.85 eV

2.3.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของคอปเปอร์ออกไซด์

ชื่อทั่วไป	Cupric oxide , Copper(II) oxide (CuO)
มวลโมเลกุล	79.545 g/mol
สถานะ	ของแข็ง สีดำ
ความหนาแน่น	6.315 g/cm^3
จุดหลอมเหลว	$1,326 \text{ }^\circ\text{C}$
จุดเดือด	$2,000 \text{ }^\circ\text{C}$

2.4 คิวไพรต์

2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคิวไพรต์

คิวไพรต์ (Cuprite) มีสีแดง โครงสร้างผลึกเป็นทรงลูกบาศก์ (Cubic) ประกอบด้วย Cu 88.8% และ O 11.2% โดยปกติจะบริสุทธิ์ แต่อาจจะมี FeO ปนอยู่บ้าง โครงสร้างเป็นการจับตัวกันของออกซิเจน แบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) โดยมีออกซิเจนอยู่ตรงปลายยอด และตรงกลางเตตระฮีดรอล ส่วนทองแดงอยู่ครึ่งทางระหว่างออกซิเจนตัวกลางกับออกซิเจนตัวที่อยู่ตรงยอดของเตตระฮีดรอล

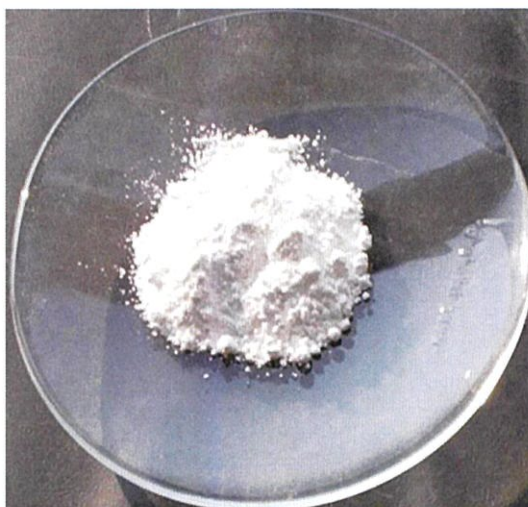
2.4.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของคิวไพรต์

ชื่อทั่วไป	Cuprite, Cuprous oxide , Copper(I)oxide (Cu_2O)
มวลโมเลกุล	143.09 g/mol
สถานะ	ของแข็ง สีน้ำตาลแดง

ความแข็ง	3.5-4 Mohs scale
ความถ่วงจำเพาะ	8.95
ความหนาแน่น	6.14 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	1,232 °C
จุดเดือด	1,800 °C

2.5 ซิงค์ออกไซด์ [เทคโนโลยีวัสดุขนาดนาโนซิงค์ออกไซด์, 2551]

2.5.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 2.10 ซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์เป็นที่รู้จักในนาม คาลาไมล์ ซึ่งเป็นภาษาอียิปต์โบราณ เป็นธาตุธรรมชาติจากสินแร่สมิธโซไนต์ (Smithsonite)

2.5.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิงค์ออกไซด์

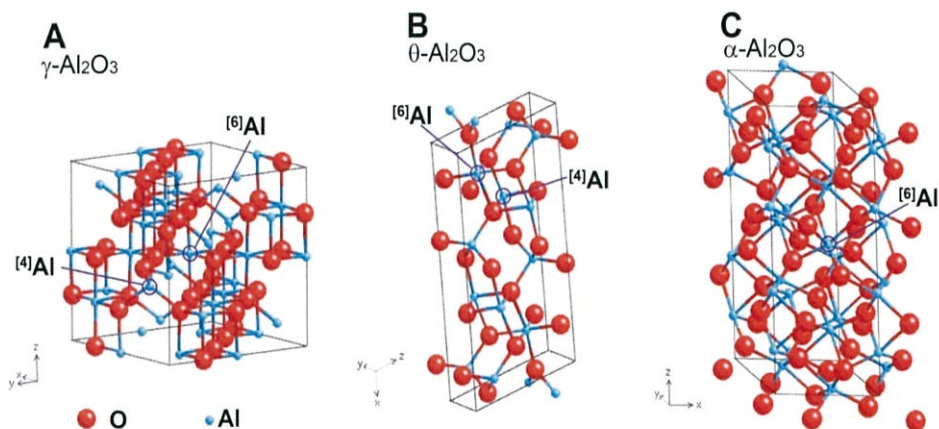
ชื่อทั่วไป	Calamine , Zinc white , Zinc oxide (ZnO)
มวลโมเลกุล	81.38 g/mol
สถานะ	ของแข็ง สีขาว
ความหนาแน่น	5.606 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	1,975 °C
จุดเดือด	1,975 °C

2.6 อะลูมินา [แกมมาอะลูมินา มหาลัยเชียงใหม่, 2552]

2.6.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมินา

อะลูมินา (Alumina) มีชื่อทางเคมีคืออะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide: Al_2O_3) มีรูปร่างโมเลกุลเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral ; 6 coordinate) จัดเป็นออกไซด์ที่มนุษย์ใช้ประโยชน์มาตั้งแต่ดึกดำบรรพ์จนกระทั่งถึงปัจจุบันและยังคงถูกพัฒนานำมาใช้งานมากขึ้นในอนาคต อะลูมินาในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุที่พบในรูปของคอร์รันดัม (Corundum: Al_2O_3) ไดอะสเปอร์ (Diaspore: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) บ็อกไซต์ (Bauxite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และกิบบ์ไซต์ (Gibbsite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

อะลูมินาจะพบในรูปแอลฟา (α) แกมมา (γ) และ เบต้า (β) โดยส่วนใหญ่ แสดงดังรูปที่ 2.11 จะอยู่ในรูปของ แอลฟาอะลูมินา และ แกมมาอะลูมินา ในอุณหภูมิที่ไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูปแกมมา หากนำไปเผาให้อุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของแอลฟา แต่เบต้าอะลูมินา จะอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียมคือ sodium aluminate



รูปที่ 2.11 a) แสดงรูปโครงสร้างของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.6.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของอะลูมินา

ชื่อทั่วไป	คอร์รันดัม (Corundum)
สูตรโมเลกุล	Al_2O_3
น้ำหนักโมเลกุล	101.96 g/mol
สถานะ	ของแข็ง ไม่ละลายน้ำ
ความหนาแน่น	3.95–4.1 g/cm^3
จุดหลอมเหลว	2,072 °C
จุดเดือด	2,977 °C

2.6.3 โครงสร้างผลึกของอะลูมินา

อะลูมินาเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ธาตุ คือ อะลูมิเนียม (Al) และออกซิเจน (O) มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral ; 6 coordinate)

สำหรับโครงสร้างผลึกของอะลูมินานั้นจะมี 2 รูปแบบ คือ อะลูมินาที่อยู่ในรูปผลึกเดี่ยว (Single crystal) ซึ่งเป็นอะลูมินาที่มีมูลค่าสูงมาก เนื่องจากถูกนำไปใช้เป็นเครื่องประดับ และอะลูมินาที่อยู่ในรูปโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อน (Polycrystalline) นั้นจะมีราคาที่ถูกกว่า แต่เป็นวัสดุดิบที่มีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมต่าง ๆ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมที่ต้องการใช้งานที่อุณหภูมิสูง อะลูมินาถูกนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างหลากหลายเช่น ผลิตภัณฑ์อะลูมินาที่ใช้ทำ ลูกบิด และผนังกรุหม้อบด เครื่องมือตัดแต่งวัสดุ เครื่องมือที่ใช้ในงานด้านไฟฟ้า วัสดุยานยนต์ วัสดุทนไฟ ชิ้นส่วนลดอันตรายจากกระสุน ตลอดจนชิ้นส่วนของอวัยวะทดแทนในทางการแพทย์ เช่น ข้อต่อกระดูกเทียม เป็นต้น

2.7 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.7.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) [คันศนีย์ รักไทยเจริญ, 2558]

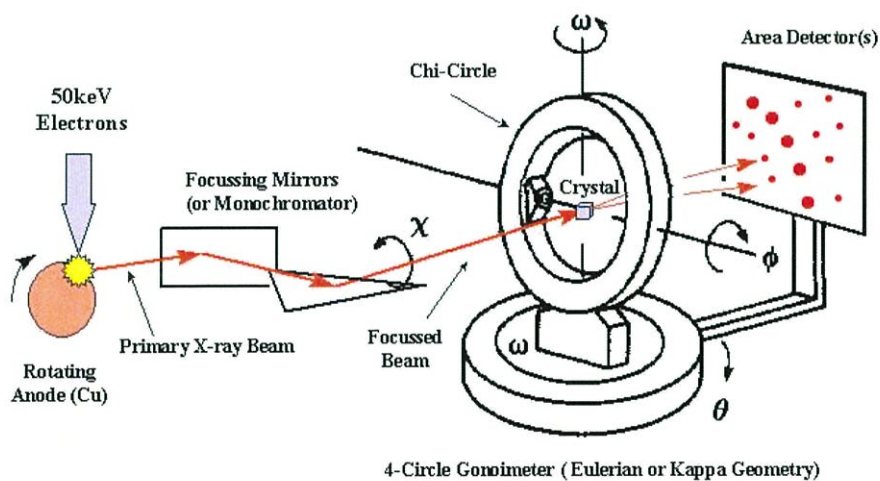


รูปที่ 2.12 เครื่อง X-ray Diffractometer [ศุนย์เครื่องมือวิจัย มหาลัยขอนแก่น, 2558.]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เป็นวิธีการวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (nondestructive analysis) โดยจะให้ผลการวิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ และองค์ประกอบทางแร่ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และปริมาณ(Quantitative) ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก (Crystallography)

2.7.1.1 หลักการทำงานของเครื่อง [การตรวจสอบความเป็นออสัณฐานซิลิกา จากเส้นแกลบ, 2555]

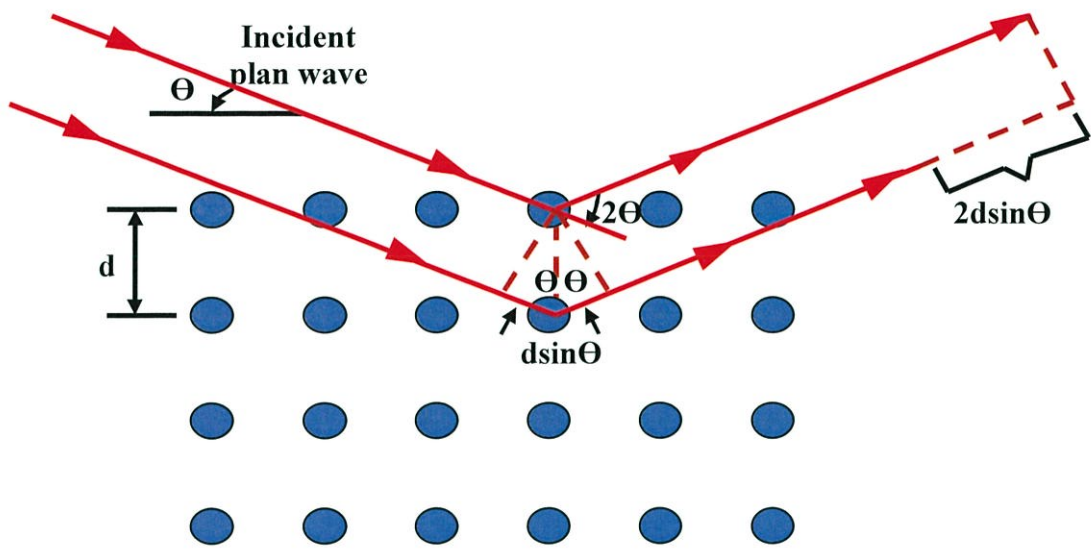
เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ คือ เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) มีหลักการทำงาน คือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเจ็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนด คือ ทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์และความร้อน จึงต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอกซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอกซ์แบบเฉพาะตัว (characteristic) ที่เป็น K_{α} และ K_{β} จากนั้นจึงใช้แผนกรองแสง ซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาพีคของ K_{β} ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอกซ์ที่มีการเลี้ยวเบน จะถูกตรวจวัดโดยดีเทคเตอร์ (detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระแสเชิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบสำคัญของเครื่อง X-ray Diffractometer [บทเริ่มต้นของการศึกษารูป3มิติของโปรตีนด้วยเทคนิค X-ray Diffraction, 2549]

2.7.1.2 หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [การตรวจสอบความเป็นออสัญฐานซิลิกาจากเส้นแกลบ, 2555]

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้าอีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็เกิดการกระเจิงและส่วนที่เหลือก็ผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ซึ่งมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามที่แสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [X-ray Diffraction (XRD), 2558]

ถ้าอะตอมภายในผลึกมีการจัดเรียงตัวกันอย่างมีระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆกัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้มีลักษณะคล้ายการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติ้งแบบสะท้อน (Reflection grating) ในการเกิดการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอกซ์ ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบรังสีที่เลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม ควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นรังสีเอกซ์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg' law) ดังสมการ

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.12}$$

- โดย
- n คืออันดับของการสะท้อน
 - λ คือความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้
 - d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
 - θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

2.7.1.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [X-ray Diffraction (XRD) มหาลัย ราชภัฏยะลา, 2548]

เทคนิคที่ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิค ได้แก่

2.7.1.3.1 Single-Crystal Methods

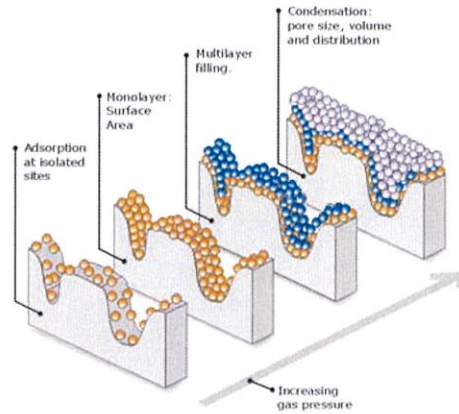
โดยหลักแล้วเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอม (ความสมมาตร ตำแหน่ง และช่องว่าง เป็นต้น) ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้น จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยวจะทำการบันทึกผลการเลี้ยวเบนลงบนแผ่น Photographic plate ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันนั้นจะทำให้ผลึกเกิดการหมุน และอาศัยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีของกล้องก้าวข้ามขีดจำกัดของการตรวจวัดปริมาณของรังสีที่เลี้ยวเบนจากวิธีการดั้งเดิม วิธีการนี้จะใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว แต่อาศัยการเปลี่ยนมุม โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุนแล้วใช้ diffractometer และคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล ซึ่งจะให้ผลที่มีความแม่นยำมากกว่า

2.7.1.3.2 Powder Methods

เบื้องต้นแล้ววิธีการนี้จะใช้ในการระบุแร่ธาตุ โดยจะใช้บอกร่องค์ประกอบ และ ตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับ Single-Crystal Methods คือแต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer และยังสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างผลึกแล้วไม่สามารถใช้วิธีการแรกในการตรวจวัดได้

2.7.2 เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET) [การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET), 2550]

พื้นที่ผิวของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุไปใช้งาน โดยการวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยในครั้งนี้จะอาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารแล้วมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area)



รูปที่ 2.15 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและ ภายในรูพรุนของวัสดุ
[การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ, 2555]

แก๊สไนโตรเจนบนผิวของวัสดุที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้น (Multilayer) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า สมการของ BET (BET ย่อมาจาก Brunauer-Emmett-Teller Method)

$$P/(P_0-P) = 1/V_m + [(C-1)/V_m C] \times (P/P_0) \quad (2.13)$$

เมื่อ

- | | |
|----------------|---|
| P | ความดันของแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ |
| P ₀ | ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ |
| V | ปริมาตรของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P |
| V _m | ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของวัสดุด้วย ความหนา 1 ชั้นโมเลกุล เต็มพอดี |
| C | ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานในการดูดซับ |

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุได้ โดยการนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร (V_m) ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุลแล้วนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการ (2.14)

$$S_{sp} = (N_A \times a_{max} \times S_0) / W \quad (2.14)$$

เมื่อ

- | | |
|------------------|---|
| S _{sp} | พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ |
| N _A | เลขอาโวกาโดร (6.02×10 ²³) |
| a _{max} | จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับใน 1 ชั้นโมเลกุลหรือ เท่ากับ V _m /22414 |
| S ₀ | พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10 ⁻²⁰) |
| W | น้ำหนักของวัสดุหรือตัวดูดซับ |

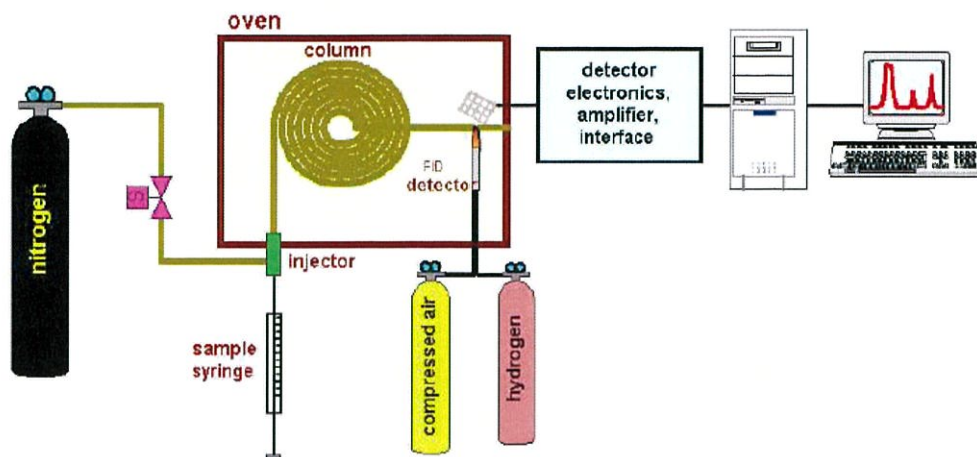
2.7.3 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of Ammonia, NH_3 -TPD) [อาทิตย์ อัสวสุชี, 2557]

เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊สและตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรดสารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่าเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่าเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD) พื้นที่ได้พีคที่แสดงการคายซับ จะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.7.4 เทคนิคการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (Gas Chromatography GC) [Gas Chromatography GC, 2558]

เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม 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 โครงสร้างของสารและสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วนๆ จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และแปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยวแต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ได้พีค (Peak) ของแต่ละสาร มาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ก็จะทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 2.16 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง GC

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yejin Jeong และคณะ (2015) [Yejin Jeong และคณะ, 2015] ศึกษาผลกระทบของค่า pH ในการตกตะกอนร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO เพื่อใช้สังเคราะห์เมทานอลจาก syngas ที่อุณหภูมิต่ำโดยมี แอลกอฮอล์เป็นตัวช่วย ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดย pH ที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมคือ 6,7,8,9 และ 10 แล้วนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD , BET , ICP-AES , TEM , SEM และ NH₃-TPD และนำมาทำปฏิกิริยา พบว่าที่ pH เท่ากับ 8 มีค่าผลิตภัณธ์เมทานอลสูงสุด ค่าความเป็นผลึกของคอปเปอร์ลดลง และความแรงของกรดสูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพและความเสถียรดีที่สุดในสภาวะเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 60 ชั่วโมง และโครงสร้างของผลึกก่อนและหลังดำเนินปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลง

Heqing Jiang และคณะ (2012) [Heqing Jiang และคณะ, 2012] ศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์กับผลกระทบของอุณหภูมิที่ทำการเผาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-γ-Al₂O₃ จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจาก syngas โดยปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้สังเคราะห์คือ 2, 5, 8 และ 15% โดยสัดส่วนโมลของคอปเปอร์อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาคือ 400 และ 800 องศาเซลเซียส นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD , BET , H₂-TPR , STEM พบว่า 5Cu-AL-800 มีการกระจายที่ดีของคอปเปอร์ อนุภาคคอปเปอร์มีขนาด 6 nm มีความเป็นอสัณฐานสูง มีพื้นที่ผิวมากเกิดการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ได้ง่าย โครงสร้างเสถียรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาที่ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส มีค่า Co conversion 72% , ค่า DME selectivity 69%

Seyyed Yaghoob Hosseini และคณะ (2014) [Seyyed Yaghoob Hosseini และคณะ, 2014] ศึกษาผลกระทบของตัวที่ใช้ตกตะกอนร่วมกับ {Al (NO₃)₃.9H₂O, 98.5%, [Merck]} เพื่อสังเคราะห์ γ-Al₂O₃ โดยตัวที่ใช้ตกตะกอนร่วมคือ sodium carbonate {Na₂CO₃, 98%, [Merck]}, sodium bicarbonate {NaHCO₃, 99%, [Merck]}, ammonium carbonate {(NH₄)₂CO₃,

[Merck]} and ammonium bicarbonate $\{NH_4HCO_3, 98\%, [Merck]\}$ และนำมาสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์จากเมทานอล พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FTIR, NH_3 -TPD, SEM, TEM, BET พบว่าการตัวที่ใช้ ammonium carbonate ในการตกตะกอนมีพื้นที่ผิวและความแรงของกรดสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอื่น และมีประสิทธิภาพดีที่สุดในและเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ, ความดัน และWHSVต่างๆ พบว่าที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส WHSV 35 h^{-1} ให้ผลิตภัณฑ์สูงสุดและตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรตลอดการทดลอง

Miriam Stiefel และคณะ (2011) [Miriam Stiefelและคณะ, 2011] ศึกษาอิทธิพลของ ตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration และสภาพในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ DME โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ที่มีปริมาณ CO จำนวนมากโดยได้เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ได้แก่ $\gamma-Al_2O_3$, HMOR-90, HMFI-90, HMFI-400 จากกราฟ NH_3 -TPD พบว่า $\gamma-Al_2O_3$ มีปริมาณของ strong acid น้อยที่สุด และมีปริมาณของ weak acid ที่มาก และเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ DME โดยคงปริมาณและชนิดของ Metal side ไว้ พบว่า bi-functional catalyst ที่ใช้ $\gamma-Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราของแก๊สสังเคราะห์คือ 1:1 ให้ค่า DME yield สูงสุด เมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ชนิดอื่นที่สภาวะเดียวกัน

T.Fujitani และคณะ (1998) [T. Fujitani และคณะ, 1998] ศึกษาผลกระทบของ ZnO ที่มีต่อการกระจายตัวและประสิทธิภาพของ Cu ในการสังเคราะห์เมทานอลโดยปริมาณของ Cu ต่อ ZnO ที่ใช้คือ 0-100 %wt ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 50 atm อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ใน High-pressure fixed-bed reactor พบว่า ถ้ามีปริมาณของ ZnO 50%wt จะทำให้ได้ค่าผลิตภัณฑ์เมทานอลสูงที่สุด 522 กรัม เมื่อเทียบกับที่ไม่มีปริมาณ ZnO เลยนั้นให้ค่าผลิตภัณฑ์เมทานอลเพียง 6 กรัม และนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ ด้วยเทคนิค N_2O -Adsorption พบว่า เมื่อมีปริมาณของ ZnO 50 %wt จะมีค่า Cu surface area สูงสุดถึง 36 $m^2/gcat$. เมื่อเทียบกับตอนที่ไม่มี ZnO นั้น Cu surface area มีค่าเพียง 4 $m^2/gcat$. นำมาพิสูจน์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเมื่อมีการเติม ZnO ลงไปขนาดผลึกของ Cu มีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัดและเริ่มคงที่ เมื่อมีปริมาณของ ZnO ตั้งแต่ 40 %wt ขึ้นไป

G.R.Moradi et al. (2006) [G.R. Moradiและคณะ, 2006] ได้ศึกษาผลกระทบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/Al_2O_3$ สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ด้วยวิธีการต่างๆดังนี้

1. การตกตะกอนร่วมโดยโซเดียมคาร์บอเนต (Co-precipitation by Na_2CO_3)
2. การตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมอะลูมิเนต (Co-precipitation by $NaAlO_2$)
3. การทำให้เปียกชุ่มร่วมกับการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation impregnation)
4. Co-precipitation sedimentation
5. เทคนิคโซเจล (Sol-gel method)
6. การทำให้เปียกชุ่มร่วมกับเทคนิคโซเจล (Sol-gel impregnation)
7. การทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation)

Sameh M. K. Aboul-Fotouh (2014) [Sameh M. K. Aboul-Fotouh, 2014] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ และ/หรือ ซิงค์ออกไซด์ ที่ใช้สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล และจากการทดลองพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส พบว่าในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 350 องศาเซลเซียส จะเกิดสารไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมเพียงเล็กน้อย (< 3%) และในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์นั้นมีค่าร้อยละของการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ได้สูงที่สุด อยู่ที่ประมาณร้อยละ 98

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะที่ทำการเตรียมสาร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจศึกษา ได้แก่ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา

สารที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ คือ วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ วิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน และวิเคราะห์การคายซับของแอมโมเนีย

และงานวิจัยนี้ยังศึกษาเกี่ยวกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา ที่มีอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสม ซึ่งมีอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา (1:1 , 2:1, 3:1 และ 4:1) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม และศึกษาอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสมของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินาต่อการสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

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

3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Bruker AXS , D8 Advance

2. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET Surface area) Quanta chrome Instruments
3. เครื่องวิเคราะห์การคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-Program Desorption of ammonia, NH₃-TPD)
4. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography , GC)

3.3 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรทไฮเดรต (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma - Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์
3. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
4. แกมมาอะลูมินา (γ-Al₂O₃) เกรดการค้า
5. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.4 วิธีการสังเคราะห์

3.4.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์

จากปฏิกิริยา



มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 26.33 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไฮเดรต 30.01 กรัม และชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต 36.95 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(Metal mixture solution , สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
4. เทสารละลายโลหะผสม ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
5. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แบบ drop by drop ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้พีเอชมีค่าประมาณ 7 และปั่นกวนที่ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้ทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. นำ aluminium foil มาปิดบนบีกเกอร์ ตั้งทิ้งไว้หนึ่งคืน
8. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนปราศจากไอออน ประมาณ 10 ครั้ง
9. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
10. นำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
11. เมื่อตะกอนแห้งสนิทแล้วให้นำกระจกนาฬิกาพร้อมกระดาษกรองและตะกอนไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา

1. นำแกมมาอะลูมินาเกรดการค้า ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์มาผสมทางกายภาพกับแกมมาอะลูมินาในอัตราส่วน 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 โดยน้ำหนัก

3.4.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

จากปฏิกิริยา



มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

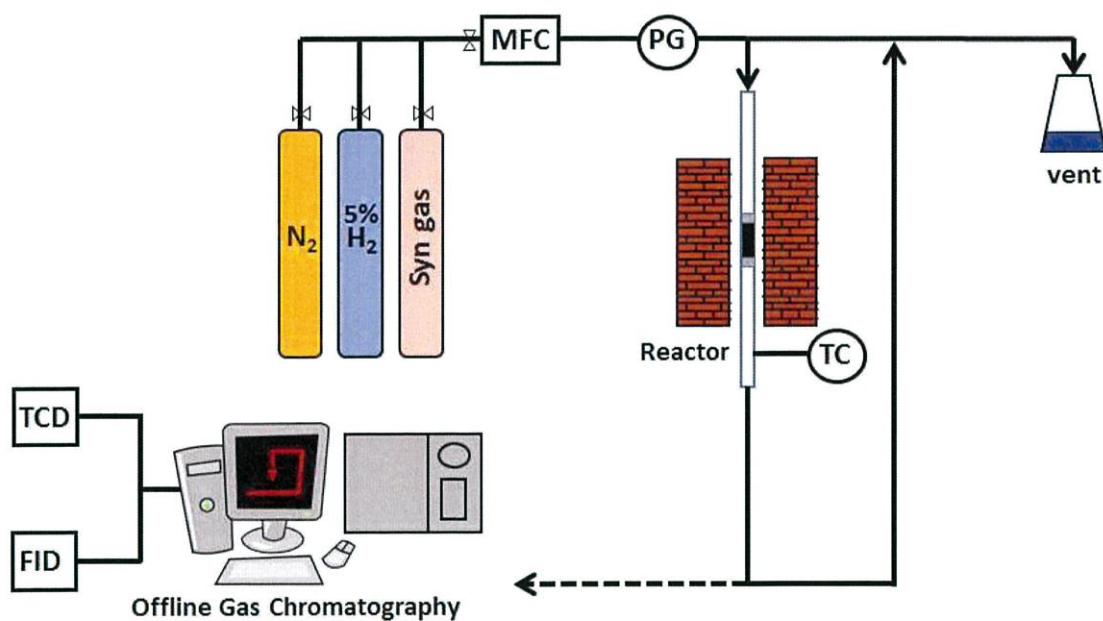
1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินา ในอัตราส่วน 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 ประมาณ 0.5 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพ็คลงในเครื่องปฏิกรณ์ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

2. ก่อนทำปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี เพื่อวิเคราะห์ว่ามีองค์ประกอบอะไรบ้าง
3. บ้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อไล่แก๊สออกซิเจนและสารตกค้างอื่นๆออก
4. เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 24 นาที จนอุณหภูมิถึง 150 องศาเซลเซียส

5. คงอุณหภูมิไว้ที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที
6. ลดอัตราการให้ความร้อนลงเหลือ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 34 นาที จนมีอุณหภูมิถึง 250 องศาเซลเซียส
7. เมื่ออุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แล้วทำการเปลี่ยนแก๊สที่ป้อนจากแก๊สไนโตรเจน เป็น 5 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สไฮโดรเจน เพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
8. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วน $H_2 : CO$ เป็น 1:1 ซึ่งมีอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเริ่มสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ควบคุมความดันด้วย Back pressure ที่ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
9. เก็บตัวอย่างแก๊สไปตรวจสอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีทุกๆ 1 ชั่วโมง
10. ทำข้อ 3-11 ซ้ำ โดยเปลี่ยนอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมา อะลูมินา เป็น 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 ตามลำดับ



รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

3.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐาน

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Advance อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้ Cu K α (ความยาวคลื่น 1.54 Å) เป็น X-ray source ศึกษา intensity ที่ 2 θ ในช่วง 5 – 80° (step เป็น 0.2° และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step)

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (3.1)

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

เมื่อ

K	คือ Unit cell geometry dependent constant
λ	คือ ความยาวคลื่นของ X-ray
$\beta_{1/2}$	คือ ค่าความสูงกึ่งกลางของพีค (Full Width of Half Maximum, FWHM)
θ_B	คือ Bragg angle

3.5.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

BET เป็นวิธีศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน หรือ N₂ Adsorption โดยใช้ Quanta chrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การคำนวณด้วยวิธี BET (BET calculation method)

3.5.3 การวิเคราะห์การคายซับ

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับสามารถทำได้โดยขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตามต้องการ) เพื่อทำความสะอาดพื้นที่ผิว ในขั้นตอนนี้ อาจใช้แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศ (หรือออกซิเจน) หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจน เป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตรต่อนาที) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) จากนั้นจะผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวถูกดูดซับไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ปกติทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อกำจัดตัวถูกดูดซับในส่วนที่มากเกินพอ ให้คงเหลือ เฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 องศาเซลเซียสต่อนาที) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำ ความร้อน หรือตัวตรวจวัดชนิด แมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวถูกดูดซับ

3.5.4 การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม

เทคนิคสำหรับการแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม โดยสารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่ sample injection port สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ และถูกตรวจวัดด้วย Detector สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จาก Detector จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของ chromatogram ซึ่งตรวจวัดโดย FID (Flame Ionization Detector) และ TCD (Thermal Conductivity Detector)

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปราย

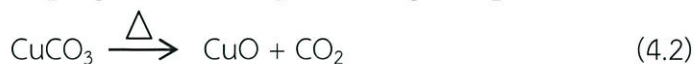
โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) / แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเน้นไปที่อัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินาในอัตราส่วน 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ / แกมมาอะลูมินา รวมถึงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัญฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Brunauer Emmitt Teller :BET) และวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of ammonia : NH₃-TPD) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสมด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC) โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิจัยนี้ แบ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ส่วน คือ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอล (Methanol formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเมทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วนมาผสมกันด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ได้เป็น bifunctional catalyst เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) โดยอาศัยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) และสารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์ (Cu : Zn) เป็น 1:1 และใช้สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (Na₂CO₃) เป็น precipitation agent ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนร่วมจะควบคุมอุณหภูมิที่ประมาณ 70 °C และ ควบคุมให้ค่า pH ไว้ที่ 7 หลังจากล้างตะกอนและทำการอบแล้ว จะได้สารเป็นผงละเอียดสีฟ้า ดังรูป 4.1ก จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 °C ได้เป็นผงละเอียดสีดำของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ดังรูป 4.1ข โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการ 4.1 – 4.4



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ก่อนเผา (ก) และหลังเผาที่ 350 องศาเซลเซียส (ข)

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)

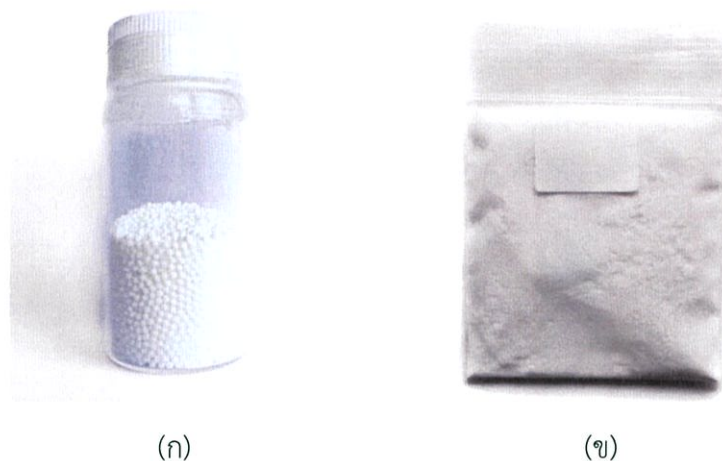
Sample	Theoretical weight (g)	Actual weight (g)	%Yield
CuZnO	20.00	19.86	99.40

จากตารางที่ 4.1 พบว่าร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) มีประมาณ 99.40 ส่วนน้ำหนัที่หายไปอีกร้อยละ 0.60 อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้จริงน้อยกว่าร้อยละผลผลิตที่ได้ตามทฤษฎี โดยในขั้นตอนการกรองและล้างตะกอนนั้นต้องใช้น้ำร้อนในการล้างตะกอนและล้างประมาณ 10 ครั้ง เพื่อกำจัดโซเดียมไอออน เนื่องจากโซเดียมไอออนมีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้เองที่ทำให้มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไป

4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน (Dehydration Methanol) ในการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นดีเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาที่มีอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินาแตกต่างกัน

แกมมาอะลูมินาที่นำมาใช้เป็นแบบเกรดการคั่ว มีลักษณะเป็นสีขาวเม็ดกลมขนาดเล็ก แสดงดังรูป 4.2ก ดังนั้นก่อนนำแกมมาอะลูมินามาใช้ ต้องนำมาบดให้เป็นผงละเอียดก่อน จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆที่อาจติดมาออกให้หมด แกมมาอะลูมินาหลังจากผ่านการบดและเผา มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ดังแสดงในรูป 4.2ข ซึ่งจากหนังสือเรื่อง เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst technology) [นพิตา ทิณชี่ระนันท์และคณะ, 2544] ได้กล่าวไว้ว่าถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่ำกว่า 300 °C จะเป็นในรูปของ boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) เผาที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 500 °C จะเป็นในรูปของเฟส $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 850 °C จะเป็นในรูปของเฟส $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1050 °C จะเป็นในรูปของเฟส $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1200 °C จะเป็นในรูปของเฟส $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ และเผาอุณหภูมิมากกว่า 1200 °C จะเป็นในรูปของเฟส $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



รูปที่ 4.2 แกมมาอะลูมินาแบบเกรดการคั่ว (ก) และแกมมาอะลูมินาหลังจากผ่านการบดและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ข)

ตารางที่ 4.2 แสดงอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ / แกมมาอะลูมินา

Notation ^a	Sample weight (g)					
	CuZnO (CZ)		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Total	
	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual
CZA (1:1)	2.7500	2.7533	2.7500	2.7528	5.5000	5.5061
CZA (2:1)	3.6700	3.6738	1.8300	1.8329	5.5000	5.5067
CZA (3:1)	4.1250	4.1261	1.3750	1.3771	5.5000	5.5032
CZA (4:1)	4.5500	4.5510	0.9500	0.9510	5.5000	5.5020

^a ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZA (X) โดย C, Z และ A แทนด้วย CuO, ZnO, และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่ง X แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง CuZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) และแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) ไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ โดยผลจากการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

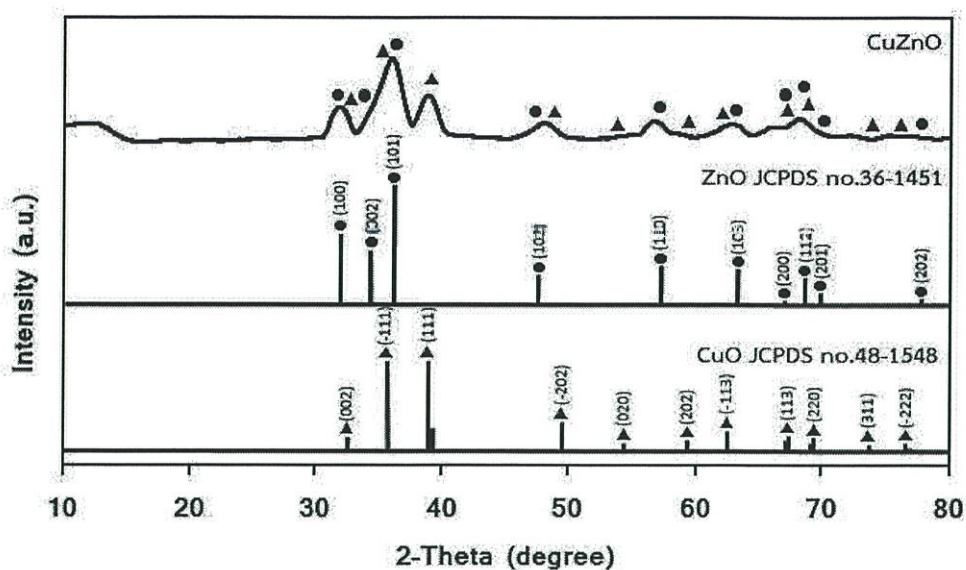
ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) และแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) จะนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วย 3 เทคนิค ได้แก่ ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ตรวจสอบพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer Emmitt Teller : BET) และวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of ammonia : NH₃-TPD)

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือความเป็นผลึกของสาร ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังช่วยยืนยันโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.54° และ 38.90° แสดงถึงระนาบ (-111) และ (111) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Tenorite (CuO, JCPDS no. 48-1548, $a = 4.688 \text{ \AA}$, $b = 3.422 \text{ \AA}$, $c = 5.131 \text{ \AA}$) และพีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.77° , 34.42° และ 36.25° แสดงถึงระนาบ (100), (002) และ (101) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Zincite (ZnO, JCPDS no. 36-1451, $a = 3.2490 \text{ \AA}$, $b = 3.2490 \text{ \AA}$, $c = 5.2060 \text{ \AA}$) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกับคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้ พบว่าขนาดผลึกของ CuO (111) ($2\theta = 38.85^\circ$) ประมาณ 13.90 นาโนเมตร และ ZnO (101) ($2\theta = 36.10^\circ$) ประมาณ 9.60 นาโนเมตร ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer

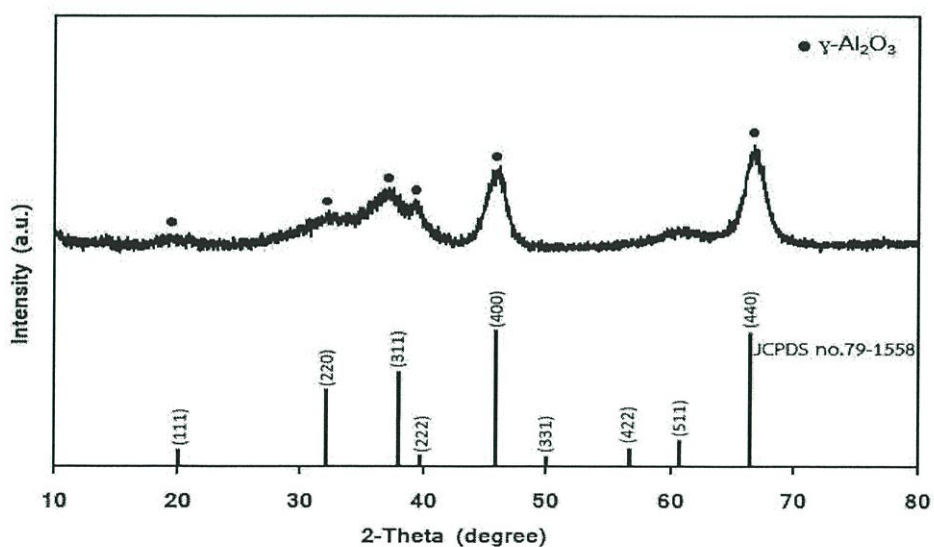
$$D = K\lambda/\beta\cos$$

โดยที่	K	คือค่าคงที่ Scherrer
	λ	คือความยาวคลื่นของ X-ray
	β	คือความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (Full width half maximum, FWHM)
	D	คือขนาดผลึกที่ต้องการหา



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.48-1548) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no. 36-1451)

ผลวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าพีคของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ชั้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.97° , 37.68° , 45.85° และ 66.85° แสดงถึงระนาบ (220), (311), (400) และ (440) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Aluminum Oxide ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS no.79-1558, $a=7.911 \text{ \AA}$, $b=7.911 \text{ \AA}$, $c=7.911 \text{ \AA}$) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เกรดการค้ามีสมบัติคล้ายแกมมาอะลูมินามาตรฐาน



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS no.79-1558)

4.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET (Brunauer Emmitt Teller)

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET โดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน หรือ N_2 adsorption ซึ่งพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นปัจจัยสำคัญมาก ส่งผลต่อความว่องไวและความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด หากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก จากตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 50.87 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.3597 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 28.29 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3) แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าพีคของแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.97° , 37.68° , 45.85° และ 66.85° แสดงถึงระนาบ (220), (311), (400) และ (440) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Aluminum Oxide (γ - Al_2O_3 , JCPDS no.79-1558 ; $a=7.911 \text{ \AA}$, $b=7.911 \text{ \AA}$, $c=7.911 \text{ \AA}$) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 เกิดการค้ำมีสมบัติคล้ายแกมมาอะลูมินามาตรฐาน

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์(CuZnO)และแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3)

Sample	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (nm)
CuZnO	50.87	0.3597	28.29
γ - Al_2O_3	194.34	0.8100	17.51

4.2.3 การวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature - programmed desorption of Ammonia : NH_3 -TPD)

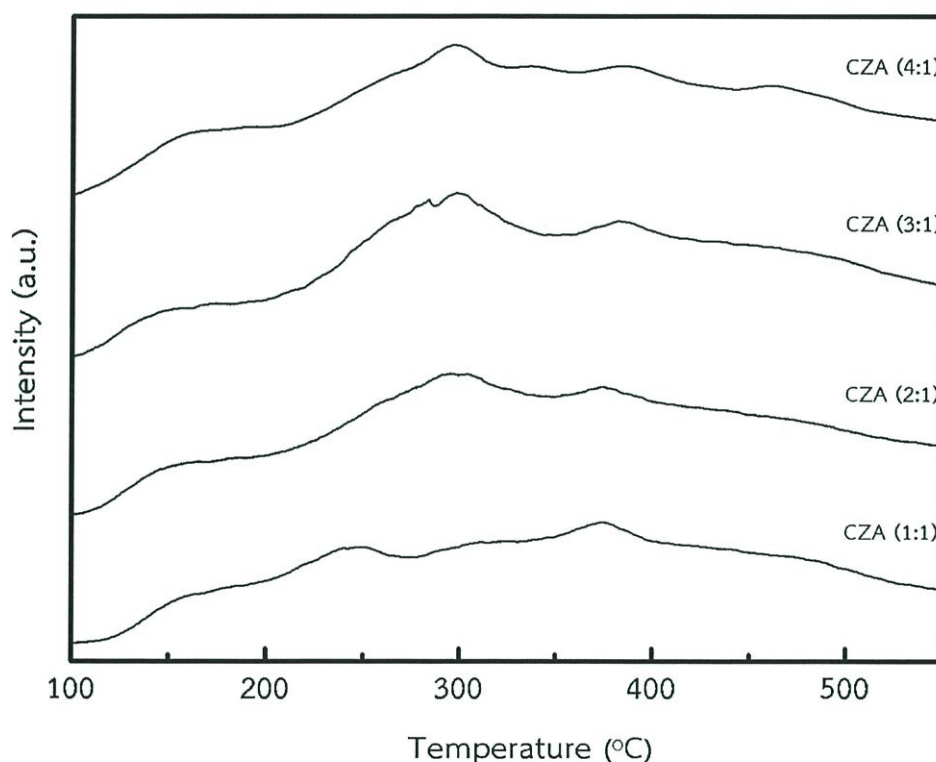
การวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of ammonia : NH_3 -TPD) สามารถอธิบายลักษณะความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว ยังเป็นปัจจัยที่สำคัญสามารถบอกความมีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งผลการตรวจสอบแสดงดังตารางที่ 4.3 โดยปริมาณกรดมีความสำคัญอย่างมากต่อปฏิกิริยา Methanol dehydration

ตารางที่ 4.4 โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย

Notation ^a	Weight ratio of CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃	Acid sites (mmolNH ₃ /g) ^b			
		Peak T ₁ (100-200 °C)	Peak T ₂ (200-350 °C)	Peak T ₃ (350-550 °C)	Peak T ₄ (T ₁ T ₂ T ₃)
CZA (1:1)	1.00	0.043	0.119	0.191	0.353
CZA (2:1)	2.00	0.058	0.251	0.125	0.434
CZA (3:1)	3.00	0.076	0.276	0.176	0.528
CZA (4:1)	4.00	0.062	0.195	0.154	0.411

^a ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZA (X) โดย C , Z และ A แทนด้วย CuO, ZnO, และ γ -Al₂O₃ ซึ่ง X แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง CuZnO/ γ -Al₂O₃

^b Acid sites คำนวณจากพื้นที่พีคการคายของ NH₃ ในแต่ละช่วง โดยแบ่งเป็นช่วงอุณหภูมิ 100-200 °C (T₁) , 200-350°C (T₂) และ 350-550 °C (T₃)



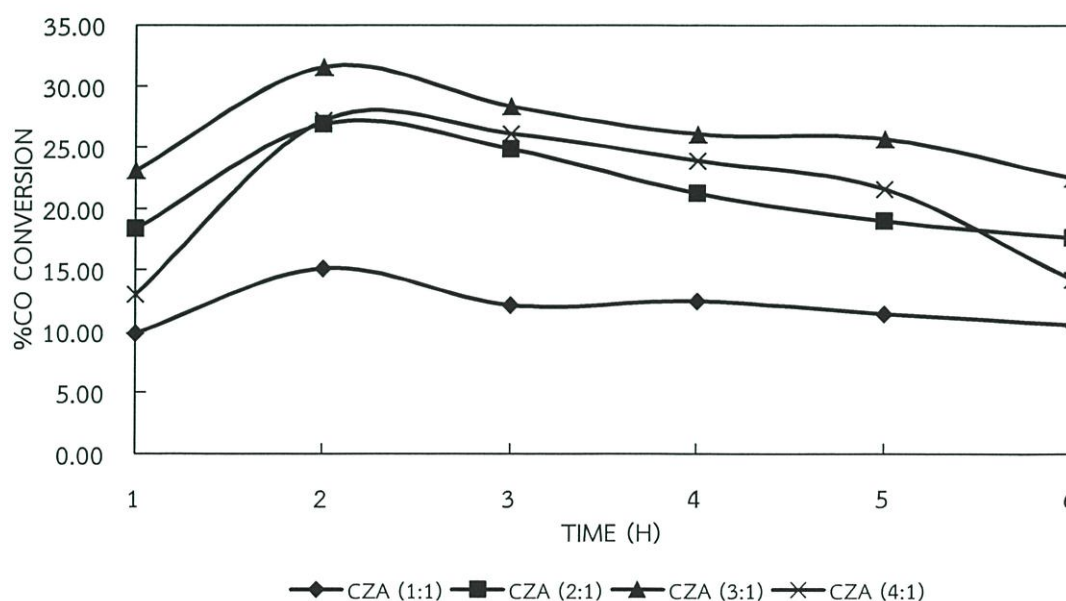
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงการคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/แกมมาอะลูมินาในอัตราส่วน 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1

The desorption patterns of NH₃ แสดงดังรูปที่ 4.5 จะเห็นถึงความแตกต่างของพีคเป็น 3 พีค โดย T₁ พีคอยู่ในช่วง 100-200 °C, T₂ พีคอยู่ในช่วง 200-350 °C และ T₃ พีคอยู่ในช่วง 350-450°C โดย T₁ กับ T₂ เป็นพีคช่วงของ weak acid sites, intermediate acid sites จาก γ -Al₂O₃ ตามลำดับ และ T₃ เป็นพีคช่วงของ Strong acid sites ซึ่งมีผลมาจาก CuO ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของ γ -Al₂O₃ โดยปริมาณของ weak acid sites ของพีค T₁ และ intermediate acid

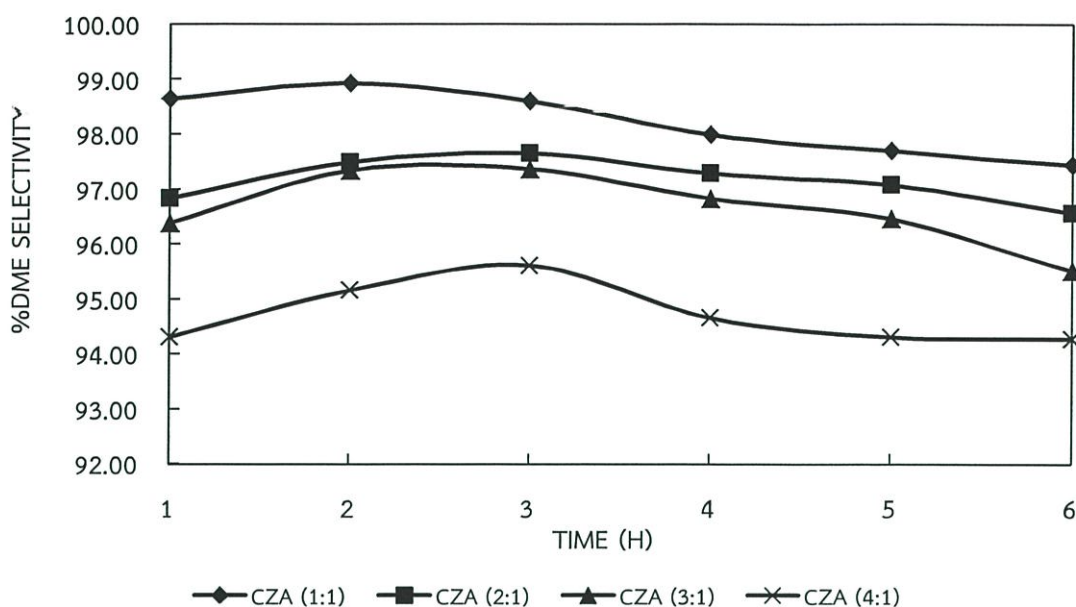
sites ของพีค T_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ $\text{CuZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อัตราส่วน $\text{CuZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3:1 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.076, 0.276 mmolNH_3/g ตามลำดับ จากนั้นปริมาณของ weak acid sites และ intermediate acid sites มีค่าลดลง ที่อัตราส่วนของ $\text{CuZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 4:1 และผลรวมของ acidic sites ($T_1+T_2+T_3$) สำหรับปฏิกิริยา Methanol dehydration to DME มีค่าสูงสุดที่อัตราส่วน $\text{CuZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3:1 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.528 mmolNH_3/g โดยมีผลมาจากการกระจายตัวที่ดี มีปริมาณที่เหมาะสม จึงช่วยส่งเสริมปริมาณกรดที่สูงขึ้น การบดบังรูของพื้นผิว $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีน้อย และผลึกของ CuZnO มีขนาดเล็ก

4.3 การศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 10.00 มิลลิเมตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.25 กรัม ขั้นตอนการทดลองจะปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาให้สะอาดด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วย 5% H_2 ใน N_2 ที่ 250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนแก๊สสังเคราะห์ $\text{CO} : \text{H}_2$ เท่ากับ 1:1 โดยโมล อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 250 °C ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 6 ชั่วโมง อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกเก็บทุกๆ 1 ชั่วโมง การวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม เป็นการวิเคราะห์ผลผลิตและความจำเพาะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 จะได้ไดเมทิลอีเทอร์และผลผลิตอื่นๆออกมาในรูปของแก๊ส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย Offline-gas chromatograph รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ VARIAN โดยใช้คอลัมน์ CP-Molsieve 5A ต่อกับ Thermal conductivity detector (TCD) เพื่อวิเคราะห์ N_2 , H_2 , CO , CO_2 และคอลัมน์ HP-PLOT/Q ต่อกับ Flame-ionized detector (FID) เพื่อวิเคราะห์ Methanol, Dimethyl ether และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้ จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1

ตารางที่ 4.5 ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ / แกมมาอะลูมินา

Notation ^a	CO conversion (mol%)	Selectivities (mol%)			Yield of DME
		Methanol	DME	By product	
CZA (1:1)	11.94	0.82	98.22	0.97	11.72
CZA (2:1)	21.37	1.96	97.15	0.89	20.76
CZA (3:1)	26.25	2.46	96.65	0.89	25.37
CZA (4:1)	21.04	2.76	94.72	2.52	19.93

^a ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZA (X) โดย C, Z และ A แทนด้วย CuO, ZnO, และ γ -Al₂O₃ ซึ่ง X แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง CuZnO/ γ -Al₂O₃

^b ปริมาณของผลิตภัณฑ์อื่นๆ โดยผลิตภัณฑ์หลักคือ i-C₄ และ C₁-C₂ ไฮโดรคาร์บอน

ผลของการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 โดยการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ที่สภาวะคงที่สรุปผลได้ดังตารางที่ 4.5 ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นกับ 2 ปัจจัยที่สำคัญ ปัจจัยแรกพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์สำหรับปฏิกิริยา CO hydrogenation โดยโลหะคอปเปอร์เป็น Active sites ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวสนับสนุน ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของผลึกคอปเปอร์และช่วยเพิ่มการทนต่อการรวมตัวกันของผลึกคอปเปอร์ และอีก

ปัจจัยคือปริมาณความเป็นกรด ซึ่งการเพิ่มปริมาณของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อปริมาณความเป็นกรด จากการทดลองพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์ CZA (1:1), CZA (2:1), CZA (3:1) และ CZA (4:1) มีค่าเท่ากับ 11.94, 21.37, 26.25 และ 21.04 mol% ตามลำดับ จากการวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า CZA (1:1), CZA (2:1), CZA (3:1) และ CZA (4:1) มีปริมาณความเป็นกรดเท่ากับ 0.353, 0.434, 0.528 และ 0.411 mmolNH₃/g ตามลำดับ โดย CZA (3:1) มีปริมาณความเป็นกรดในช่วง weak acid และ medium acid มากที่สุด ซึ่งเป็นช่วงความเป็นกรดที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เป็นผลมาจากปฏิกิริยา Methanol Dehydration มีอัตราในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยา CO hydrogenation เนื่องจากค่าการคายพลังงานของปฏิกิริยา Methanol Dehydration ที่ 25°C มีค่าเพียง -23.50 kJ/mol แต่ปฏิกิริยา CO hydrogenation มีค่า -90.80 kJ/mol เมื่อเกิดการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้อัตราในการเปลี่ยนจากแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอลเพิ่มขึ้นด้วย จึงทำให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์สูงที่สุด แต่เมื่อเพิ่ม CZA (4:1) จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์ลดลง เนื่องมาจากปริมาณที่มากเกินไปของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์จะไปดบังพื้นที่ผิวและรูพรุนของแกมมาอะลูมินา ทำให้ปริมาณความเป็นกรดลดลง และจากการทดลองพบว่า ค่าความจำเพาะต่อการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์อยู่ในช่วง 94-99 mol% มี CZA (1:1), CZA (2:1), CZA (3:1) และ CZA (4:1) มีค่าเท่ากับ 98.22, 97.15, 96.65 และ 94.72 mol% ตามลำดับ โดยมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินา ทำให้เกิดปริมาณของเมทานอลมากขึ้น ส่งผลทำให้ค่าความจำเพาะต่อการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์จึงลดลง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) / แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction : XRD) เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Brunauer Emmitt Teller : BET) และเทคนิคการวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of ammonia : NH₃-TPD) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (Gas Chromatography : GC) และหาอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสมของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อแกมมาอะลูมินาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการสังเคราะห์ CuZnO ด้วยการตกตะกอนร่วมกับ Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, และ Na₂CO₃ ทำให้ขนาดผลึกของ CuO มีขนาดเล็กถึง 13.90 nm และได้ค่าร้อยละผลผลิตสูงถึง 99.40% จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์และค่าความจำเพาะต่อการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/ γ -Al₂O₃ สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ขึ้นอยู่กับ 2 ปัจจัย คือ พื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์ และจำนวนของ Acidic sites จากการทดลองพบว่า จำนวนของ Acidic sites มีบทบาทที่สำคัญอย่างมากต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์ และช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/ γ -Al₂O₃ อัตราส่วน 3:1 โดยน้ำหนัก มีค่าผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ / แกมมาอะลูมินา เพื่อใช้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนร่วม และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทางกายภาพและทางเคมีด้วยวิธีต่าง ได้แก่ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction : XRD) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Brunauer Emmitt Teller : BET) วิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (Temperature-programmed desorption of ammonia : NH₃-TPD) และวิเคราะห์การแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม (Gas Chromatography : GC) โดยมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ / แกมมาอะลูมินาด้วยวิธีอื่นๆ เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากงานวิจัยนี้

2. ศึกษาการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ว่าสามารถส่งผลต่อการเพิ่มปริมาณของร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างไร
3. ศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส
4. ศึกษาการตรวจสอบผลผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย Online Gas Chromatography

เอกสารอ้างอิง

- การตรวจสอบความเป็นอสังฐานซิลิกาจากถ้ำกลบ. 2555. [Online]. Available: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/ichem30255cw_ch2.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. 2555. [Online]. Available: http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2555_189_60_p22-24.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET). 2550. [Online]. Available: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2550/ichem0850nt_ch2.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟส. 2558. [Online]. Available : https://app.enit.kku.ac.th/mis/administrator/doc_upload/20120221142710.pdf. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- แกมมาอะลูมินา มหาลัยเชียงใหม่. 2552. [Online]. Available: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0952as_ch2.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether). 2554. [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/v3/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf . เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- คอปเปอร์ออกไซด์ มหาลัยเชียงใหม่. 2555. [Online]. Available: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/ichem30255sl_ch2.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- เทคโนโลยีวัสดุขนาดนาโนซิงออกไซด์. 2551. [Online]. Available: <http://www.nanomaterials.co.th/index2.asp?CType=3>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดทางเลือก. 2551. [Online]. Available: <http://www.vcharkarn.com/varticle/37453>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- นพิตา หิญาชีระนันท์ และ ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย. 2544. “เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Technology)”. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- บทเริ่มต้นของการศึกษารูป3มิติของโปรตีนด้วยเทคนิค X-ray Diffraction. 2549. [Online]. Available: <http://www.bloggang.com/mainblog.php?id=timestoenjoy&month=11-02-2006&group=1&gblog=1>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558

- คันศนีย์ รักไทยเจริญ. ประโยชน์ XRD ในงานทดสอบวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์. กรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 63 ฉบับที่ 197 มกราคม 2558. [Online]. Available: http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2558_63_197_p38-40.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- ศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาลัยขอนแก่น. 2558. [Online]. Available: <http://ric.kku.ac.th/serviceinstrument.ric>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.). ไดมethylเอเทอร์เชื้อสารพัดประโยชน์. ปีที่ 14 ฉบับที่ 6 มิถุนายน 2554. [Online]. Available :http://www.tistr.or.th/tistr/code/tistrorg/news_letter/.pdf. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- อาทิตย์ อัครวสุชี. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ Characterization of Catalyst by Temperature-Programmed Technique. 2557. [Online]. Available: http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol_42_No_2_P_38-52.pdf. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- ไฮโดรจีเนชันก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม. 2558. [Online]. Available : <http://www.gits.kmutnb.ac.th/ethesis/data/4740180023.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- Description of Reactors (Petroleum Refining). 2015. [Online]. Available : <http://what-when-how.com/petroleum-refining/description-of-reactors-petroleum-refining/>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- Fatemeh Hayer, Hamidreza Bakhtiary-Davijany, Rune Myrstad, Anders Holmen, Peter Pfeifer, Hilde J. Venvik. Synthesis of dimethyl ether from syngas in a microchannel reactor—Simulation and experimental study. Chemical Engineering Journal 167 (2011) 610–615
- Gas Chromatography GC. 2558. [Online]. Available: <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatography-gc>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558
- Gholam Reza Moradi, Rohollah Ghanei, Fereydoon Yaripour. Determination of the Optimum Operating Conditions for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas. INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING Volume 5 2007 Article A14
- G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripour. “Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas”. Journal of Catalysis Communications. vol 8. 2006. pp.598-606

- Heqing Jiang, Hans Bongard, Wolfgang Schmidt, Ferdi Schüth. One-pot synthesis of mesoporous Cu-c-Al₂O₃ as bifunctional catalyst for direct dimethyl ether synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 3–8
- Mingting Xu, Jack H. Lunsford, D. Wayne Goodman, Alak Bhattacharyya. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis* 149 (1997) 289-301
- Miriam Stiefel, Ruaa Ahmad, Ulrich Arnold, Manfred Döring. “Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions”. *Journal of Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1466-1474
- Sameh M. K. Aboul-Fotouh . “Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified γ -alumina catalysts”. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. vol 42. 2014. pp.350-356
- Seyyed Yaghoob Hosseini, Mohammad Reza Khosravi Nikou. Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ -Al₂O₃ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 4421–4428
- S.H. Kim, S.C. Baek, Y.J. Lee, K.W. Jun, M.J. Kim, I.S. Yoo, Effect of γ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether, *App. Catal. A:Gen.* 309 (2006) 139-143.
- Types of gasifiers. 2015. [Online]. Available : <http://www.fao.org/docrep/t0512e/t0512e0a.htm>. เข้าถึงเมื่อ 9 ธันวาคม 2558
- T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. power source* 156 (2006) 497-511.
- T. Fujitani and J. Nakamura. The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity. *Catalysis* 56 (1998) 119–124
- X-ray Diffraction (XRD) มหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา. 2548. [Online]. Available: http://web.yru.ac.th/~dolah/notes/4034605-2-48/PTR-13/PRT_404652014-13.doc. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558

- X-ray Diffraction (XRD). 2558. [Online]. Available: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item-xrd.html>. เข้าถึงเมื่อ 11 ธันวาคม 2558.
- Yejin Jeong, Ilho kim, Ji Yeon Kang, Heondo Jeong, Jong Ki Park. Alcohol- assisted low temperature methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO catalysts: Effect of pH value in the co-precipitation step. *Journal of Molecular Catalysis* 400 (2015) 132-138
- Yotaro Ohno, 2014. Recent situation and Future development of DME Direct Synthesis Technology, Japan, NKK Corporation.
- Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. Rahimpour, Dimethyl ether. A review of technologies and production challenges, *Chem. Eng. Process.* 82 (2014) 150-172

ภาคผนวก

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

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol คิดเป็น 297.48 g

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1242 mol คิดเป็น $\frac{0.1242 \times 297.48}{1} = 36.9470$ g

การคำนวณน้ำหนัก Na_2CO_3 ที่ต้องชั่ง

Na_2CO_3 1 mol คิดเป็น 105.99 g

Na_2CO_3 0.1242 mol คิดเป็น $\frac{0.1242 \times 105.99}{1} = 13.1640$ g

เนื่องจากต้องใช้ 2 mol Na_2CO_3 จะได้ $(2 \times 13.1640 \text{ g}) = 26.3280 \text{ g}$

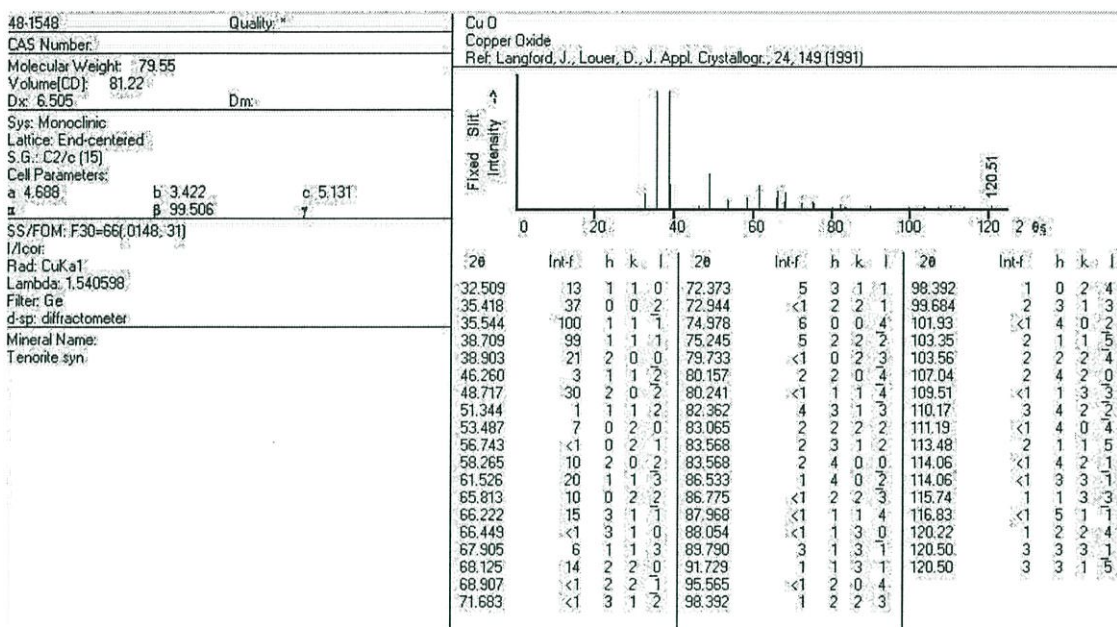
จากการสังเคราะห์ได้น้ำหนักของ CuO/ZnO เท่ากับ 19.88 กรัม (น้ำหนักทางทฤษฎี เท่ากับ 20.00 กรัม)

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิต} &= \frac{\text{น้ำหนักสารที่เตรียมได้จากการทดลอง}}{\text{น้ำหนักสารที่คำนวณจากทฤษฎี}} \times 100 \\ &= \frac{19.88}{20.00} \times 100 \\ &= 99.40 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

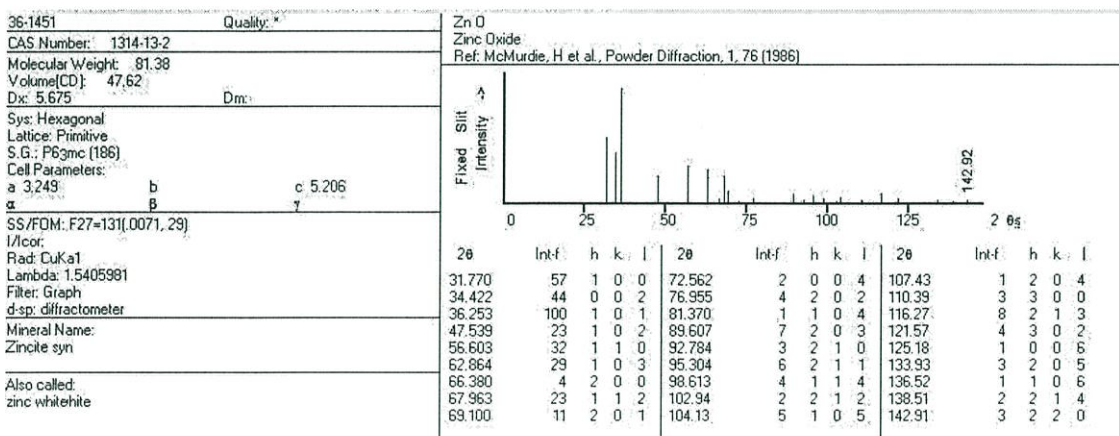
ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลอง

ตาราง ข.1 XRD pattern มาตรฐานของ CuO



ตาราง ข.2 XRD pattern มาตรฐานของ ZnO

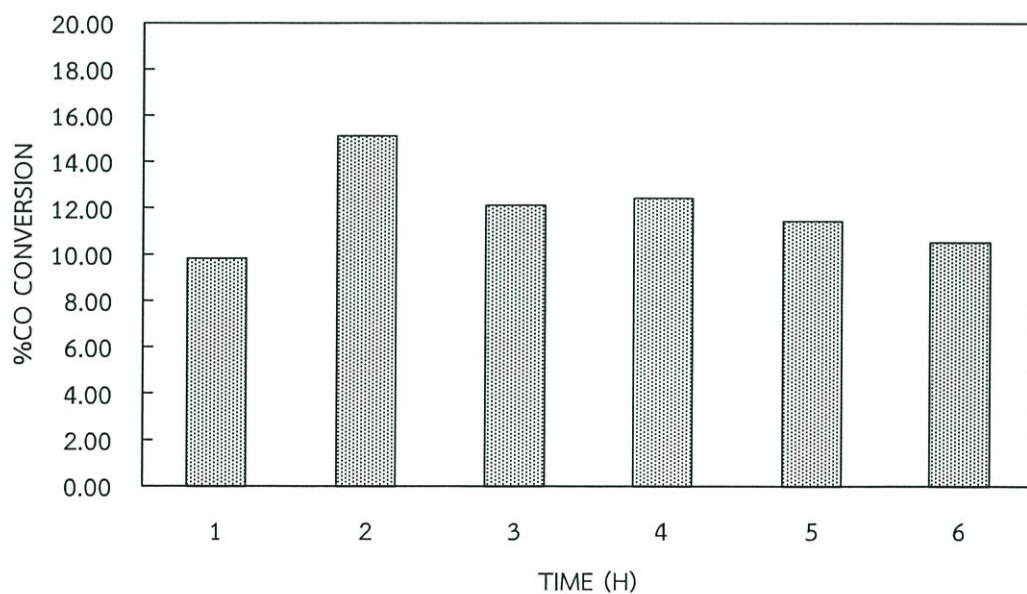


ภาคผนวก ค

ผลการทดลอง

ตารางที่ ค.1 %CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 1:1

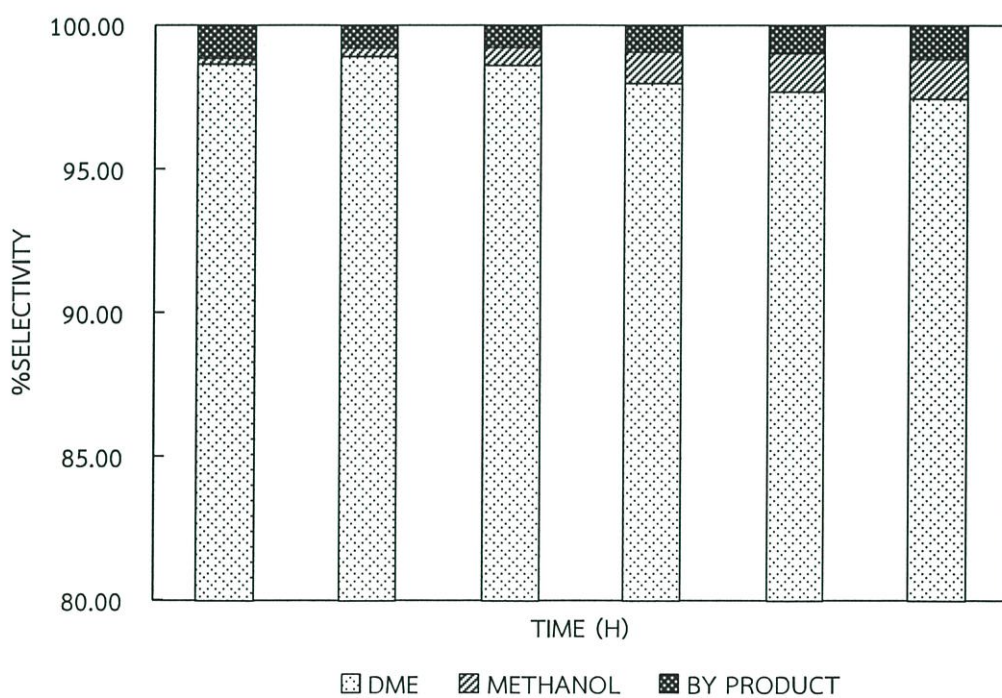
Time (h)	%CO Conversion
1	9.86
2	15.15
3	12.14
4	12.47
5	11.45
6	10.55



รูปที่ ค.1 %CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.33 ml/min

ตารางที่ ค.2 %Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 1:1

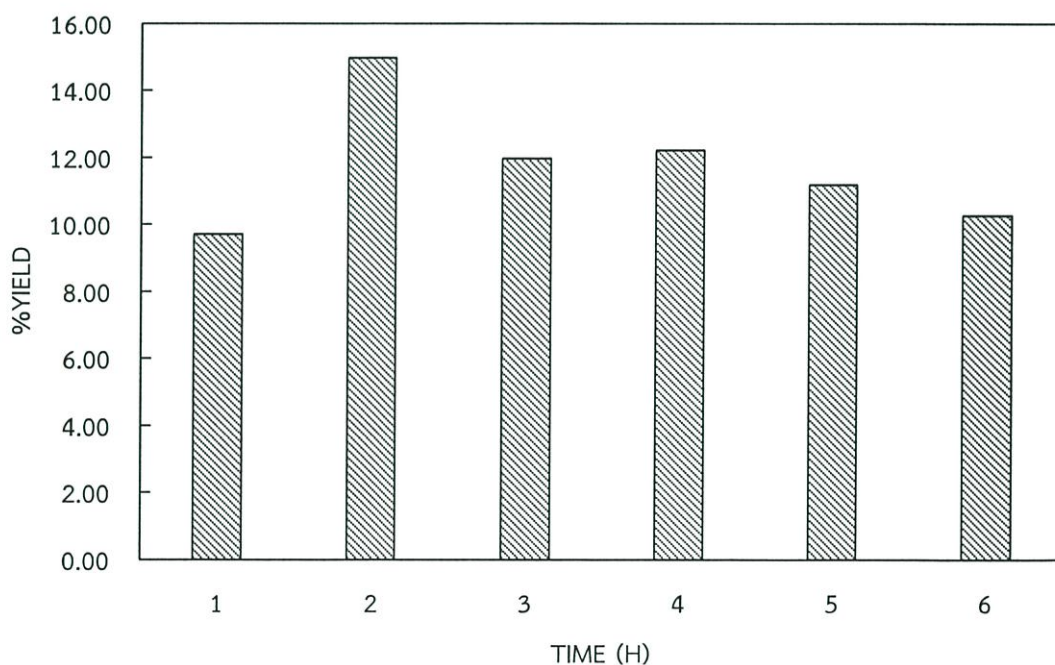
%Selectivity			
Time (h)	DME	MEOH	HC
1	98.65	0.20	1.15
2	98.93	0.27	0.80
3	98.60	0.62	0.78
4	97.99	1.08	0.93
5	97.70	1.34	0.96
6	97.44	1.38	1.18



รูปที่ ค.2 %Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.33 ml/min

ตารางที่ ค.3 %Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 1:1

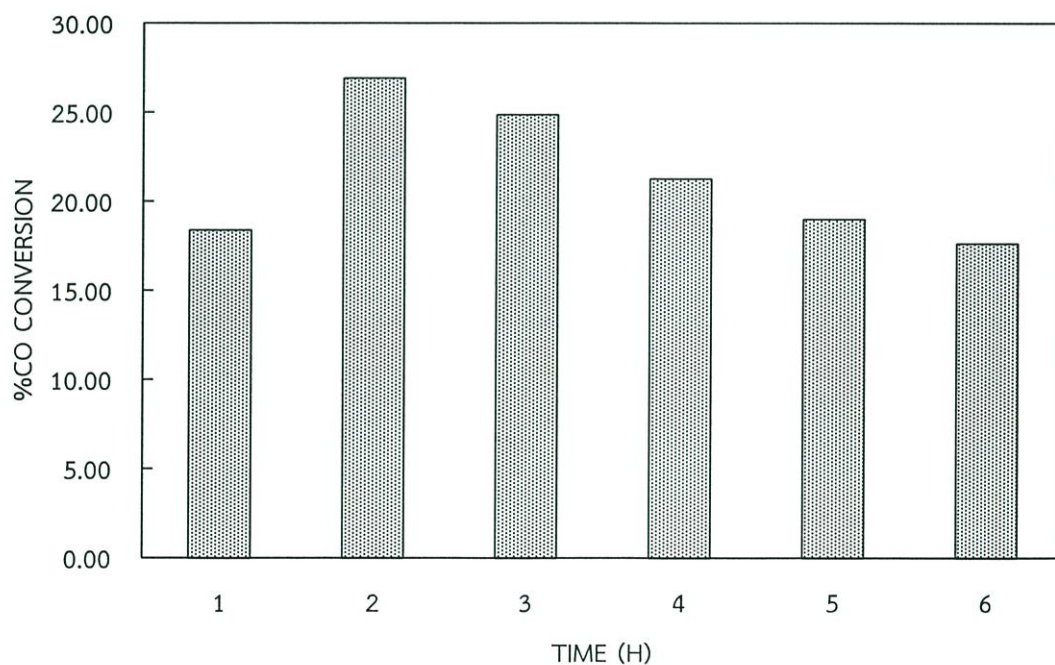
Time (h)	%Yield
1	9.73
2	14.99
3	11.97
4	12.22
5	11.19
6	10.28



รูปที่ ค.3 %Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 20.33 ml/min

ตารางที่ ค.4 %CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 2:1

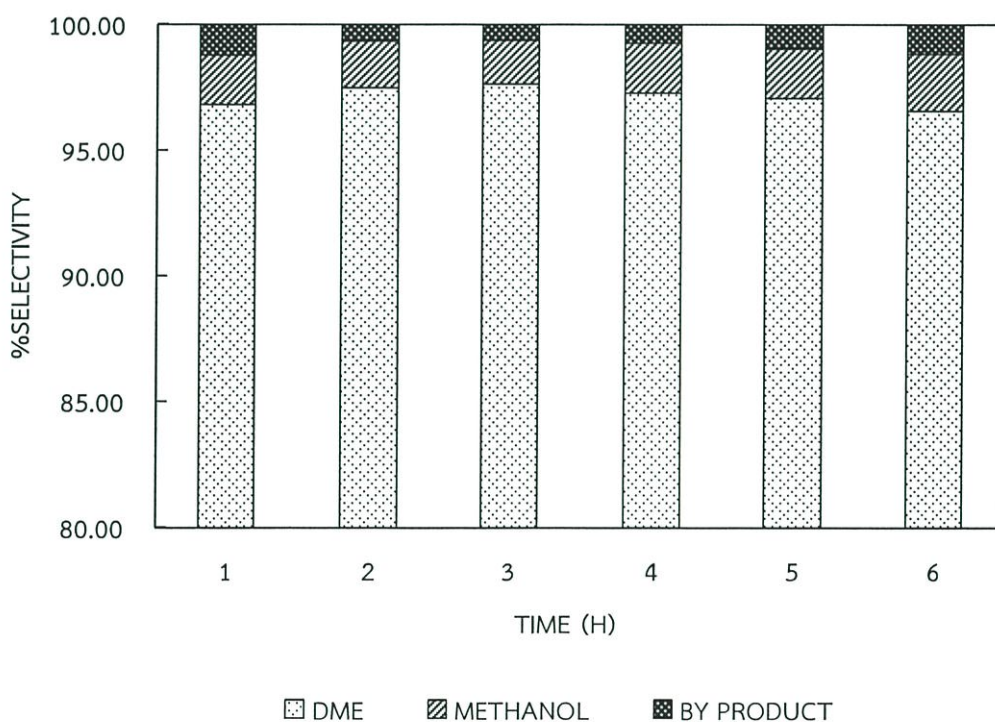
Time (h)	%CO Conversion
1	18.41
2	26.94
3	24.89
4	21.28
5	19.02
6	17.67



รูปที่ ค.4 %CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 2:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2527 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 18.57 ml/min

ตารางที่ ค.5 %Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 2:1

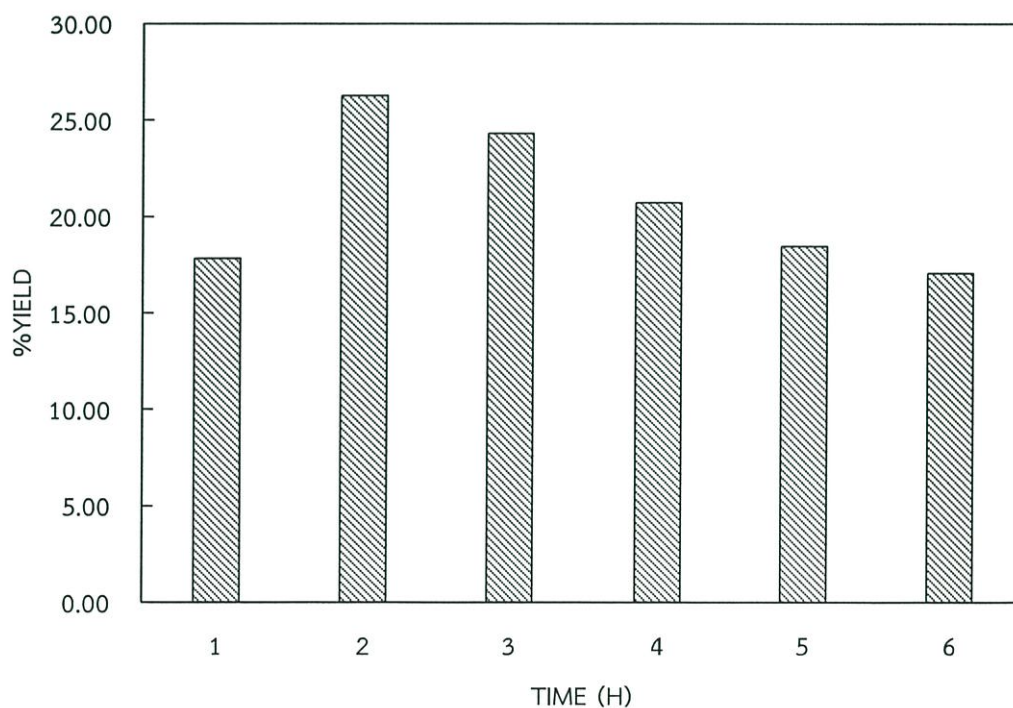
%Selectivity			
Time (h)	DME	MEOH	HC
1	96.83	1.97	1.20
2	97.50	1.86	0.64
3	97.65	1.74	0.61
4	97.29	1.99	0.72
5	97.08	1.96	0.96
6	96.57	2.26	1.17



รูปที่ ค.5 %Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 2:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2527 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 18.57 ml/min

ตารางที่ ค.6 %Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 2:1

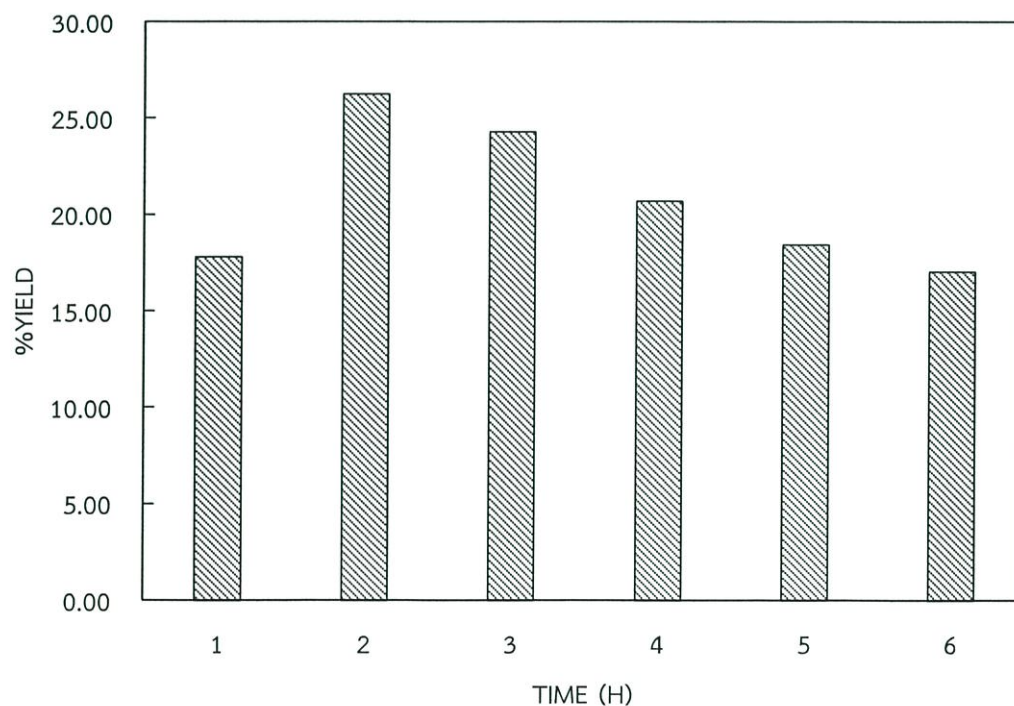
Time (h)	%Yield
1	17.83
2	26.27
3	24.31
4	20.70
5	18.46
6	17.06



รูปที่ ค.6 %Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 2:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2527 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 18.57 ml/min

ตารางที่ ค.7 %CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 3:1

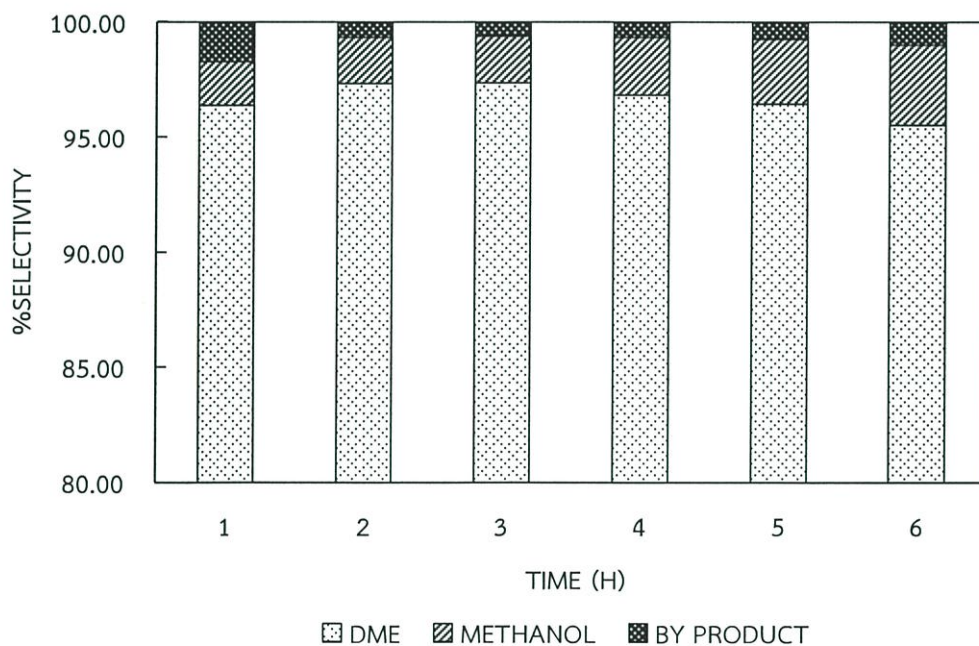
Time (h)	%CO Conversion
1	23.15
2	31.60
3	28.38
4	26.12
5	25.72
6	22.54



รูปที่ ค.7 %CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 3:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2530 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 16.11 ml/min

ตารางที่ ค.8 %Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 3:1

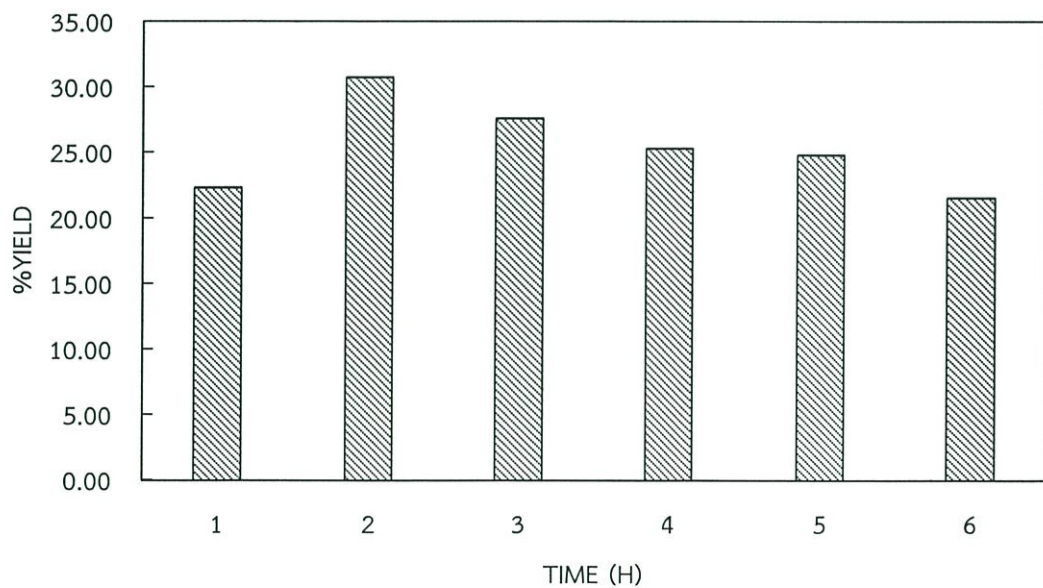
%Selectivity			
Time (h)	DME	MEOH	HC
1	96.39	1.91	1.70
2	97.34	2.01	0.65
3	97.36	2.04	0.60
4	96.83	2.52	0.65
5	96.46	2.81	0.73
6	95.52	3.49	0.99



รูปที่ ค.8 %Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 3:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2530 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 16.11 ml/min

ตารางที่ ค.9 %Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 3:1

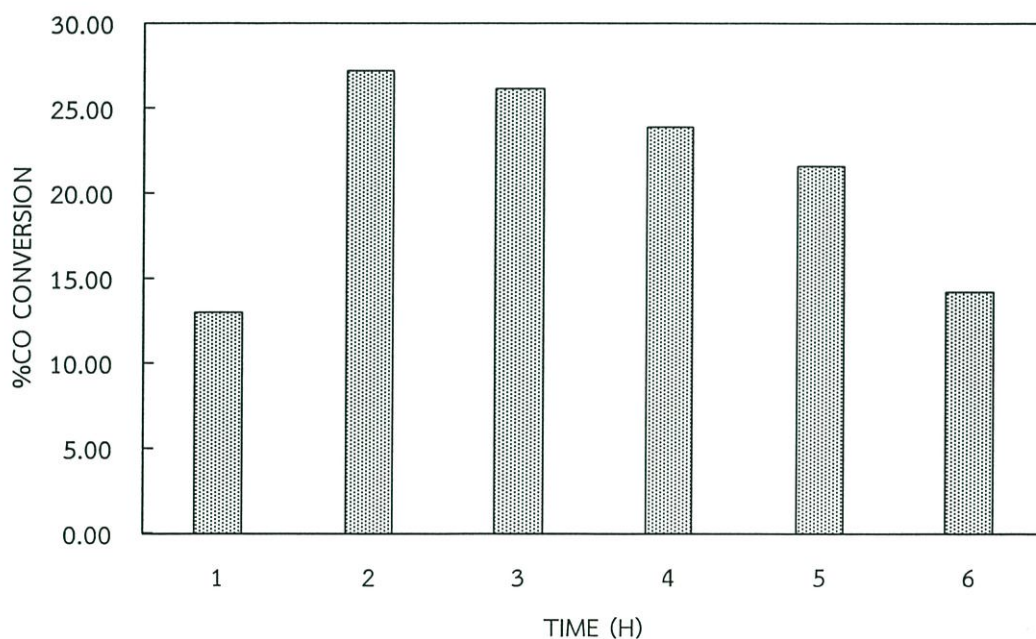
Time (h)	%Yield
1	22.31
2	30.76
3	27.63
4	25.29
5	24.81
6	21.53



รูปที่ ค.9 %Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 3:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2530 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 16.11 ml/min

ตารางที่ ค.10 %CO Conversion ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 4:1

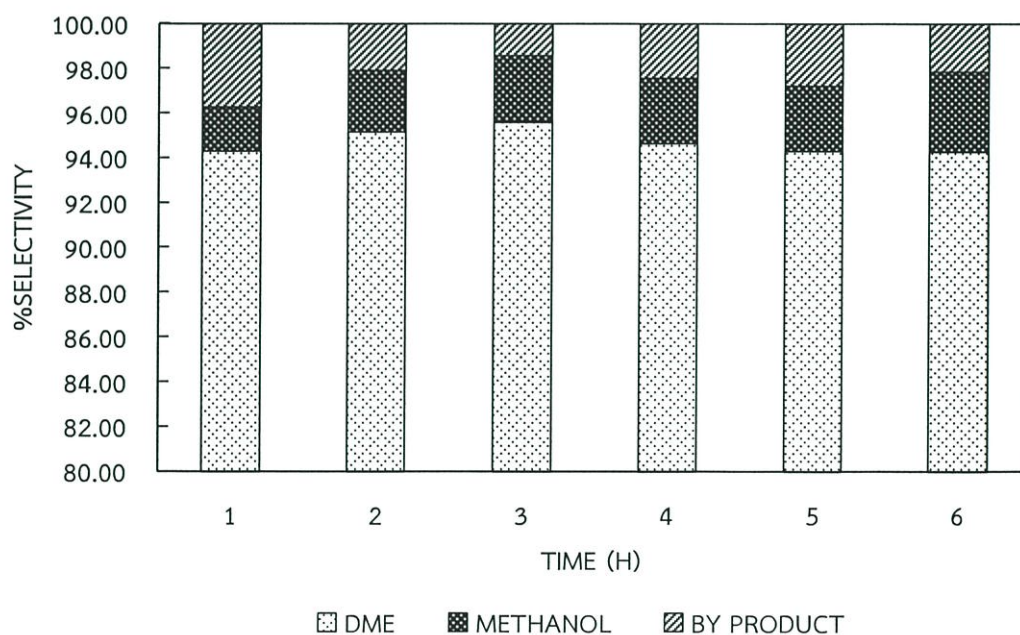
Time (h)	%CO Conversion
1	13.04
2	27.23
3	26.17
4	23.93
5	21.64
6	14.24



รูปที่ ค.10 %CO Conversion อัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 4:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2500 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 17.56 ml/min

ตารางที่ ค.11 %Selectivity ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 4:1

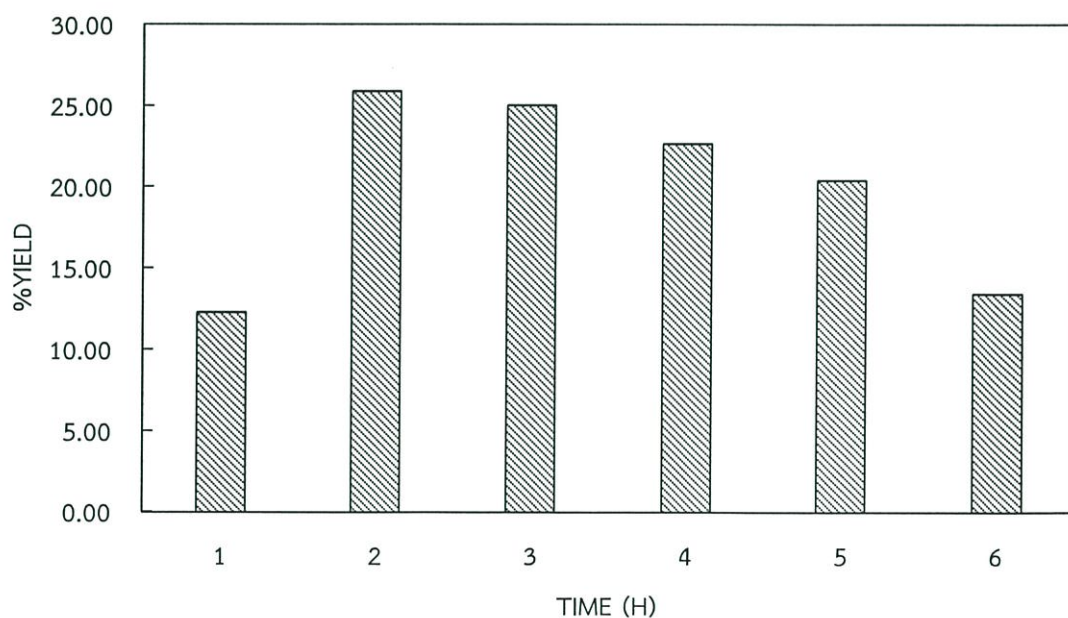
%Selectivity			
Time (h)	DME	MEOH	HC
1	94.31	1.97	3.72
2	95.16	2.76	2.08
3	95.61	2.98	1.41
4	94.66	2.92	2.42
5	94.31	2.93	2.76
6	94.28	3.59	2.13



รูปที่ ค.11 %Selectivity อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 4:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2500 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 17.56 ml/min

ตารางที่ ค.12 %Yield ของอัตราส่วน CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 4:1

Time (h)	%Yield
1	12.30
2	25.91
3	25.02
4	22.65
5	20.41
6	13.43



รูปที่ ค.12 %Yield อัตราส่วนของ CuZnO/ γ -Al₂O₃ เป็น 4:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2500 กรัม และมีอัตราการไหลเท่ากับ 17.56 ml/min

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

1. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{CO\text{moles}(\text{initial amount}) - CO\text{moles}(\text{final amount})}{CO\text{moles}(\text{initial amount})} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
CuZnO/ γ -Al₂O₃ ในอัตราส่วน 1:1

▪ คัดที่ชั่วโมงที่ 1

จากสูตร $PV = nRt$,

$$n = \frac{PV}{RT}$$

ขาเข้า ; P = 1.00658 atm V_{in} = 20.33 ml/min
 R = 0.08206 Latm/Kmol T = 301 K

$$n(\text{syngas}) = \frac{(1.00658\text{atm}) \left(\frac{20.33 \text{ ml}}{\text{min}}\right)}{\left(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{Kmol}}\right) (301 \text{ K})} = 0.00082849 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

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

$$= 11.18 \times 0.00082849 \text{ mol/min}$$

$$n(\text{in}) = 0.009258545 \text{ mol/min}$$

ขาออก ; P = 1.00658 atm V_{in} = 20.33 ml/min
 R = 0.08206 Latm/Kmol T = 301 K

$$n(\text{syngas}) = \frac{(1.00658\text{atm}) \left(\frac{20.33 \text{ ml}}{\text{min}}\right)}{\left(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{Kmol}}\right) (301 \text{ K})} = 0.00082849 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

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

$$= 10.07 \times 0.00082849 \text{ mol/min}$$

$$n(\text{out}) = 0.00834591 \text{ mol/min}$$

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

$$= \frac{0.009258545 - 0.00834591}{0.009258545} \times 100$$

$$\% \text{CO Conversion} = 9.86\%$$

Hour	n (in)	n (out)	%Co Conversion
1	0.009258545	0.00834591	9.86
2	0.009258545	0.00785628	15.15
3	0.009258545	0.00813421	12.14
4	0.009258545	0.00810403	12.47
5	0.009258545	0.00819806	11.45
6	0.009258545	0.00828219	10.55
		Average	11.94

2. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/ γ -Al₂O₃ ในอัตราส่วน 1:1

▪ คิดที่ชั่วโมงที่ 1

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

และ

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

โดย

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

$$2\text{DME} = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{3781682}{3831493} \right] \right] \times 2$$

$$2\text{DME} = 0.00163544 \text{ mol/min}$$

C_1 คำนวณได้จาก

$$C_1 = \left[n(\text{in}) \times \frac{\frac{\text{Area peak}}{\text{Standard peak (STD)}}}{C_1+C_2+C_3+C_4+C_5+C_6} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{8946+15406}{3831493} \right] \right] \times 1$$

$$= 0.00000526 \text{ mol/min}$$

$$C_2 = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{5037}{3831493} \right] \right] \times 2$$

$$= 0.00000218 \text{ mol/min}$$

$$C_3 = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{0}{3831493} \right] \right] \times 3$$

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

$$C_4 = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{5294}{3831493} \right] \right] \times 4$$

$$= 0.00000458 \text{ mol/min}$$

$$C_5 = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{8165}{3831493} \right] \right] \times 5$$

$$= 0.00000882 \text{ mol/min}$$

$$C_6 = \left[[0.00082849] \times \left[\frac{1244}{3831493} \right] \right] \times 6$$

$$= 0.00000161 \text{ mol/min}$$

จากสูตร $\%Selectivity = \frac{2DME}{C_1+C_2+C_3+C_4+C_5+C_6} \times 100$

$$= \frac{0.00163544 \text{ mol/min}}{(5.26 + 2.18 + 0 + 4.58 + 8.82 + 1.61 + 1635.44) \times 10^{-6} \text{ mol/min}} \times 100$$

$$= 98.65 \%$$

ชั่วโมงที่	Area peak ($\times 10^{-6}$)							%Selectivity
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	DME	
1	5.26	2.18	0.00	4.58	8.82	1.61	1635.44	98.65
2	0.00	2.40	0.00	5.18	3.61	2.03	1632.50	98.93
3	0.00	2.83	0.00	6.04	2.36	1.57	1621.41	98.60
4	0.00	3.58	0.00	7.74	2.33	1.55	1604.52	97.99
5	0.00	3.89	0.00	8.46	1.82	1.50	1595.21	97.70
6	0.00	4.78	0.00	10.36	2.21	1.27	1590.61	97.44
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง							98.22