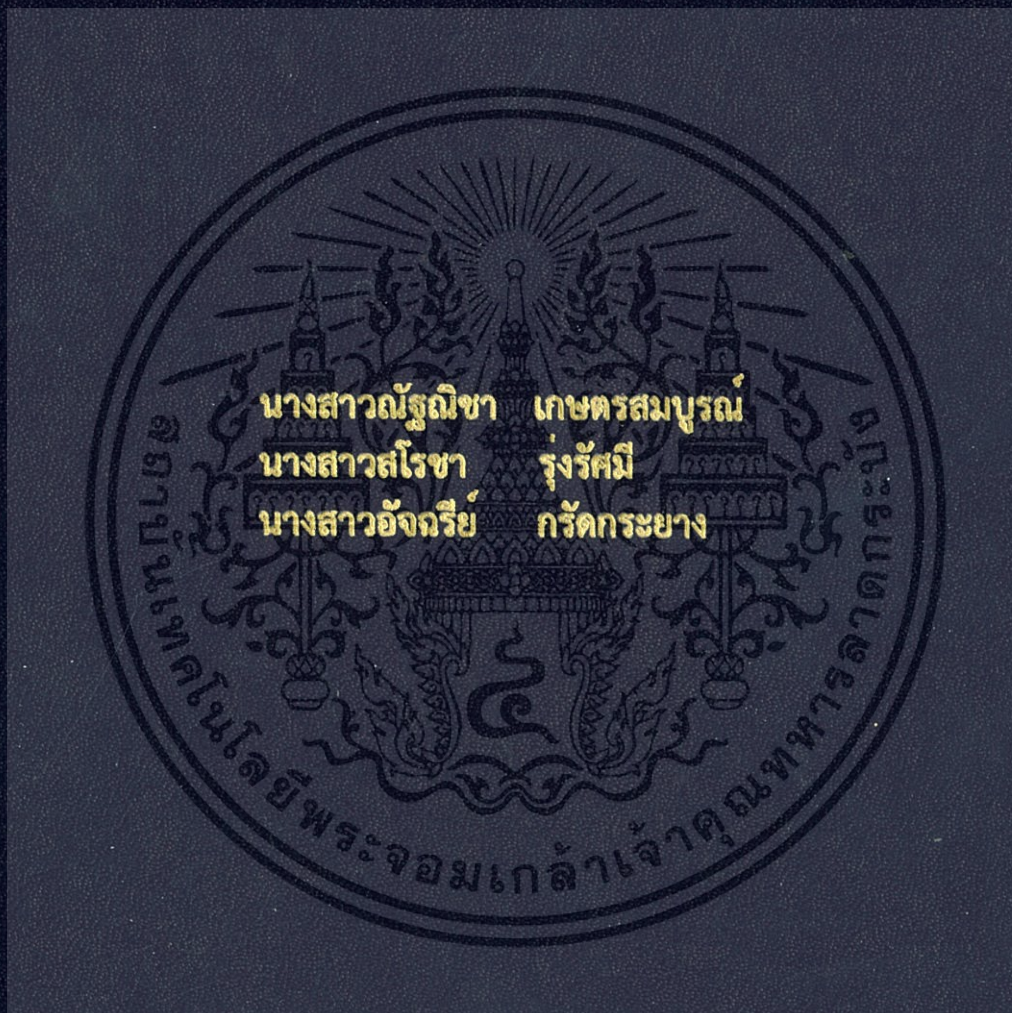


ผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็มไฟว์ด้วย
ไดอะตอมไมต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

EFFECT OF DIATOMITE MODIFIED HZSM-5
ON SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER



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

ผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็มไฟว์ด้วย
ไดอะตอมไมต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

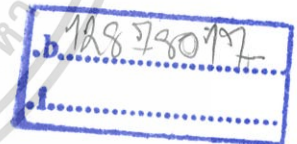
EFFECT OF DIATOMITE MODIFIED HZSM-5
ON SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER



T148967

นางสาวณัฐนิชา เกษตรสมบูรณ์
นางสาวสโรชา รุ่งรัมย์
นางสาวอัจฉรีย์ กรัดกระยาง

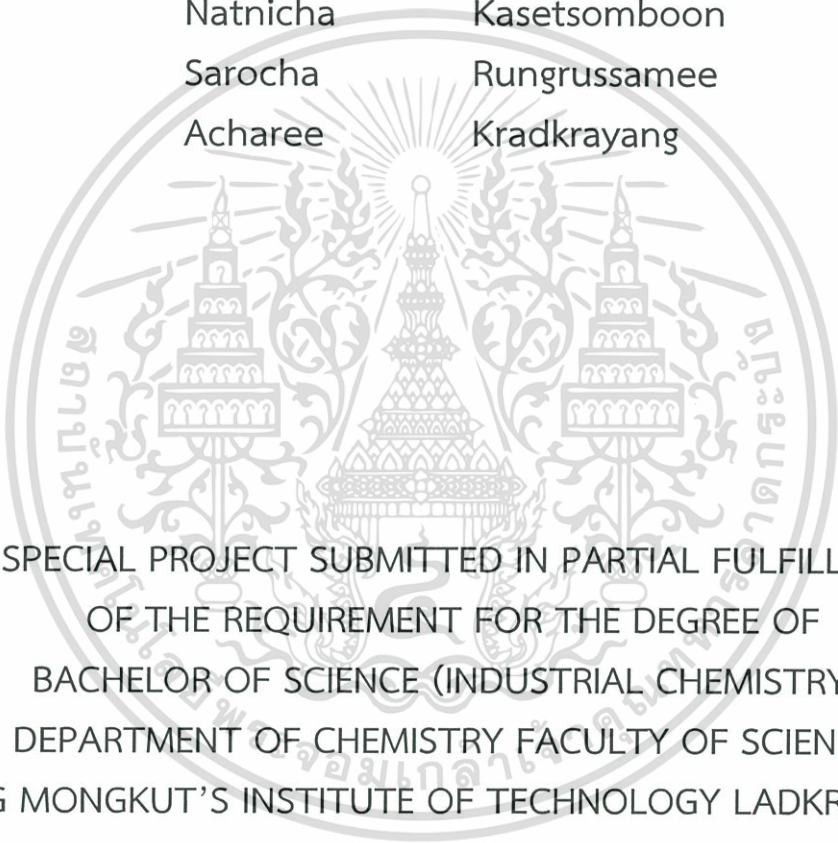
เลขหมู่.....148967
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....18 S.A. 2560



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

EFFECT OF DIATOMITE MODIFIED HZSM-5 ON SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER

Natnicha Kasetsoomboon
Sarocha Rungrussamee
Acharee Kratkrayang



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ ผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยไดอะตอมไมต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
Effect of diatomite modified HZSM-5 on synthesis of dimethyl ether

ชื่อนักศึกษา นางสาวณัฐนิชา เกษตรสมบูรณ์ รหัสนักศึกษา 55050645
นางสาวสุโรชา รุ่งรัมย์ รหัสนักศึกษา 55050825
นางสาวอัจฉรีย์ กรัตกระยาง รหัสนักศึกษา 55050874

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2558
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2558

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

หัวข้อโครงการพิเศษ	ผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยไดอะตอมไมต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวณัฐนิชา เกษตรสมบูรณ์	รหัสนักศึกษา	55050645
	นางสาวสโรชา รุ่งรัมย์	รหัสนักศึกษา	55050825
	นางสาวอัจฉรีย์ กรัดกระยาง	รหัสนักศึกษา	55050874
หลักสูตร	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ		

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ผสมกับเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ โดยเทคนิคการผสมทางกายภาพ มีอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์และไดอะตอมไมต์ที่ ต่างกัน (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1) และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence, XRF) เทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนหรือป๊อทิ (BET) และเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายสารของแอมโมเนีย (Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD) ซึ่งพบว่าไดอะตอมไมต์มีองค์ประกอบหลักคือ ซิลิกา มีโครงสร้างผลึกของ cristobalite แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นผลึกสูง เมื่อไดอะตอมไมต์ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกและเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้ไดอะตอมไมต์ มีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อนำเอชซีเอสเอ็มไฟว์มาผสมกับไดอะตอมไมต์ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่ามีการลดลงของพื้นที่ผิวและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นผลให้อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์ที่ 1:1 ได้ค่าร้อยละผลผลิตสูงที่สุด ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

คำสำคัญ : คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์, ไดเมทิลอีเทอร์, ไดอะตอมไมต์, เอชซีเอสเอ็มไฟว์

Special Project Title	Effect of Diatomite Modified HZSM-5 on Synthesis of Dimethyl Ether		
Students	Ms.Natnicha Kasetsornboon	Student ID	55050645
	Ms.Sarochoa Rungrussamee	Student ID	55050825
	Ms.Acharee Kratkayang	Student ID	55050874
Degree	Bachelor of Science (B.Sc. Industrial Chemistry)		
Department	Chemistry, Faculty of Science KMITL		
Academic Year	2015		
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montre Thongkam		

Abstract

This special project was studied the Effect of Diatomite modified HZSM-5 on synthesis of dimethyl ether. CuZnO was prepared by co-precipitation technique. It was mixed with diatomite modified H-ZSM-5 by physical mixing technique with varied ratio (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), BET surface area measurement and scanning electron microscopy (SEM), Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD). It was revealed that the main chemical composition of diatomite was silica (SiO₂). XRD pattern was shown planes of crystalline SiO₂ with the high degree of crystallinity of cristobalite structure. When the diatomite was treated with hot H₂SO₄ and then calcined at high temperature, high porosity and surface area was obvious than natural diatomite. In addition, modified H-ZSM-5 was mixed with diatomite, the total surface area of catalyst and the strength effect of acid sites were decreased. As a result, ratio 1:1 of diatomite modified HZSM-5 is the highest percentage yield for dimethyl ether synthesis

Keywords : CuZnO, Dimethyl Ether, Diatomite, HZSM-5

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือและความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำแนะนำให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดและเสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำ จนสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้ในโครงการพิเศษฉบับนี้ได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้

สุดท้ายนี้ ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ และกำลังใจตลอดในการทำโครงการวิจัย

ณัฐนิชา เกษตรสมบูรณ์
 สโรชา รุ่งรัมย์
 อัจฉรีย์ กรัตกระยาง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
สัญลักษณ์.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether).....	5
2.1.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาดีเอ็มอี.....	6
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	10
2.1.3 เครื่องปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	13
2.1.4 การนำไปใช้ประโยชน์.....	17
2.2 ไดอะตอมไมต์.....	19
2.2.1 ลักษณะทางธรณีวิทยาและการเกิด.....	20
2.2.2 แหล่งไดอะตอมไมต์ในประเทศไทย.....	21
2.2.3 การนำไปใช้ประโยชน์.....	22
2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite).....	22
2.3.1 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	23
2.3.2 ชนิดของซีโอไลต์.....	26
2.3.3 ประโยชน์ของซีโอไลต์.....	27
2.3.4 การตรวจสอบซีโอไลต์.....	29
2.3.5 สมบัติของซีโอไลต์.....	29
2.3.6 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas).....	36
2.4.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์.....	37
2.5 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	38
2.5.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD).....	38
2.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	41
2.5.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET).....	43
2.5.4 การวิเคราะห์โดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy).....	46
2.5.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD).....	51
2.6 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography: GC).....	52
2.6.1 หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	52
2.6.2 เครื่องตรวจวัด (Detector).....	53
2.7 การทรีตเมนต์ (Treatment).....	54
2.7.1 การแคลไซน์ (calcination).....	54
2.7.2 การรีดิวซ์ (Reduction).....	55
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	55
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	58
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	58
3.2 สารเคมี.....	59
3.3 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
3.3.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์.....	59
3.3.2 การเตรียมเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์.....	61
3.3.3 การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทางกายภาพ (Physical miing).....	62
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....	63
3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัสัณฐาน.....	63
3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี.....	63
3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	63
3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารระดับจุลภาค.....	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับโครงการวิจัยที่สนับสนุนโดยศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการศึกษา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย..	64
3.5 การเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	64
3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา.....	66
บทที่4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	67
4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์.....	67
4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยโคอะตอมไมต์.....	69
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD).....	72
4.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (XRF).....	75
4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	76
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ในระดับจุลภาค (SEM).....	78
4.2.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ ของแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD).....	83
4.3 ผลของการเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	85
4.3.1 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	85
4.3.2 ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์.....	86
บทที่5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	88
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	88
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	89
เอกสารอ้างอิง.....	90
ภาคผนวก.....	93
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ	94
ภาคผนวก ข ข้อมูลผลการทดลอง.....	97
ภาคผนวก ค ผลการทดลอง.....	112
ภาคผนวก ง การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์.....	127

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
2.1 สมบัติทางกายภาพของโดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น.....	6
2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตโดเมทิลอีเทอร์.....	16
2.3 องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์.....	20
2.4 แสดงค่า Isolated vibration และ Bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์.....	31
2.5 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น.....	48
3.1 อัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์ที่ทำการศึกษา.....	62
4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์ (CuZnO).....	68
4.2 ร้อยละผลผลิตของไดอะตอมไมต์ หลังผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและความร้อน.....	70
4.3 แสดงอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์ในแต่ละอัตราส่วน.....	71
4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์โดยธรรมชาติ และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง.....	76
4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงออกไซด์โดย BET.....	77
4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์โดย BET.....	78
4.7 แสดง Acidity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันโดยมวล เป็น 1:1, 1:2, 1:3 ตามลำดับ.....	84
ก.1 การคำนวณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจากอัตราส่วนโดยมวลของ เอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์.....	97
ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงออกไซด์.....	99
ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์.....	101
ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง.....	103
ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1.....	105
ข.5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2.....	107

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.6 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะทอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3.....	109
ข.7 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5.....	111
ค.1 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0.....	113
ค.2 %selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0.....	114
ค.3 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0.....	115
ค.4 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1.....	116
ค.5 %selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1.....	117
ค.6 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1.....	118
ค.7 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2.....	119
ค.8 %selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2.....	120
ค.9 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2.....	121
ค.10 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3.....	122
ค.11 %Selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3.....	123
ค.12 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3.....	124
ค.13 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1.....	125
ค.14 %Selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1.....	126
ค.15 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1.....	127
ง.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั่วโมง.....	129
ง.2 แสดงร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในแต่ละชั่วโมง.....	131

สารบัญญรูป

รูป	หน้า
2.1 โครงสร้างของDME.....	5
2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration).....	6
2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	7
2.4 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration).....	7
2.5 การเปลี่ยนที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์.....	9
2.6 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	9
2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	14
2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase.....	15
2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor).....	15
2.10 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง.....	18
2.11 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว.....	19
2.12 ไดอะตอมไมต์บริสุทธิ์.....	20
2.13 แหล่งแร่ไดอะตอมไมต์ บริเวณเหมืองบ้านพอน จังหวัดลำปาง.....	21
2.14 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของไดอะตอมไมต์.....	21
2.15 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	23
2.16 หน่วยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ เตตระฮีดรอลสองหมู่ของ SiO ₄ /AlO ₄	25
2.17 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์.....	25
2.18 ซีโอไลต์ธรรมชาติ.....	25
2.19 ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด clinoptilolite.....	27
2.20 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	30
2.21 Zeolite A.....	32
2.22 การแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์.....	32
2.23 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายและซีโอไลต์.....	33
2.24 ซีโอไลต์ (a) Zeolite A และ (b) Sodalite cage.....	34
2.25 ขั้นตอนการละลายของซิลิกาและการเกิดซีโอไลต์.....	36
2.26 เครื่อง X-ray Diffractometer.....	38
2.27 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลึก.....	39
2.28 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง ที่ระดับความลึกต่างๆ... 42	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.29 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM.....	43
2.30 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที.....	45
2.31 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น.....	47
2.32 ขั้นตอนการเกิดรังสีฟลูออเรสเซนซ์.....	49
2.33 สัญลักษณ์ของรังสีเอ็กซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน.....	49
2.34 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	50
2.35 ไดอะแกรมแสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอนุกรม.....	51
2.36 หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	53
2.37 Schematic of a typical flame ionization detector.....	53
2.38 Schematic of thermal conductivity detection cell.....	54
3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน.....	60
3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการรีฟลักซ์.....	61
3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	64
3.4 ขั้นตอนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
3.5 แผนผังแสดงกระบวนการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	66
4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn(CO ₃) ₂ (ก.) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (ข.).....	68
4.2 ไดอะตอมไมต์ก่อนปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6M (ก.) และไดอะตอมไมต์ ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6M (ข.).....	70
4.3 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เทียบกับโครงสร้างผลึก มาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์.....	72
4.4 แสดงโครงสร้างและความผลึกของไดอะตอมไมต์และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง เทียบกับโครงสร้างมาตรฐานของ α-Cristobalite (JCPDS no.39-1425).....	73
4.5 แสดงโครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:2 เทียบกับเอชซีเอสเอ็มไฟว์ และไดอะตอมไมต์.....	74
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์.....	79
4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 2000 เท่า (ข.).....	80
4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ที่ปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก และเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 1000 เท่า.....	80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:1 (ก.), 1:2 (ข.) และ 1:3 (ค.) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า.....	81
4.10 แสดงผลของการทดสอบNH3-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟร์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันโดยมวลเป็น 1:1, 1:2, 1:3 ตามลำดับ.....	83
4.11 ผลของอัตราส่วนระหว่าง Z:D ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมงจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจน เท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Z:D (2:1) 0.25 กรัมทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	85
4.12 ผลของอัตราส่วนระหว่าง Z:D ต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดดีเมทิลอีเทอร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมงจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Z:D (2:1) 0.25 กรัมทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	86
ข.1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Alpha Chistobalite.....	98
ข.2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Tetrapropylammonium, ZSM-5.....	98
ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์.....	100
ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์.....	102
ข.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง.....	104
ข.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1.....	106
ข.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2.....	108
ข.8 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3.....	110
ข.9 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5.....	112

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.1 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0 โดยมีน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 19.74 mL/min.....	113
ค.2 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0 โดยมีน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 19.74 mL/min.....	114
ค.3 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 19.74 mL/min.....	115
ค.4 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2525 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.49 mL/min.....	116
ค.5 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2525 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.49 mL/min.....	117
ค.6 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2525 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.49 mL/min.....	118
ค.7 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2 โดยมีน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2529 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.23 mL/min.....	119
ค.8 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2 โดยมีน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2529 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.23 mL/min.....	120
ค.9 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2529 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.23 mL/min.....	121
ค.10 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3 โดยมีน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 21.67 mL/min.....	122
ค.11 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3 โดยมีน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 21.67 mL/min.....	123
ค.12 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3 โดยมีน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 21.67 mL/min.....	124
ค.13 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1 โดยมีน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2523 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.14 mL/min.....	125
ค.14 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1 โดยมีน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2523 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.14 mL/min.....	126
ค.15 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1 โดยมีน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2523 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.14 mL/min.....	127

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
Z	เอชซีเอสเอ็มไฟว์
D	ไดอะตอมไมต์
Z:D	เอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์
DME	ไดเมทิลอีเทอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

จากสถานการณ์ราคา และภาวะการขาดแคลนน้ำมันที่ทั่วโลกกำลังได้รับผลกระทบ ส่งผลให้การพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ (Alternative Fuels) ขึ้นมาใช้ทดแทนน้ำมันดิบ เป็นสิ่งที่ประเทศพัฒนาแล้วทั่วโลก เช่น สหรัฐอเมริกา เยอรมนี อังกฤษ และญี่ปุ่น กำลังให้ความสนใจดำเนินงานวิจัยเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทใหม่ๆ จากวัตถุดิบต่างๆ ออกมากันอย่างแพร่หลาย แม้ว่าปัจจุบันจะมีการพัฒนาพลังงานทางเลือกหลายประเภทขึ้นมาทดแทนน้ำมัน อาทิ ก๊าซ NGV และ LPG หากแต่การนำเชื้อเพลิงดังกล่าวไปใช้ยังมีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ เพราะต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ เพื่อให้สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้ ทำให้เกิดความยุ่งยากในการใช้ และเป็นสาเหตุที่หลายคนไม่เปลี่ยนมาใช้เชื้อเพลิงทางเลือกดังกล่าว อย่างไรก็ตาม ขณะนี้เชื้อเพลิงชนิดสำคัญที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจศึกษา คือ GTL (Gas to Liquid), BTL (Biomass to Liquid) และ CTL (Coal to Liquid) ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน รวมถึง Dimethyl Ether (DME) ที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ [พลังงานความคิด, 2558]

ในปี พ.ศ. 2538 ที่การประชุมสมาคมวิศวกรรมยานยนต์ (Society of Automotive Engineering: SAE) สหรัฐอเมริกาได้มีการนำเสนอแนวทางการนำ DME มาใช้ในเครื่องยนต์ของรถยนต์ รวมทั้งการศึกษาอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับการผลิต ผลที่ดีต่อสิ่งแวดล้อม นับเป็นการเริ่มต้นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ DME เป็นพลังงานทางเลือกอย่างชัดเจน นับจากนั้นเป็นต้นมาได้มีการทำการศึกษาและทดลองติดตั้งเครื่องยนต์ที่ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิงในยานยนต์เป็นอันมาก ทั้งในยุโรปและเอเชีย โดยการศึกษาส่วนใหญ่มุ่งไปที่รถยนต์ดีเซลขนาดใหญ่ในระบบขนส่งมวลชนของรัฐ และรถบรรทุกขนส่งขนาดใหญ่ ประกอบกับปัญหาราคาน้ำมันที่เพิ่มขึ้นอย่างมากในปัจจุบัน ทำให้การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการใช้ DME เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเป็นไปอย่างกว้างขวางมากยิ่งขึ้น เพราะ DME เป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่สามารถผลิตได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และวัตถุดิบอื่นๆ

การศึกษาผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมของ DME พบว่า DME เป็นสารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) แต่ไม่เป็นพิษ ไม่มีผลต่อการก่อมะเร็งและก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต ครึ่งชีวิตของการสลายตัวของ DME ในชั้นบรรยากาศเป็นเวลาสั้นมากเมื่อเทียบกับก๊าซเรือนกระจกตัวอื่นๆ เช่น CO₂ หรือมีเทน เป็นต้น

นอกจากนี้การศึกษาในแง่การเผาไหม้ของก๊าซ DME ยังพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้จะสะอาด คือ ปราศจากเขม่าและมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยมากอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากในโครงสร้างของโมเลกุลมีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยว ซึ่งไม่มีพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยมีอะตอมของออกซิเจนประกอบอยู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอม ปริมาณออกซิเจนจึงเพียงพอที่จะทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ลักษณะพันธะของโมเลกุลเป็นพันธะเดี่ยวระหว่างธาตุคาร์บอนและออกซิเจน พลังงานของการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าต่ำ ทำให้ความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้มีน้อย แต่สามารถปลดปล่อยพลังงานเคมีที่อุณหภูมิต่ำกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ จึงมีความเป็นไปได้ในการลด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณความร้อนที่สูญเสียลงได้ แต่อย่างไรก็ตามค่าปริมาณพลังงานที่ปลดปล่อยต่อปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าน้ำมันหรือเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน นั่นคือ หากต้องการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ต้องใช้มวลเชื้อเพลิงมากกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [UCDAVIS CHEMVIGI,2015] การผลิตดีเอเอ็มอีต้องอาศัยกระบวนการทางเคมี คือ การเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ให้เป็นเมทานอลโดยกระบวนการ Methanol synthesis ดำเนินการโดยใช้ metal oxide (Cu/ZnO, Cu/Zn/Al₂O₃, Cu/ZnO/Ga₂O₃ เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME โดยใช้กระบวนการ Methanol dehydration โดยใช้ solid acid (γ-Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂, ion exchange, zeolite เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลายงานวิจัยศึกษาการใช้ซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ดีเอเอ็มอีจากเมทานอล พบว่า HZSM-5 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรสูง อย่างไรก็ตาม การใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดผลิตภัณฑ์ชั้นสอง (secondary product) คือ ไฮโดรคาร์บอนและ coke ขึ้น เนื่องจากความแรงของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ส่งผลให้ความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ต่อการเกิดดีเอเอ็มอีต่ำกว่า 100% นอกจากนี้ ซีโอไลต์เป็นที่ต้องการมากในอุตสาหกรรมเคมี เป็นผลให้ซีโอไลต์มีมูลค่าสูงในเชิงพาณิชย์ จึงมีแนวคิดจะนำไดอะตอมไมต์ ซึ่งมีองค์ประกอบหลักของซิลิกาและอะลูมินา มาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อลดปริมาณการใช้ซีโอไลต์และเป็นการเพิ่มมูลค่าของไดอะตอมไมต์ เนื่องจากเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) มีความเป็นกรดสูง จึงนำไดอะตอมไมต์มาปรับปรุงความเป็นกรดของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์แตกต่างกัน และวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

งานวิจัยนี้ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์มีความเป็นกรดสูงและมีความเสื่อมสภาพเมื่อเกิดปฏิกิริยา จึงได้นำเอชซีเอสเอ็มไฟว์มาศึกษาและวิจัยการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไดอะตอมไมต์ โดยมีอัตราส่วนของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์แตกต่างกัน และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (Z) ที่ปรับปรุงด้วย ไดอะตอมไมต์ (Diatomite (D)) โดยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ HZSM-5 ต่อไดอะตอมไมต์ (Z: D 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1)
- 2) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/diatomite-HZSM-5 ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 2 ต่อ 1

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) นำตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล ของ Cu:Zn เป็น 1:1
- 2) นำตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ โดยการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ด้วยอัตราส่วนโดยมวล 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1
- 3) นำตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Diatomite-HZSM-5 มาผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 เพื่อสังเคราะห์ ไดเมทิล อีเทอร์ (DME)
- 4) การสังเคราะห์ DME ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ภายใต้สภาวะต่อไปนี้
 - ความดัน (Pressure) 40 บาร์
 - รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 5% H₂
 - อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction temperature) 250 องศาเซลเซียส
 - อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 20 ml/min
 - แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น (H₂ : CO = 1)
- 5) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกตรวจสอบด้วย offline Chromatography ที่มี detector คือ FID (Flame Ionization Detector) อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และ TCD (Thermal Conductivity Detector) อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO กับ HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์
- 2) สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO กับ HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

แผนการดำเนินการวิจัย										
กิจกรรม/ขั้นตอน	ปี2558					ปี2559				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1.ศึกษาข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง										
2.ออกแบบการทดลอง										
3.ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา										
4.จัดทำรูปเล่มบทที่1-3										
5.สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์										
6.วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง										
7.จัดทำรูปเล่มโครงงานพิเศษ										

ตารางที่1.1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

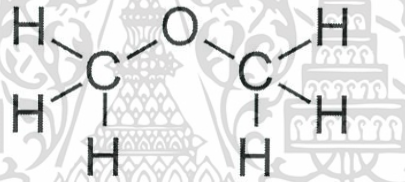
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ รวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของดีเอ็มอีจะคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas, LPG) กล่าวคือมี จุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่ $-25^{\circ}C$ จึงสามารถ ทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่าย



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของDME

[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง,2558]

เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกัน ดังแสดงในตาราง 2.1 อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ และยิ่งไปกว่านั้นดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูงถึง 55-60 มีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่ต่ำ ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำมาในเครื่องยนต์ดีเซลได้ด้วย ดังนั้นดีเอ็มอีจึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่น่าสนใจมากที่สุด [กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง,2558]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น

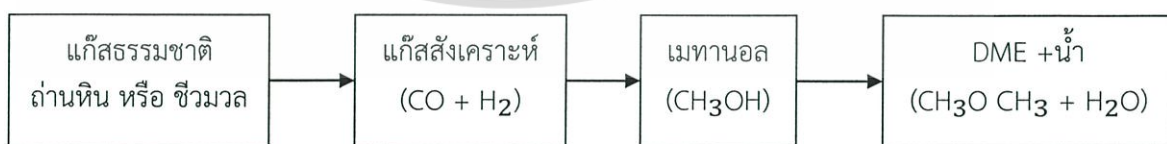
สมบัติ	มีเทน	เมทานอล	DME	น้ำมันดีเซล	โพรเพน
สูตรโมเลกุล	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	-	C ₃ H ₈
จุดเดือด (°C)	-161	65	-25	180-370	-42
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ 293 K	-	0.79	0.67	0.84	0.49
ความจำเพาะ (ในสถานะก๊าซเมื่อเทียบกับอากาศ)	0.55	-	1.59	-	1.52
ความดันไอ (atm) ที่ 293 K	-	-	6.1	-	9.3
จุดวาบไฟ (K)	905	743	623	-	777
ค่าซีเทน	0	5	55-60	40-55	5
ค่าความร้อนสุทธิ	50.23	21.1	28.9	41.86	46.46

2.1.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาดีเอ็มอี

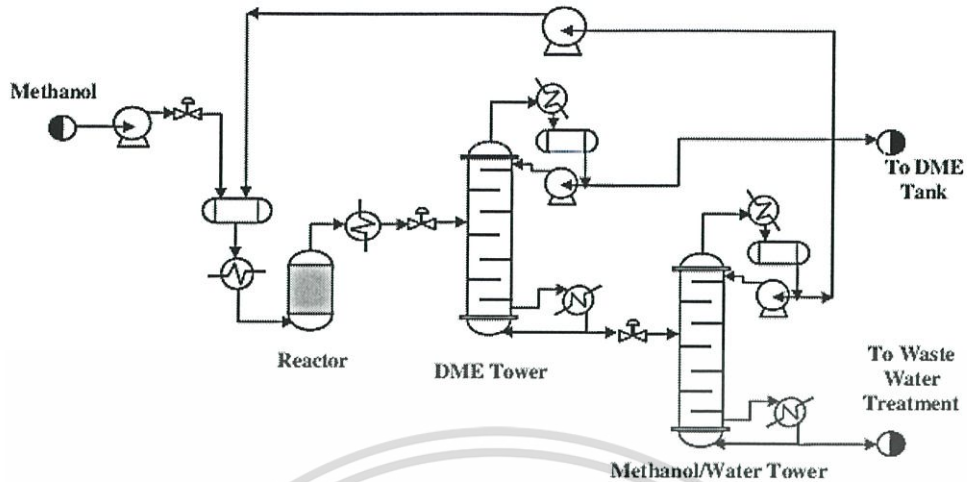
2.1.1.1 เทคโนโลยีการผลิต วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตดีเอ็มอี ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1) การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็น ดีเอ็มอี และน้ำ [กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง,2558]



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration) [กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]



รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม
[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

ก่อนหน้านี้ DME ผลิตได้จากจากแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ 2 ขั้นตอน โดยเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol Synthesis หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลเป็น DME โดยกระบวนการ Methanol Dehydration แผนผังของกระบวนการนี้แสดงในรูปที่ 2.3 ปฏิกริยาการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชันแสดงดังสมการ 2.1 [Nattaporn Chaba, 2013]



2) กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง

การผลิตดีเอ็มอีวิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลทำให้สามารถลดต้นทุน การผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นดีเอ็มอีได้โดยตรง



รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration)

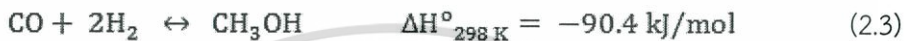
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ 2.2 [Mingting Xu และคณะ, 1997]

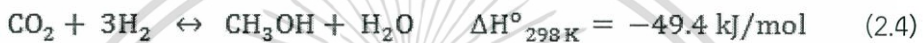


สมการ 2.2 เป็นการรวม 4 ปฏิกิริยาที่เป็นพื้นฐานเข้าด้วยกัน ดังนี้

การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์ :



การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์ :



Water gas shift (WGS):



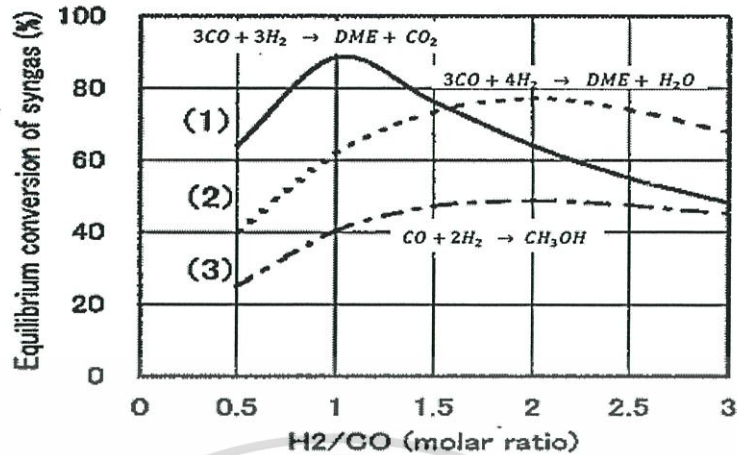
Methanol dehydration:



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นดังสมการ 2.7

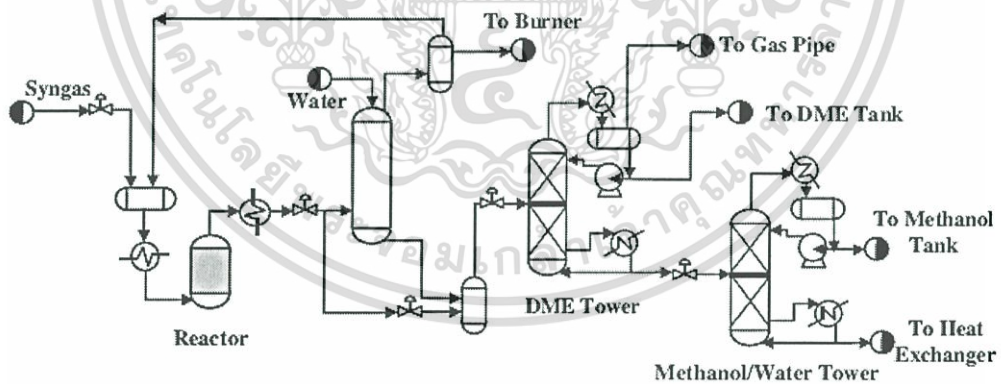


สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูป 2.5 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.2 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.7 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงที่สุดคือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของก๊าซ H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย [Mingting Xu และคณะ, 1997]



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์

กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน หรือชีวมวล หรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย รูปที่ 2.6 แสดงแผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง [Mingting Xu และคณะ, 1997]



รูปที่ 2.6 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

2.1.1.2 แหล่งผลิตดีเอ็มอี

ปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้ผลิตดีเอ็มอีรายใหญ่ ได้แก่ จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล นอกจากนี้ อีกหลายประเทศก็กำลังอยู่ระหว่างการสร้างโรงงานผลิตดีเอ็มอี อาทิ อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดีย และอิหร่าน [กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.3 ราคาดีเอ็มอี

การกำหนดราคาของดีเอ็มอีที่ผลิตจากเมทานอลจะขึ้นกับราคาของเมทานอลและแก๊สปิโตรเลียมเหลว (แก๊ส LPG) ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว เนื่องจากค่าความร้อนของดีเอ็มอีจะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 62 ของค่าความร้อนของแก๊ส LPG ดังนั้น ราคาขายดีเอ็มอี จึงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 75-90 ของราคาก๊าซ LPG [กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

หลายงานวิจัยทำการค้นหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ซึ่งทำให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง (DME selectivity) และการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและ coke ต่ำ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (syngas to DME) คือ bi-functional catalyst ประกอบด้วย โลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้การใช้ bi-function catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 K. และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ได้แก่ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ Cr₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่ γ -Al₂O₃, Alumina-silica, TiO₂-ZrO₂, clay, ion exchange resin, Boehmite (AlOOH) และซีโอไลต์ เช่น HZSM-5, HY, mordenite, SAPO, MCM, ferrierite, chabazite และ H-beta ในขณะเดียวกัน สามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid ด้วยซัลเฟต, เซอร์โคเนียม, เหล็ก, ซิลิกา, ฟอสฟอรัส, B₂O₃ และ raw metal เพื่อให้ความเป็นกรดเหมาะสม เกิด CO conversion สูง และ by-product (light olefins และ heavy hydrocarbon) ต่ำ [Mingting Xu และคณะ, 1997]

2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

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

1. โลหะว่องไว (Active metal site)

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

2. ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับ ช่วยให้เกิดการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่เป็นโลหะว่องไวบนผิวของตัวรองรับ ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากจะทำให้โลหะว่องไวมีโอกาสในการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล เช่น ZnO, ZrO₂, SiO₂, MgO และ Al₂O₃ เป็นต้น

3. ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมจะช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น มีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมินา (Al₂O₃) ช่วยให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ป้องกันไม่ให้โลหะว่องไวเกิดการเกาะรวมตัวกัน โครเมียม (Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น water gas shift (WGS)) และช่วยให้ CuO เกิดการรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยา และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง นอกจากนี้ γ -Al₂O₃ มีความว่องไว แต่สามารถดูดซับน้ำได้ดี เป็นสารที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ด้วยเหตุนี้เอง เมื่อมีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว เนื่องจาก γ -Al₂O₃ ไม่เหมาะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ เมทานอล ซึ่งมีน้ำเกิดขึ้นประมาณ 20-30%

ซีโอไลต์เป็นผลึกของอะลูมิโนซิลิเกตที่มีโพรง (cage) หรือช่อง (channel) ในโครงสร้าง ในอุตสาหกรรมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับและสารแลกเปลี่ยนไอออน มีการนำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ในกระบวนการขจัดน้ำของ เมทานอล ในช่วงอุณหภูมิ 250-400 °C ความดันกว่า 18 บาร์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวสูง เนื่องจากมีรูพรุนขนาดไมโครบนพื้นผิว อย่างไรก็ตาม รูพรุนขนาด ไมโครของซีโอไลต์นั้น ทำให้สารไม่สามารถแพร่ผ่านรูพรุนได้สะดวก เป็นผลให้ความจำเพาะในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (selectivity) ต่ำลง และทำให้เกิดผลิตภัณฑ์รองและสารประกอบคาร์บอนขึ้นได้ เช่น เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) เป็นซีโอไลต์ที่นิยมใช้ในกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ มีรูพรุนขนาดไมโคร มีความว่องไวสูงและความเสถียรต่อปฏิกิริยา แต่ค่าจำเพาะเจาะจงในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำกว่า 100% เนื่องจากความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และรูพรุนขนาดไมโครของ H-ZSM-5 ซึ่งทำให้สารแพร่ผ่านรูพรุนได้ช้าลง จึงอาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รอง (by-product) หรือ coke ขึ้น

ความเป็นกรดของพื้นที่ผิวสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำเมทานอล

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้น ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (acidity) ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำ เมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูง จะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง หรือกรดที่แรง ก็อาจทำให้เกิด coke ได้เช่นเดียวกัน

ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง อาจเป็นกรดชนิด บรอนสเตส (Bronsted acid) หรือลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base

2.1.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นวิธีที่นิยมอย่างมาก ทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ (precipitator) ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรต อะซีเตต ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยมเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)

2. การทำให้เอ็บซุ่ม (Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไปโดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ชุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

3. การทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม แต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำ

เพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

4. การผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมกันทางกายภาพ (physical mixing) จะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) หรือการทำให้เอ็บซุ่ม (Impregnation) [Mingting Xu และคณะ, 1997]

2.1.2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

โดยปกติแล้วการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากการรวมตัวของคอปเปอร์ (sintering) หรือเกิด coke เนื่องจาก strong acid site หรือความเป็นพิษเนื่องจากสิ่งเจือปนที่มากับแก๊สสังเคราะห์ และสิ่งกีดขวาง acid site ของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการเกิดไฮโดรคาร์บอนบนซีโอไลต์ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเชื่อว่าเกิดจากสองกลไกสำคัญคือ acid site ถูกปกคลุม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเนื่องจากการดูดซับ coke และรูพรุนมีสิ่งกีดขวาง ซึ่งตะกอนคาร์บอนในโพรงหรือช่อง ทำให้ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้ ดังนั้นสารตั้งต้นจะไม่สามารถเข้าไปถึง active site ภายในรูพรุน นอกจากนี้เป็นที่ทราบว่าการเกิด coke บนซีโอไลต์เป็น shape-selectivity process ซึ่งพบว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มีการเสื่อมสภาพโดยการเกิด coke มากกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง

H-ZSM-5 มีความสามารถในการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รอง (byproduct) สูง และไฮโดรคาร์บอนสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบคาร์บอน (coke) ซึ่งจะปกคลุม รูพรุนของซีโอไลต์ เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ อย่างไรก็ตาม การเสื่อมสภาพจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากมีอนุภาคของไฮโดรเจน ซึ่งขัดขวางกลไกการเกิด coke อยู่ ปรากฏการณ์นี้สามารถควบคุมโดยใช้โซเดียม (Na) ปรับปรุงซีโอไลต์เพื่อทำให้ปริมาณของ Bronsted site มีความเหมาะสมและลดความแรงของกรดของ H-ZSM-5 การเพิ่มซิลิกาใน ZSM-5 เป็นวิธีที่ช่วยปรับปรุงความต้านทานในการสร้างคาร์บอน [Mingting Xu และคณะ, 1997]

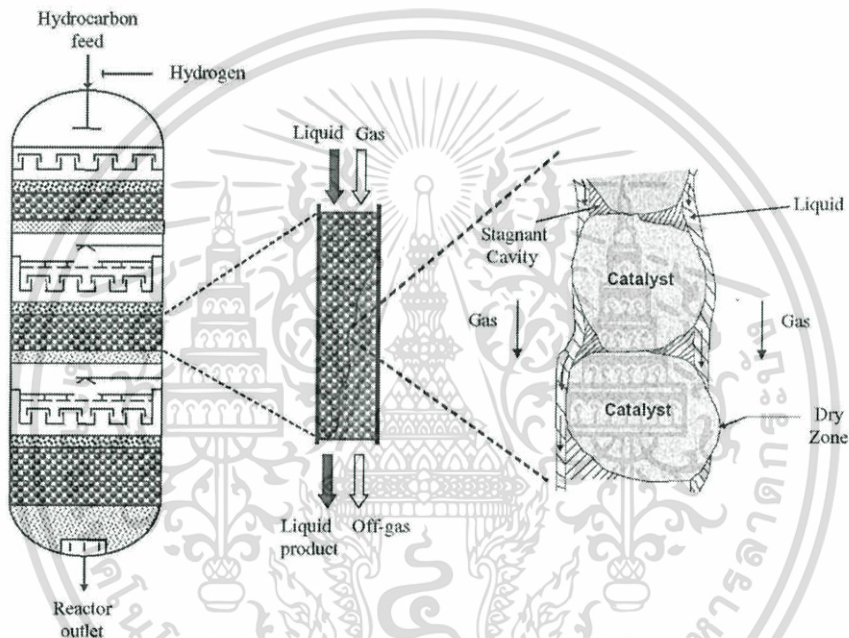
2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มากที่สุดในห้องปฏิบัติการ ก็คือเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เนื่องจากเป็นเครื่องที่มีความเรียบง่ายและราคาถูกแต่เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เฟสจะถูกกำจัดโดย gas-solid contactor นอกจากนี้ การจัดการภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความน่าสนใจตรงที่ เครื่องสามารถปรับอุณหภูมิตั้งแต่เข้าเข้าจนถึงขาออกของท่อมีความเหมาะสม

ภายในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้อนุภาคของแข็งหรืออนุภาคนิ่งที่บรรจุอาจเป็น สารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารเฉื่อยที่บรรจุภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยมีของไหลซึ่งอาจเป็นได้ทั้งแก๊สและของเหลวไหลผ่านอนุภาคดังกล่าว เมื่ออัตราการไหลของของไหลต่ำ ของไหลจะซึมผ่านระหว่างช่องว่างของอนุภาคนิ่ง เราจึงเรียกว่า “สภาวะเบตนิ่ง (Fixed-bed)” [Chromedia Analytical Sciences,2015] ดังแสดงในรูปที่ 2.7 [Z. Azizi และคณะ, 2014]

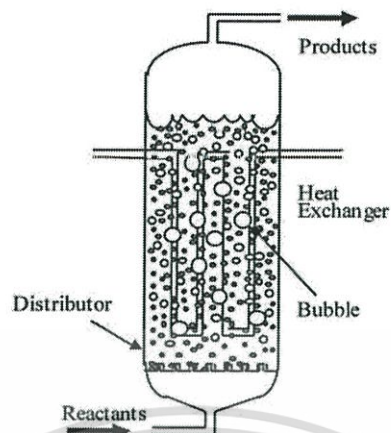


รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง [Z. Azizi และคณะ, 2014]

2. เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors)

นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว ยังมีเครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ นั่นก็คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors) ใน three-phase slurry reactors แก๊สสังเคราะห์จะแตกตัวเป็นฟองในตัวทำละลาย เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนดี การสังเคราะห์สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมากในหนึ่งขั้นตอน สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ถูกการถ่ายโอนจากฟองแก๊สไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลว และไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามที่การควบคุมอุณหภูมิของ slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากตัวทำละลายมีความจุความร้อนมาก [Z. Azizi และคณะ, 2014]

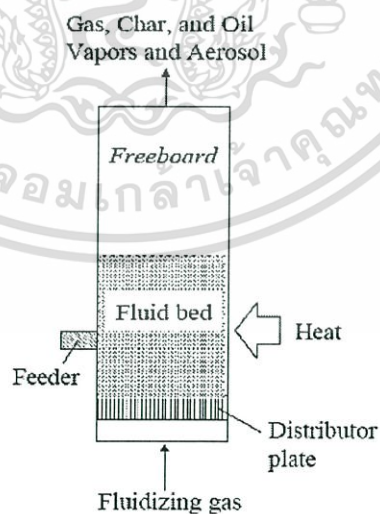
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase [P. Somsakit และคณะ, 2013]

3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชด์เบด (Fluidized bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชด์เบดเป็นที่รู้จักและได้รับการแนะนำจากนักวิจัยว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่สมบูรณ์แบบที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถกำจัดความร้อนได้ดีเนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตาม การชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้มีการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา [Z. Azizi และคณะ, 2014]



รูปที่ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชด์เบด
[กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2558]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 การนำไปใช้ประโยชน์

2.1.4.1 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว จึงสามารถนำไดเมทิลอีเทอร์มาเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวโดยไม่จำเป็นต้องทำการปรับปรุงเครื่องยนต์หรือถังบรรจุก๊าซเชื้อเพลิง แม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์มีค่าความร้อนสุทธิต่อน้ำหนักเป็น 28.90 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 65 ของโพรเพนที่มีค่าความร้อนสุทธิต่อน้ำหนักเป็น 91.25 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อเทียบกับในขนาดของปริมาณของถังบรรจุก๊าซที่เท่ากันแล้วค่าความร้อนที่ได้จะเป็นร้อยละ 85 ของโพรเพน เนื่องจากในสถานะของเหลว ไดเมทิลอีเทอร์มีความหนาแน่นมากกว่าโพรเพน 1.37 เท่า แต่ไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่าจึงมีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง

นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ เห็นได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 40-55 ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากนี้ค่าซีเทนที่สูงกว่าแล้วยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และลดปริมาณการเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน [Mingting Xu และคณะ, 1997]

จะเห็นได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์นั้นช่วยลดการเกิดฝุ่นละออง ซัลเฟอร์ออกไซด์และไนโตรเจนออกไซด์ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงอาจเรียกไดเมทิลอีเทอร์ว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งได้ จากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

1. ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
2. การเดินเครื่องเรียบไม่มีเสียงรบกวน
3. ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30
4. ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

2.1.4.2 เชื้อเพลิงที่ใช้ในบ้าน

ในประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านไม้และฟืนเป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นมลภาวะทางอากาศ ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมภายหลัง จึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้พบว่าสามารถใช้ไดเมทิลอีเทอร์แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวเป็นอย่างมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้มีแนวคิดในการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว และเนื่องจากแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดที่ต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

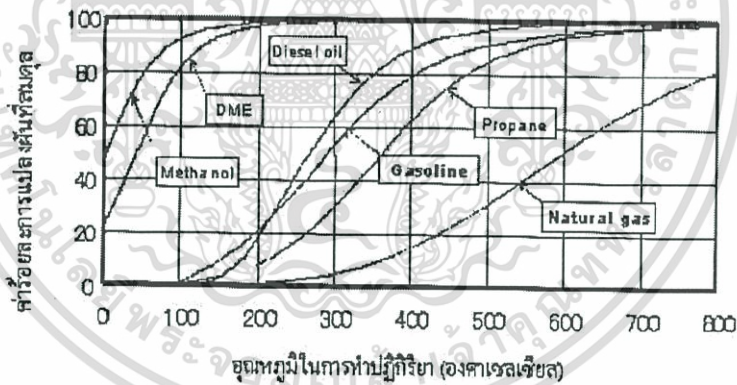
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กว่าไดเมทิลอีเทอร์ โดยแก๊สปีโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด -42.1 องศาเซลเซียส ส่วนไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือด -25 องศาเซลเซียส ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถอัดตัวเป็นของเหลวโดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่ายกว่าและด้วยสมบัติที่คล้ายคลึงกันและไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถผลิตใช้แทนโรงงานที่ผลิตแก๊สปีโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปีโตรเลียมเหลวอีกด้วย [Mingting Xu และคณะ, 1997]

2.1.4.3 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนอีกชนิดหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิงทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้เกิดขึ้น หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนเกิดขึ้น

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้ มีเทน เมทานอล เอทานอลและน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอลดังแสดงในรูปที่ 2.10 [Mingting Xu และคณะ, 1997]



รูปที่ 2.10 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [Mingting Xu และคณะ, 1997]

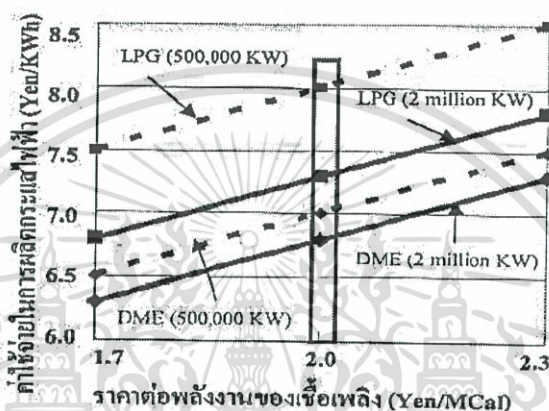
2.1.4.4 เซลล์เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ปัจจุบันในประเทศญี่ปุ่นมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเริ่มจากการนำแก๊สปีโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากแก๊สปีโตรเลียมเหลวมีสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปีโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่เกิดปัญหาในการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไปและมีซีเถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน

เนื่องจากสาเหตุเหล่านี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นโดเมทิลอีเทอร์ต่อไป โดยการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายของการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างโดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [Mingting Xu และคณะ, 1997]



รูปที่ 2.11 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างโดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [Mingting Xu และคณะ, 1997]

จากรูปที่ 2.11 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่ว่าการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว [Mingting Xu และคณะ, 1997]

2.2 ไดอะตอมไมต์ (Diatomite)

ไดอะตอมไมต์ (Diatomite) หรือดินเบาเป็นแร่ดินเหนียวที่ประกอบด้วยไดอะตอม (Diatom) เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากในขณะที่ไดอะตอมมีชีวิตอยู่จะแขวนลอยอยู่ตามผิวน้ำและมีความสามารถในการดึงเอา ซิลิกาที่ละลายอยู่ในน้ำไปสร้างเป็นโครงสร้างของมันเองดังนั้นซากของไดอะตอมจึงประกอบด้วยซิลิกาที่ละเอียดมาก ลักษณะโครงสร้างและส่วนประกอบที่เป็นซิลิกา ที่ไม่ค่อยเกิดปฏิกิริยาเคมีและมีน้ำหนักเบา เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุก่อสร้างที่มีน้ำหนักเบาโดยทั่วไปแหล่งดินเบาที่เกิดในแอ่งน้ำจืดมักจะมีสารอินทรีย์ปะปนอยู่ด้วย ความแข็งตามสเกลของโมส์ (Mohs' scal) อยู่ในระหว่าง 4.50–6.00 แต่ความแข็งปรากฏของดินเบาอยู่ประมาณ 1.50 ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นปรากฏน้อย (ความถ่วงจำเพาะ 2.10–2.20) เมื่อแห้งมีความถ่วงจำเพาะน้อยกว่า 1.00 ดังนั้น แร่ดินเบาจะลอยน้ำได้และจะจมลงเมื่ออ้อมตัวความหนาแน่นปรากฏ 5.00–16.00 ปอนด์ต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลูกบาศก์ฟุต ดินเบาบริสุทธิ์ประกอบด้วยโอแพลีน (Opalin) หรือไฮดรรัสซิลิกา (Hydrous silica) กับ สารอินทรีย์อื่นๆ เช่น อะลูมินา (Alumina) อัลคาโลนเอิร์ธ (Alkaline earths) เป็นต้น ไมครอน [วิชาการดอทคอม, 2558]



รูปที่ 2.12 ไดอะตอมไมต์บริสุทธิ์ [อาทิตย์ อัครสุชี, 2557]

2.2.1 ลักษณะทางธรณีวิทยาและการเกิด

ไดอะตอมไมต์มีการสะสมตัวโดยสารจำพวกซิลิกาอสัณฐาน หรือ โอปอล มีสูตรเคมี $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ เป็นไดอะตอม (สำหรับเซลล์เดียว) ที่ตายแล้ว สะสมตัวอยู่ในทะเลสาบน้ำจืดและทะเล ชาก ฟอสซิลประกอบด้วยเปลือก และผนังเซลล์ที่เป็นสารจำพวกซิลิกา ลักษณะสมมาตร

ไดอะตอมไมต์เริ่มมีการสะสมตัวในช่วง ยุคเทอร์เชียรีถึงยุคควอร์เทอนารี ส่วนการสะสมตัว ในช่วงอายุแก่กว่า ได้แก่ยุคครีเตเชียสทำให้ได้ลักษณะชากฟอสซิลไม่สมบูรณ์ พบไดอะตอมไมต์สะสมตัวร่วมกับบริเวณภูเขาไฟ ทำให้ได้ลักษณะ ไดอะตอมไมต์ที่มีเถ้าฝุ่นภูเขาไฟผสมอยู่ [วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี, 2558]

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์ [มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]

Compound (wt %)	ดินไดอะตอมไมต์ (wt %)
Al_2O_3	12.4
SiO_2	80.0
P_2O_5	-
K_2O	0.5
CaO	0.2
TiO_2	0.5
Fe_2O_3	6.0
BaO, MgO และ Cl	-
L.O.I	3.3

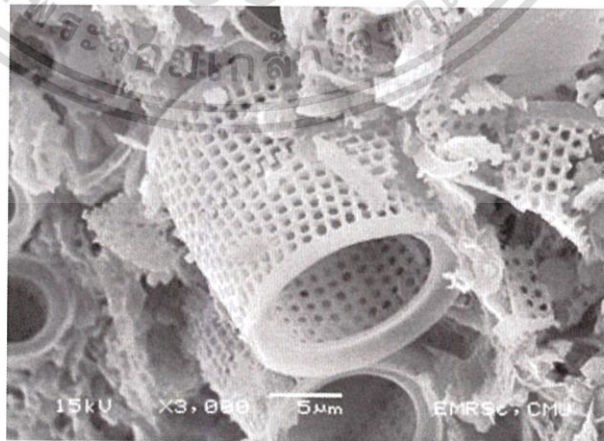
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 แหล่งไต่อะตอมไมต์ในประเทศไทย

แหล่งที่พบไต่อะตอมไมต์ในประเทศไทยเท่าที่พบจะจำกัดอยู่ในจังหวัดลำปางเท่านั้น โดยจะพบเป็นแหล่งเล็กใหญ่กระจัดกระจาย อยู่เป็นบริเวณกว้างในแอ่งลำปางและแอ่งเล็กๆ ใกล้เคียง ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในเขตอำเภอเมืองลำปาง อำเภอแม่ทะ และอำเภอเกาะคา นอกจากนี้ยังพบบริเวณบ้านแม่แก้ว อำเภอสบปราบ จังหวัดลำปาง และบ้านทุ่งตุ่น ตำบลลวอแก้ว อำเภอห้างฉัตร จังหวัดลำปาง แหล่งแรกที่พบจะมีความหนาประมาณ 10 เมตรและมีดินผิวหน้าที่ประกอบด้วย กรวดทราย และลูกรัง หนาประมาณ 4 เมตร จากการสำรวจของกองเศรษฐธรณีวิทยา กรมทรัพยากรธรณี บริเวณแอ่งลำปาง สามารถประเมินปริมาณสำรองของไต่อะตอมไมต์ ได้ทั้งหมดประมาณ 245 ล้านตัน [มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]



รูปที่ 2.13 แหล่งแร่ไต่อะตอมไมต์ บริเวณเหมืองบ้านฟ่อน จังหวัดลำปาง [โรงเรียนยานนาเวศวิทยาคม, 2557]



รูปที่ 2.14 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของไต่อะตอมไมต์

[มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 การนำไปใช้ประโยชน์

2.2.3.1 อุตสาหกรรม

ในปีค.ศ. 1866 อัลเฟรด โนเบลได้ค้นพบว่าสารไนโตรกลีเซอรินสามารถทำให้เสถียรมากกว่าถ้าถูกดัดกลืนในไดอะตอมไมต์ และไนโตรกลีเซอรินที่เก็บกับไดอะตอมไมต์มีความปลอดภัยมากกว่า ไนโตรกลีเซอรินแบบปกติ ต่อมาเขาได้จดสิทธิบัตรที่ประดิษฐ์ไดนาไมต์ขึ้น ในปี 1867

2.2.3.2 สารกรอง

ส่วนมากใช้ไดอะตอมไมต์ประมาณ 68% ซึ่งเป็นสารกรองขนาดกลางสำหรับกรองน้ำในสระว่ายน้ำ เหตุที่ใช้เป็นสารกรองเพราะมันมีรูพรุนจำนวนมาก สารกรองขนาดเล็ก ในทางเคมีชื่อ Celatom หรือ Celite ใช้ในการกรองน้ำดื่ม และกรองในอุตสาหกรรมของเหลวอื่นๆ เช่น เบียร์ ไวน์ นอกจากนี้ใช้ทำในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น กระดาษ สี เซรามิก สบู่ ผงซักฟอก

2.2.3.3 สารขัดถู

ไดอะตอมไมต์ใช้เป็นสารขัดถูอย่างอ่อนโยน โดยใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยาสีฟัน สารขัดเครื่องโลหะ และ สครับขัดหน้า

2.2.3.4 สารฆ่าแมลง

ไดอะตอมไมต์สามารถใช้เป็นยาฆ่าแมลง โดยไดอะตอมไมต์เป็นผงขนาดเล็กสามารถดูดซึมของเหลวจากชั้นนอกสุดที่เป็นสารเคลือบของแมลง ทำให้แมลงตายได้

2.2.3.5 สารฉนวนกันความร้อน

ไดอะตอมไมต์มีลักษณะเป็นฉนวนกันความร้อน ใช้ในการผลิตวัสดุกันไฟไหม้ได้

2.2.3.6 สาร DNA บริสุทธิ์

ไดอะตอมไมต์สามารถสกัดเอา DNA ออกมา ในสารเคมีเข้มข้นสูง เมื่อเทียบกับสารจำพวกซิลิเกตอื่นๆ ไดอะตอมไมต์สามารถสกัดออกมาได้ทั้ง DNA RNA และสารจำพวกโปรตีน

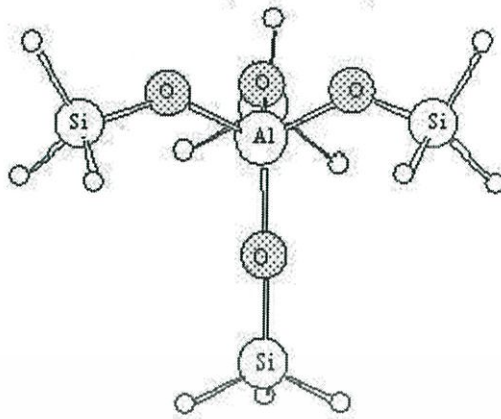
2.2.3.7 การเกษตร

ในธรรมชาติไดอะตอมไมต์น้ำจืดใช้ในการการเกษตรโดยใช้ผสมกับสารเพื่อไม่ให้สารจับเป็นก้อน เช่น ผสมในสารฆ่าแมลง สามารถใช้กำจัดหนอน โดยสารฆ่าแมลงดังกล่าวเป็นสารอินทรีย์ทำให้มีความปลอดภัยต่อผู้บริโภค [วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี, 2558]

2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ (zeolite) ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของ ซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิคอน(หรืออะลูมิเนียม)อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม(ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร) [วิชาการดอทคอม, 2558]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ [วิชาการดอทคอม, 2558]

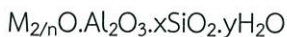
ซีโอไลต์ เป็นสารในรูปแร่อลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติดูดน้ำได้ดี ดังนั้นเมื่อนำไปใช้โดยใส่ลงไปในดินจึงช่วยทำให้ดินมีความสามารถอุ้มน้ำได้สูงขึ้น และทำให้พืชที่ปลูกสามารถใช้น้ำในดินได้ขึ้น นอกจากนั้นซีโอไลต์ยังมีคุณสมบัติอื่น ๆ ที่มีคุณค่าอีกหลายประการ เช่น มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกสูงมากรวมทั้งความสามารถในการดูดซับโมเลกุล สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์หลายชนิด ไม่ว่าจะเป็นสารที่ไม่มีพิษภัยหรือสารพิษต่างๆที่อาจก่อให้เกิดภาวะปนเปื้อนต่อสิ่งแวดล้อม

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะทำให้หน้าซีโอไลต์ไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป [วิชาการดอทคอม, 2558]

2.3.1 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นแร่ที่ประกอบด้วย ผลึกของอะลูมิโนซิลิเกตที่มีน้ำผลึกของโลหะอัลคาไลน์ หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทซึ่งโดยมากจะเป็นโลหะโซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม สตรอนเชียม และแบเรียม โดยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์จะมีลักษณะเป็น โครงสร้าง 3 มิติ ของอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4) และซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) ซึ่งประกอบด้วยอะลูมิโนซิลิเกต โดยมีการเชื่อมต่อของอะตอมออกซิเจนอะตอมแบบไม่สิ้นสุดคือเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer) สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์เป็นดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



n = คือ วาเลนซีของแคตไอออน (M) โดยมาก เท่ากับ 1 และ 2 ของโลหะอัลคาไล หรือ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ตามลำดับ

x = คือ จำนวนโมลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y = คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

โครงสร้างซีโอไลต์แบ่งออกเป็น

2.3.1.1 โครงสร้างปฐมภูมิ

SiO_4 และ AlO_4 แต่ละหน่วย จะจัดเรียงตัวในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) เชื่อมต่อกันโดยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางส่วนอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่จุดยอดมุมสามเหลี่ยมทรงสี่หน้า

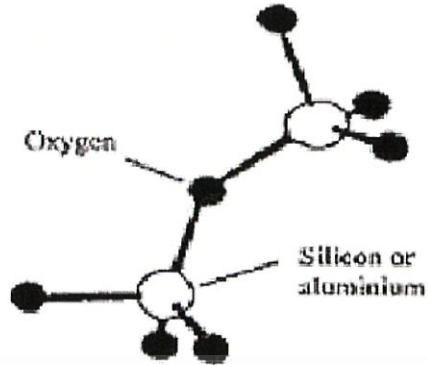
2.3.1.2 โครงสร้างทุติยภูมิ

จะเกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิแต่ละหน่วยมาเชื่อมต่อกัน โดยอาศัยจุดยอดมุมทั้งสี่เป็นจุดเชื่อมต่อ เพื่อให้ได้เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้น โครงสร้างที่เกิดจากโครงสร้างชั้นปฐมภูมิมาเชื่อมต่อกันเป็นวงขนาดเล็กในรูปแบบต่างๆ กัน เช่น สี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม และแปดเหลี่ยมโดยเป็นวงเดี่ยว หรือวงซ้อนก็ได้ เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ

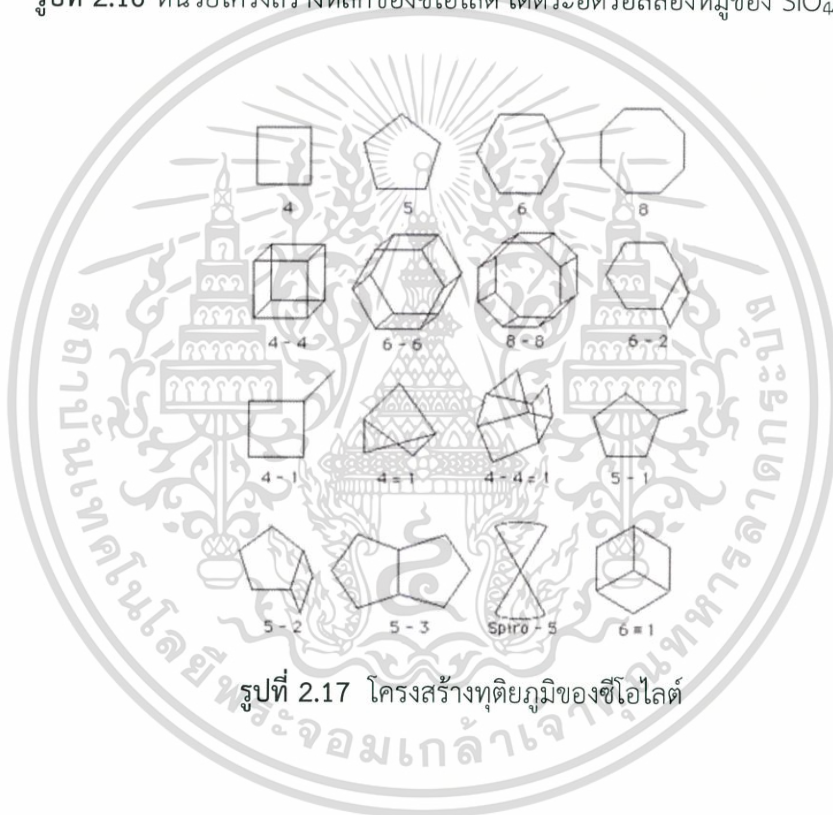
2.3.1.3 โครงสร้างรูปทรงหลายหน้า

เมื่อนำโครงสร้างทุติยภูมิ มาเชื่อมต่อกันจะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่ ซีโอไลต์ต่างชนิดกัน จะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ทำให้คุณสมบัติของซีโอไลต์นั้นๆ มีคุณสมบัติแตกต่างกันไปด้วย

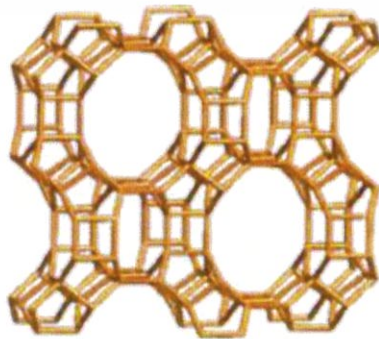
องค์ประกอบอีกส่วนหนึ่งของซีโอไลต์ คือ ไอออนบวก ซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุลบที่เกิดจากอะลูมิเนียมในรูปทรงหลายหน้า เมื่ออะลูมิเนียมที่มีประจุบวกสามเข้ามาแทนที่ซิลิกอนที่มีประจุบวกในทรงสี่หน้า จึงจำเป็นต้องมีประจุบวกจากภายนอกเข้ามาดุลประจุ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นกรด



รูปที่ 2.16 หน่วยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ เตตระฮีดรอลสองหมู่ของ $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$



รูปที่ 2.17 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์



รูปที่ 2.18 ซีโอไลต์ธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นแบบเปิดประกอบด้วยช่องว่าง และการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลจำนวนมาก ซึ่งมีแคทไอออน และโมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ภายใน โดยสามารถแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchange นำไปใช้ขบวนการ water softening และ water treatment นอกจากนี้โลหะอื่นๆ เช่น ตะกั่ว พรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออน ก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน ยังมีคุณสมบัติเป็น resersible dehydration ซึ่งเป็น Molecular sieve ที่ทำให้มีคุณสมบัติต่างจากการดูดซับอื่น และยังแสดงคุณสมบัติเป็นสารดูดซับที่ดี สามารถแยกแก๊สและไอของผสม เช่น แอมโมเนีย ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ได-ออกไซด์ได้ด้วย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกัน

โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์จะมีความสัมพันธ์กับสมบัติต่างๆ ดังนี้

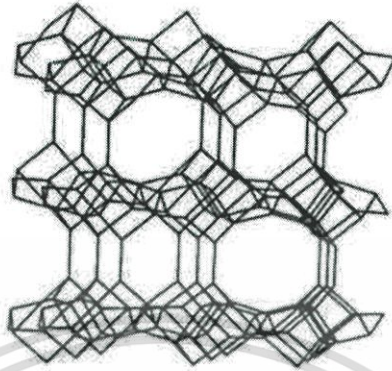
1. High degree of hydration
2. Low density and large void volume when dehydration
3. Stability of crystal structure
4. Cation exchange properties
5. Uniform molecular sized channels
6. Various Physical properties
7. Adsorptions of gas and vapour
8. Catalytic properties

2.3.2 ชนิดของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ ซีโอไลต์ที่พบตามธรรมชาติ (natural or mineral zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolite) ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ที่พบตามธรรมชาติมีมากกว่า 35 ชนิด ส่วนซีโอไลต์สังเคราะห์ขึ้นมีถึงประมาณ 100 ชนิด ซีโอไลต์มี 2 ชนิด ดังนี้

2.3.2.1 ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (Mineral zeolites or Naturally occurring zeolites) ซึ่งส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโนหรือไดวาเลนท์เบส (mono and divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น faujasite erionite offretite chabazite clinoptilolite เป็นต้น ซีโอไลต์ธรรมชาติเดิมนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้าง ในทางอุตสาหกรรมใช้เป็น filter ในอุตสาหกรรมกระดาษ หลังจากได้ค้นพบคุณสมบัติการเป็น molecular sieves และเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ion exchange จึงได้นำมาใช้เป็น molecular sieves adsorbent ในอุตสาหกรรมแยก ก๊าซธรรมชาติและแยกแอมโมเนียในขบวนการกำจัดน้ำทิ้ง



รูปที่ 2.19 ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด clinoptilolite

2.3.2.2 ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolite) เกิดจากการทำปฏิกิริยาเบสิกออกไซด์ต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ที่มีน้ำผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดได้ตั้งแต่เป็นเจล (gelatin) จนถึงรูปที่เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (sandlike) ได้แก่ Zeolite A, Zeolite Y, Zeolite F, Zeolite M เป็นต้น

2.3.3 ประโยชน์ของซีโอไลต์

2.3.3.1 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Hydrogenation, Iskylation, Aromatization และ Isomerization เป็นต้น

2.3.3.2 ใช้เป็น Sorption agent เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถ ดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด เช่น ใช้ในขบวนการ defying ของ natural gas แยก CO_2 และสารประกอบซัลเฟอร์จากแก๊สธรรมชาติแยกสารที่ทำให้เกิดสาร มลภาวะ เช่น SO_2 , NO_2 และ O_2 จากอากาศ เป็นต้น

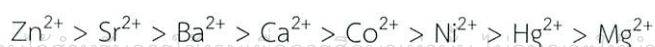
2.3.3.3 Water softeners ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกในโครงร่างผลึกกับแคลเซียมไอออนหรือแมกนีเซียมไอออนได้จึงช่วยลดความกระด้างของน้ำ

2.3.3.4 ใช้เป็น ion exchange resins จากคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของ

ซีโอไลต์ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นเรซิน เพื่อแลกเปลี่ยนกับไอออนบวก Univalent หรือ Divalent Selectivity ของซีโอไลต์ของไอออนบวกที่เป็น Univalent จากมากไปหาน้อย ดังนี้



สำหรับไอออนบวกที่เป็น Divalent มีดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พฤติกรรมการแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของไอออนบวก เช่น ขนาด ประจุ
- อุณหภูมิ
- ความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลาย
- ชนิดของไอออนบวกที่รวมตัวกับไอออนบวกในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน aqueous solution)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

2.3.3.5 ใช้เป็น Detergent builder ซีโอไลต์เป็นที่นิยมในต่างประเทศที่เจริญแล้ว โดยใช้เป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับทำผงซักฟอก คือมีค่า Capacity และ Kinetics ซึ่งทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นไปได้มากและเร็ว นอกจากนี้ ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตได้อีกด้วย ซึ่งฟอสเฟตทำให้ฟิซน้ำหรือพวกสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ทำให้มีปัญหาในการกำจัดและเมื่อมีการตายแล้วทับถมกันเข้าจึงทำให้ น้ำเน่าเสียและสัตว์น้ำที่จำเป็นลดจำนวนลงได้เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

โครงสร้างของซีโอไลต์เป็นแบบเปิดประกอบไปด้วย channel หรือ interonected void จำนวนมากซึ่งมีไอออนบวกและโมเลกุลของน้ำเกาะเชื่อมอยู่ภายใน ไอออนบวกนี้สามารถเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchanger เมื่อโมเลกุลของน้ำผ่านเข้ามาในช่องว่างทำให้ไอออนที่อยู่ในสารละลายสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในโครงสร้างได้คุณสมบัติดังกล่าวนำไปใช้ในกระบวนการ water softening และ water tretment ปฏิกิริยานี้ซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยน Na^+ กับ Ca^{++} ที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง ในขณะที่ปล่อยให้ น้ำกระด้างไหลผ่านเม็ดของซีโอไลต์ ดังนั้น น้ำที่ผ่านออกมาจะมีปริมาณ Na^+ เพิ่มขึ้นก็จะเป็นการป้องกันการเกิดตะกรันขึ้น นอกจากนี้โลหะหนักอื่นๆ เช่น ตะกั่ว พรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน

ซีโอไลต์ เมื่อได้รับความร้อนโมเลกุลของน้ำภายในช่องว่างจะหลุดออกมาและน้ำจะระเหยออกมาอย่างต่อเนื่องโดยโครงสร้างโมเลกุล (Dehydrated structure) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือบอบสลายหลังจากที่มีการ dehydration แล้วช่องว่างในโครงสร้างโมเลกุลสามารถถูกเติมน้ำได้เช่นเดิมซึ่งเรียกว่า reversible dehydration

ซีโอไลต์ ได้ชื่อว่าเป็น Molecular sieve เนื่องจากโมเลกุลมีช่องว่างที่สม่ำเสมอจำนวนมาก ซึ่งสามารถแสดงคุณสมบัติคล้าย sieve บนโมเลกุลที่มีช่องว่างที่สม่ำเสมอ

2.3.4 การตรวจสอบซีโอไลต์

จากการที่ห้องตลาดได้มีการโฆษณาอย่างมากมายเราสามารถตรวจสอบซีโอไลต์ได้โดย

2.3.4.1 การดูด้วยตาเปล่า เราไม่สามารถแยกซีโอไลต์ได้ด้วยตาเปล่า

2.3.4.2 สีของซีโอไลต์ ความเป็นจริงแล้วตัวอะลูมิโนซิลิเกต $Al_2O_3SiO_2$ ซึ่งเป็นแร่ที่มีคุณสมบัติเป็นซีโอไลต์ขาวบริสุทธิ์ เช่น ที่ใช้ในผงซักฟอกยี่ห้อเปาปุ่นจีน แต่ซีโอไลต์ที่เรานำมาใช้ในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ เรานำมาจากธรรมชาติมีเปอร์เซ็นต์ของ Al_2O_3 และ SiO_2 อยู่ประมาณ 65-85% และแร่ธาตุอื่นๆ ปะปนมาในสัดส่วนที่แตกต่างกันไป ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดสีต่างๆ ของซีโอไลต์ เช่น สีน้ำตาลจะเกิดออกไซด์ของเหล็ก เพราะฉะนั้นสีจึงไม่ใช่ตัวบ่งบอกว่าซีโอไลต์นั้นเป็นของจริงหรือของปลอม มีประสิทธิภาพดีหรือไม่ดี

2.3.4.3 ความฟูหรือความหนักเบาของซีโอไลต์ ก็ไม่ได้บ่งบอกถึงความแท้และประสิทธิภาพของซีโอไลต์ เพราะประสิทธิภาพของซีโอไลต์จะวัดเป็นความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกต่อน้ำหนักซีโอไลต์ (C.E.C.) ซีโอไลต์ปั้นแร่ประเภท “หิน” จึงมีน้ำหนักพอสมควรไม่เบาหรือฟูตามที่เข้าใจกัน

2.3.4.4 การปลอมปนซีโอไลต์ในห้องตลาดนั้นมีจริง โดยการนำเอาดินพวกที่ใช้ทำเซรามิก ดินเผา เเท้คัม ดินขาว เบนโทไนท์ หรือพวกวัสดุมาบรรจุขาย

2.3.4.5 การตรวจสอบโดยการเอ็กซ์เรย์ (X-Ray Diffraction) เท่านั้นที่จะบอกได้ว่าเป็นซีโอไลต์แท้ และมีโครงสร้างเป็นชนิดใด

2.3.4.6. การวัดคุณสมบัติในการลดปริมาณแอมโมเนียในน้ำ โดยซีโอไลต์ที่ดีจะลดปริมาณแอมโมเนียได้มากกว่า และมีค่าเป็นกลางไม่มีผลต่อพีเอช

2.3.5 สมบัติของซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึก มีรูพรุนระดับจุลภาค ทำให้มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่เป็นเอกลักษณ์อยู่ 3 ประการ คือ

1. สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccants)
2. สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange)
3. สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieving)

2.3.5.1 สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccants)

ซีโอไลต์ในธรรมชาติจะมีอัตราส่วน Si/Al ต่ำ ซึ่งจะมีความเป็นขั้วสูง ทำให้สามารถดูดซับสารที่มีขั้ว เช่น น้ำ ได้ดี เนื่องจากมี exchanged cation ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก และ exchanged cation เป็นตัวที่เกิดอันตรกิริยากับน้ำได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ขนาดและลักษณะของรูพรุนที่อยู่ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

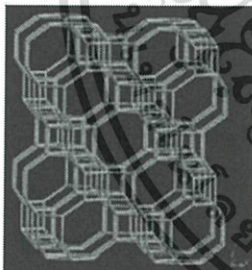
ระดับจุลภาค ทำให้โมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับเกิดอันตรกิริยากับผนังรูพรุนของซีโอไลต์ได้ดี และน้ำเกิดอันตรกิริยากันเองระหว่างโมเลกุลที่ผิวภายในรูพรุน ทำให้สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดในสภาวะปกติได้ เราเรียกการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กนี้ว่า Capillary condensation

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับได้แก่

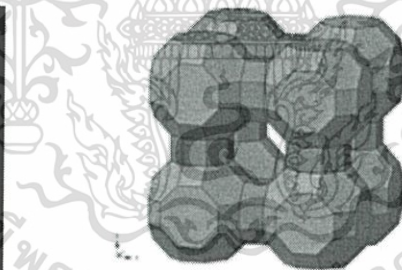
1. อัตราส่วน Si/Al ratio

ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio ต่ำ(1-3) เช่น Zeolite A, Zeolite X จะมี negative framework charge และ exchangeable cation สูง ทำให้รูพรุนมี electrostatic field สูง ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio เท่ากับ 1 จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ดีที่สุด ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio สูงขึ้นไปจะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง เราสามารถพิจารณาความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์โดยตรงจากองค์ประกอบของ unit cell ของซีโอไลต์นั้นๆ

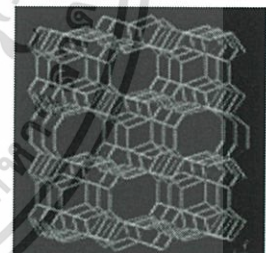
Chabasite	$[Ca^{2+}_6 (H_2O)_{40}] [Al_{12}Si_{24}O_{72}]$
ZK-5	$[(Na^+, Ca^{2+})_{12} (H_2O)_{40}] [Al_{12}Si_{36}O_{96}]$
Ferrierite	$[Mg^{2+}_2, Ca^{2+}_2 (H_2O)_{18}] [Al_6Si_{30}O_{72}]$



Chabasite



ZK-5



Ferrierite

รูปที่ 2.20 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

เนื่องจากขนาด unit cell ของซีโอไลต์แต่ละชนิดไม่เท่ากัน เราอาจพิจารณาจากจำนวนโมลของน้ำต่อจำนวนโมลของ T-atom หรือ oxygen ดังนี้

- Chabasite $40/36 = 1.1$
- ZK-5 $44/48 = 0.9$
- Ferrierite $18/36 = 0.5$

การวัดที่ถูกต้องจะได้จากการทดลองเท่านั้น ซึ่งวิธีที่ง่ายที่สุดคือการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ชนิดของ exchangeable cation

ความมีขั้วและความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์นอกจากจะขึ้นกับอัตราส่วน Si/Al ratio แล้วยังขึ้นกับ ชนิดของ exchangeable cation ในรูพรุนด้วย ไคคอนแต่ละชนิดมี Hardness-Softness ที่แตกต่างกันขึ้นกับขนาดและประจุของไอออน ทำให้อันตรกิริยาของน้ำกับไอออนบวกแตกต่างกันด้วย โดยไอออนบวกที่มีขนาดเล็กและมีประจุสูงจะมี Charge density สูง จัดเป็น Hard cation และไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่และมีประจุต่ำจะมี Charge density ต่ำ จัดเป็น Soft cation โดยน้ำจะมีอันตรกิริยากับ Hard cation แรงกว่า Soft cation พิจารณา alkali cation พบว่า Hardness เรียงลำดับจาก $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ และพิจารณา cation ในคาบเดียวกัน $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

ตารางที่ 2.4 แสดงค่า Isolated vibration และ Bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์

สารดูดซับ	Isolated v-OH	Bonded v-OH
Pure water	3756	3428, 3256
Porous Glass	3740	-
LiX	3720	3400, 3200
NaX	3687	3544, 3250
KX	3648	3400, 3250

ซีโอไลต์ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ที่มีขนาดเล็กกว่า จะมีความหนาแน่นของประจุมากกว่า นั่นคือ Li^+ จะดึงอิเล็กตรอนจากออกซิเจนอะตอมของน้ำ ทำให้ O-H bond สั่นลงและมีค่า vibration frequency ของ O-H ของน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับ Li^+ จึงมีค่าสูงกว่า Na^+ และ K^+ ตามลำดับ

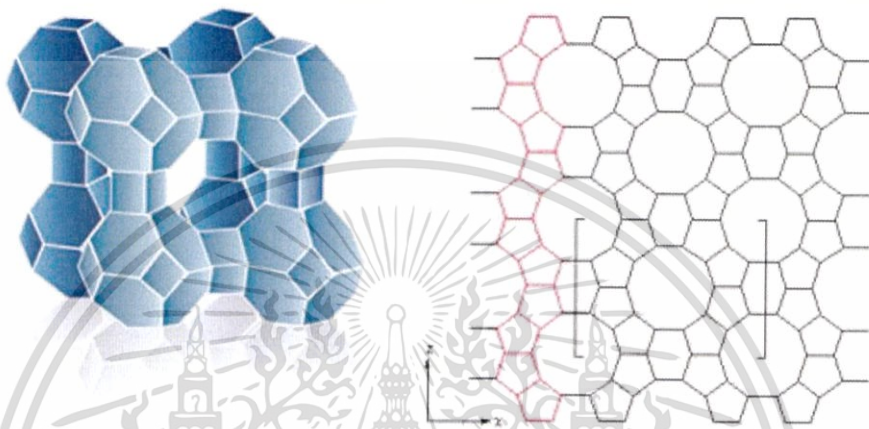
การดึงน้ำจากรูพรุนซีโอไลต์ ต้องใช้พลังงานมากกว่าปกติ เนื่องจากต้องสลาย interaction ต่าง ๆ ดังนี้

- Water-cation cluster เมื่อมีน้ำดูดซับในรูพรุนเต็มที่
- น้ำกับ พื้นผิว ที่มี electrostatic field สูง
- Capillary force ในรูพรุน

3. ขนาดและลักษณะของรูพรุน

ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าจะสามารถดูดซับน้ำได้ปริมาณมากกว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก แต่อันตรกิริยาของน้ำกับพื้นผิวภายในของซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่จะเกิดได้ไม่ดี ทำให้การยึดติดของน้ำไม่แข็งแรงเท่ากับซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจาก capillary force ซึ่งจะเอกลำน้ำเป็นเอกลำน้ำที่สวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่นานนักน้ำจะไหลออกไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษา ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

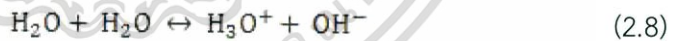
เกิดได้ดีในรูพรุนขนาดเล็กนั่นเอง เช่น ซีโอไลต์ X มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากกว่าซีโอไลต์ A แต่การยึดติดของน้ำจะต่ำกว่า นอกจากนั้นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ cage จะมี interaction กับน้ำได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ channel เนื่องจาก water-cation cluster สามารถเกิดขึ้นและคงสภาพได้ดีในโครงสร้างแบบ cage



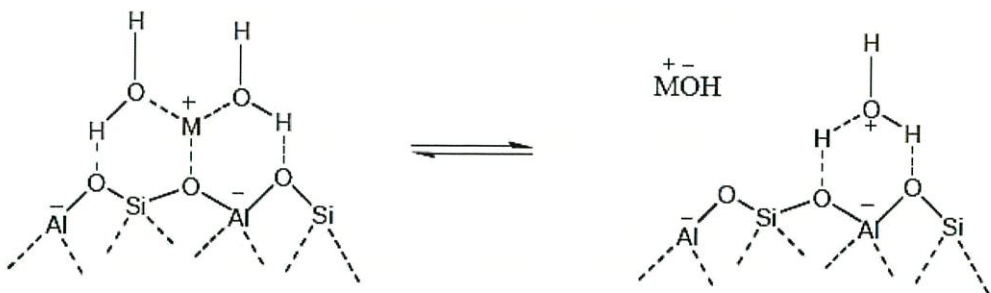
รูปที่ 2.21 Zeolite A

2.3.5.2 สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange)

น้ำที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังสมการ



ไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium Ion) ที่เกิดจากปฏิกิริยา สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนรูปที่ 2.22 การแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

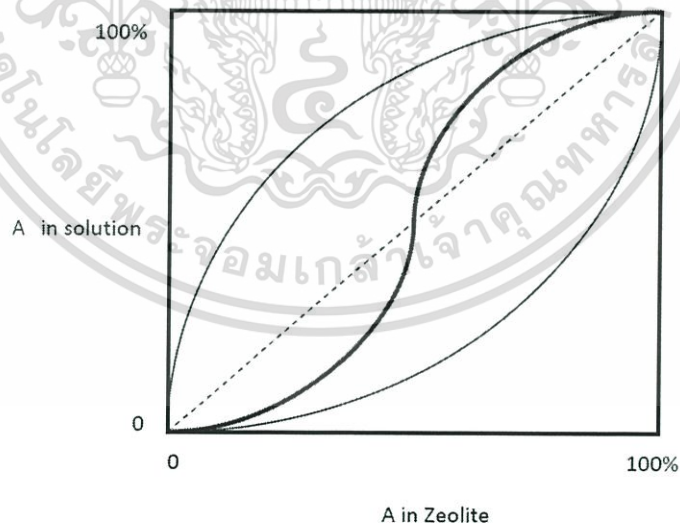
ปฏิกิริยาลักษณะเช่นนี้ จะเกิดได้กับเฉพาะซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบสูง ซึ่งดูดซับน้ำได้ดี ดังนั้นเมื่อเกิดการ hydrolysis ของน้ำในโครงสร้าง ไอออนบวกบางส่วนที่ดุลประจุลบของโครงสร้างซีโอไลต์อยู่นั้นคือ hydronium ion จากน้ำที่อยู่ในซีโอไลต์นั่นเอง จากสมการ 2.8 จะเห็นได้ว่า สารละลายภายในรูพรุนของซีโอไลต์ จะมี hydroxide ion ที่มีความเป็นเบสเหลืออยู่ เป็นเหตุให้สารละลายที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์มี pH สูงถึง 9.5 เมื่อล้างด้วยน้ำ DI จะพบว่าน้ำที่ผ่านการล้างจะมี pH มากกว่า 7 เสมอ เนื่องจากจะเกิด hydrolysis ให้ hydroxide ion ออกมาเรื่อยๆ

ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm)

การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นปฏิกิริยาเคมีชนิดหนึ่งโดยมี “สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนบวก” ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่

1. โครงสร้างซีโอไลต์ (Framework)
2. ไอออนบวกที่ดุลอยู่ในโครงสร้าง (Exchangeable Cation)
3. ไอออนบวกตัวใหม่ (Another Cation)

ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm) จะได้มาจากการทดลองเท่านั้น โดย Ion Exchange Isotherm จะแสดงสัดส่วนความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลายและในซีโอไลต์ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ สมดุลการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ขึ้นกับอุณหภูมิของการแลกเปลี่ยน ปกติพิจารณาการแลกเปลี่ยนที่อุณหภูมิคงที่ และความเข้มข้นของไอออนเปลี่ยนไป

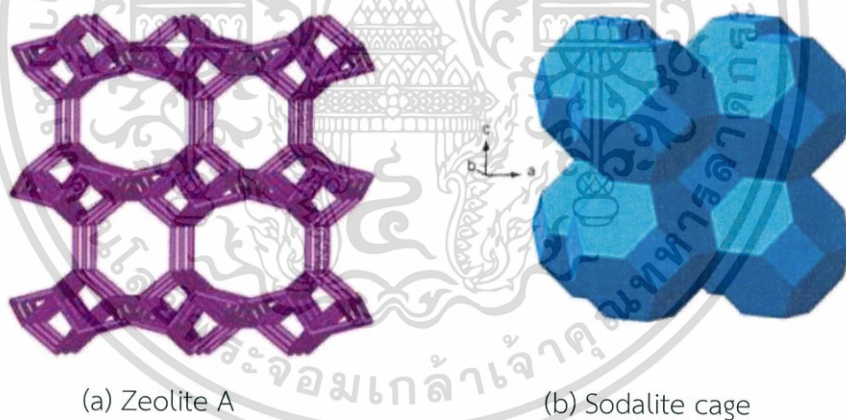


รูปที่ 2.23 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายและซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.23 หากพิจารณาในส่วนของสารละลาย (แกน Y) เมื่อมีไอออนบวก A อยู่ในสารละลาย 20% อีก 80% ที่เหลือคือ ไอออนบวก B และที่มีไอออนบวกในสารละลาย A 100% ก็แสดงว่าไม่มี ไอออนบวก B อยู่ในสารละลายเลย และในทำนองเดียวกันสำหรับไอออนบวกในซีโอไลต์ (แกน X) สำหรับค่าในอุดมคติ เมื่อมีไอออนใดในสารละลายมาก ที่สมดุลก็จะมีไอออนนั้นมากเช่นกัน ดังแสดง โดย isotherm (เส้นประ) แต่ในความเป็นจริงแล้ว ปริมาณไอออนบวกในซีโอไลต์ไม่ได้เป็นส่วน โดยตรงกับ interaction กับ framework ของซีโอไลต์แต่ละชนิดได้แตกต่างกัน ขึ้นกับ Hardness – Softness ของไอออนบวกและ Hardness – Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์ Hardness-Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์ จะพิจารณาจากความหนาแน่นของ negative framework

- ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ จะ hard กว่าซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง
- ซีโอไลต์ที่มี Si/Al เท่ากัน รูพรุนเล็กกว่าจะ hard มากกว่า Cation ที่ hard มี interaction ได้กับ ซีโอไลต์ ที่ hard เช่น Zeolite X (Si/Al ~1) จะ hard กว่า Zeolite Y (Si/Al ~2.5), Sodalite cage hard กว่า Zeolite A



รูปที่ 2.24 ซีโอไลต์ (a) Zeolite A และ (b) Sodalite cage

2.3.5.3 สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieving)

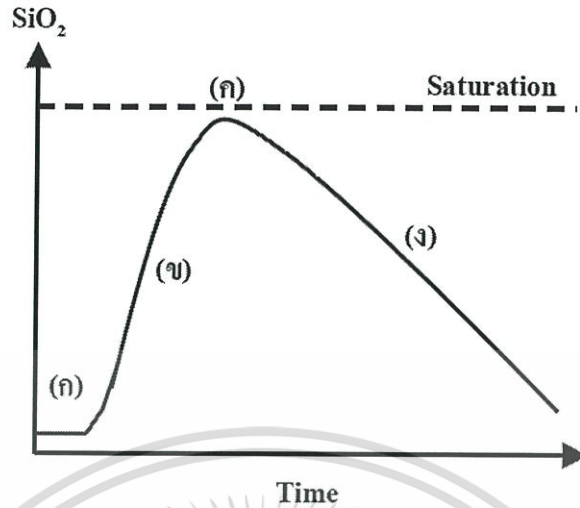
จากการที่ซีโอไลต์มีรูพรุนระดับจุลภาค (Microporosity) เมื่อให้ความร้อนจนน้ำระเหยจากรูพรุนจนหมด รูพรุนจะมีสภาพว่างเปล่า (Space) ที่สะสมพลังงานไว้อย่างน้อยเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการคายซับน้ำออกจากรูพรุน เราอาจพิจารณาได้ว่า สภาวะที่เกิด space ในรูพรุนเช่นนี้ เป็นสภาวะเร้า (Excited State) ของซีโอไลต์ ซึ่งพร้อมที่จะดูดซับโมเลกุลใดๆ ที่สามารถแพร่ผ่านเข้ามาในรูพรุน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ ความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์ จึงเกิดจากแรงขับทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อให้พลังงานของระบบลดลง การดูดซับจึงเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic Process) เสมอ จะมากหรือน้อยขึ้นกับ interaction ระหว่างผนังรูพรุนซีโอไลต์ (Wall) กับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไว้ ด้วยเหตุนี้ในสภาวะปกติ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำจึงมีน้ำดูดซับในรูพรุนเสมอ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงขึ้น จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง แต่จะสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น ดังนั้นเมื่อให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำออกจากรูพรุน ซีโอไลต์จึงมีความสามารถในการดูดซับสารชนิดต่างๆได้ไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมระหว่างความเป็นขั้วของซีโอไลต์และความเป็นขั้วของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ กล่าวคือซีโอไลต์ที่มีขั้วสูง (Si/Al ต่ำ) จะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วสูง ส่วนซีโอไลต์ที่มีขั้วต่ำ (Si/Al สูง) จะดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดี นอกจากนั้น ขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่แตกต่างกัน จะมี interaction กับ ซีโอไลต์ได้แตกต่างกันด้วย เราจึงสามารถใช้ซีโอไลต์เป็นสารดูดซับในการ คัดแยกโมเลกุลได้อย่างละเอียด แม้ว่าโมเลกุลเหล่านั้นจะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เนื่องจาก configuration และ conformation ที่ต่างกัน ก็ทำให้ความสามารถในการแพร่และดูดซับในซีโอไลต์ต่างกันไปด้วย ด้วยสมบัติที่พิเศษและเฉพาะตัวเช่นนี้ เราจึงให้สมญาซีโอไลต์ว่าเป็น ตัวกรอง โมเลกุล (Molecular Sieve) นั่นเอง

2.3.6 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal Processes) การทำปฏิกิริยานี้จะถูกทิ้งไว้ตามระยะเวลา ความดัน และอุณหภูมิที่กำหนด ภายใต้ ปริมาณน้ำที่มีมากเกินพอ อย่างไรก็ตามได้มีวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ซึ่ง ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิน้ำเดือด

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์แบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.16 เริ่มจากขั้นตอน (ก) เป็น ช่วงเริ่มการละลายของซิลิกาซึ่งเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ขั้นตอน (ข) เป็นขั้นตอนที่ซิลิกาละลายอย่างรวดเร็ว จนถึงจุดอิ่มตัว และเริ่มเกิดผลึกซีโอไลต์ในขั้นตอน (ค) ส่วนในขั้นตอน (ง) ซิลิกาในสารละลายถูกใช้ในการเกิดซีโอไลต์ซึ่งในขณะนั้นก็มีการเกิดการละลายของซิลิกาเกิดขึ้นด้วยแต่มีในปริมาณที่น้อยกว่า



รูปที่ 2.25 ขั้นตอนการละลายของซิลิกาและการเกิดซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ทำได้โดยการนำแหล่งของซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) และ สารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะผสมกัน ซึ่งไฮดรอกไซด์จะเป็นตัวช่วยเปลี่ยนซิลิกาให้อยู่ในรูปของ ซิลิเกต โดยสารละลายที่ผสมกันแล้วเรียกว่าเจล ซึ่งเป็นสาร hydrous metal aluminosilicate ที่ เกิดจากการเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ของซิลิเกตและอะลูมินตที่อยู่ใน สารละลาย โดยมีกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation-polymerization mechanism) เจลที่ได้สามารถนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการตกผลึกภายใต้กระบวนการปรับปรุง คุณภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 175 องศา เซลเซียส อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจใช้อุณหภูมิสูงถึง 300 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้เป็นความดัน ออโตจีเนียส (autogenous pressure) ซึ่งมีค่าประมาณใกล้เคียงกับความดันไอที่อิ่มตัว (saturated vapor pressure) ของน้ำที่อุณหภูมิที่กำหนด ระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกอาจมีค่าตั้งแต่สองถึงสาม ชั่วโมง ไปจนถึงระยะเวลาที่เป็นวัน (Breck, 1974 และ Dyer, 1988)

2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas)

แก๊สสังเคราะห์ (Syngas , or synthesis gas) เป็นแก๊สเชื้อเพลิงผสมในสถานะแก๊สส่วนผสม หลักประกอบด้วย ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ชื่อนี้เพราะถูกใช้เป็น ตัวกลางในการผลิต synthetic natural gas (SNG) และ แอมโมเนีย หรือ เมทานอล นอกจากนี้ แก๊ส สังเคราะห์ ยังใช้สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง เชื้อเพลิงในรูปของแก๊สนับเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด ในการนำไปใช้งาน สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ปัจจุบันเชื้อเพลิงในสภาพแก๊สที่มีการใช้งานอย่าง แพร่หลายคือ มีเทน (methane) หรือแก๊สธรรมชาติ (natural gas) และ LPG (liquid petroleum gas) ซึ่งเป็นผลผลิตจากอุตสาหกรรมแยกแก๊ส และโรงกลั่นน้ำมัน สามารถผลิตปิโตรเลียมสังเคราะห์ เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงและตัวหล่อลื่นในการผลิตแก๊สโวลีนอีกด้วย แก๊สสังเคราะห์เผาไหม้ได้ดี และถูก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำไปใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายในบ่อยๆ แต่มีความหนาแน่นของพลังงานน้อยกว่าครึ่งหนึ่งของแก๊สธรรมชาติเท่านั้น [วิชาการคอม, 2558 และ วีกิพีเดีย, 2558]

2.4.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการเคมีร้อนส่วนใหญ่เป็นแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ไฮโดรเจน เป็นต้น กระบวนการเคมีความร้อนที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการหลัก แตกต่างกันในสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming processes) และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification processes) [วิชาการคอม, 2558]

2.4.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes)

กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวหรือแก๊สเป็นแก๊สสังเคราะห์ โดยอาศัยสารอื่นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำ กระบวนการที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (Steam methane reforming, SMR) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน (CH_4) และไอน้ำ (H_2O) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ดังสมการด้านล่าง



ปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (Reversible reaction) และเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีการดูดความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) โดยทั่วไปกระบวนการนี้ จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาด้วย [Mingting Xu และคณะ, 1997]

2.4.1.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Processes)

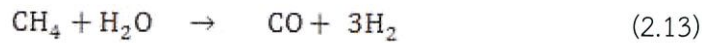
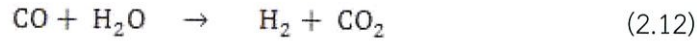
กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งไปเป็นแก๊สเชื้อเพลิง โดยอาศัยหลักการการเผาไหม้ในภาวะที่มีอากาศจำกัด ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์และเถ้าจะถูกกำจัดออกจากการเกิดผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่ากระบวนการเผาไหม้ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป แก๊สสังเคราะห์ที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมถึงแก๊สเชื้อเพลิง กระบวนการนี้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงแข็งได้หลากหลายชนิด เช่น ถ่านหิน และชีวมวลต่างๆ

ปัจจุบันมีการพัฒนาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากเชื้อเพลิงแข็งจำพวกชีวมวล หรือขยะมูลฝอย เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลอื่นๆ เช่น ถ่านหิน หรือก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากชีวมวลถือเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) ที่สามารถผลิตกลับมาใช้ได้ในระยะเวลายั่งยืน อีกทั้งยังมีไฮโดรเจน ออกซิเจนและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ซึ่งจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นเริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลส โดยให้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดเป็นปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการที่ 2.11-2.14



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนี้จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

2.5 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.5.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)



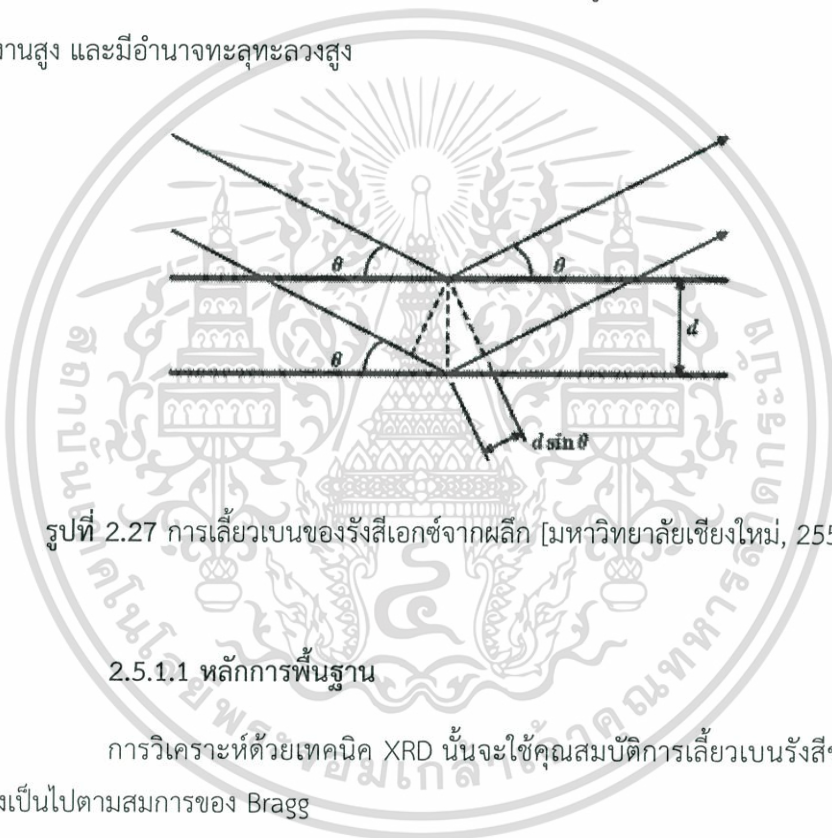
รูปที่ 2.26 เครื่อง X-ray Diffractometer [มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]

เป็นการนำรังสีเอ็กซ์มาวิเคราะห์วัสดุอย่างแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของธาตุต่างๆ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 100 อังสตรอม ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1895 โดย ศ. เรินต์เกน ในขณะที่กำลังทดลองศึกษารังสีแคโทด ต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์ของสสาร ซึ่งเกิดประโยชน์มากมาย รังสีเอ็กซ์สามารถผลิตขึ้นได้โดยเกิดจากการกระตุ้นอะตอมของวัสดุเป่าด้วยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงวิ่งเข้าตกระทบวัสดุเป่า เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของวัสดุเป่า เมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิความเร็วสูงพุ่งชนอะตอมพลังงานถูกถ่ายทอดจนหมด ทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมในวงโคจรชั้นในหลุดออกไป อะตอมที่สูญเสียอิเล็กตรอนเกิดความไม่เสถียร จะพยายามลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติ จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยของอะตอมในชั้นถัดไปกระโดดเข้าไปแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาที่มีค่า

เท่ากับผลต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นวงโคจรของอิเล็กตรอน โดยพลังงานนี้อยู่ในรูปรังสี

เอกซเรย์ทุกชนิดทั้งสั้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกซ์ที่มีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกว่ารังสีเอกซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic X-ray) รังสีเอกซ์แบบเฉพาะตัวที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนจากวงโคจรในชั้น L เข้ามาแทนที่ว่างในชั้น K เรียกรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นว่า รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นว่า รังสีเอกซ์ เค-แคแรกเทอริสติก (K-characteristic X-ray) หากเป็นการแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้น L และ M จะเรียกรังสีเอกซ์ แล-แคแรกเทอริสติก (L-characteristic X-ray) และรังสีเอกซ์ เอ็ม-แคแรกเทอริสติก (M-characteristic X-ray) ตามลำดับ ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณและคุณภาพของรังสีเอกซ์คือ กระแสไฟฟ้าในหน่วยมิลลิแอมแปร์(mA) และ ศักย์ไฟฟ้าในหน่วยกิโลโวลต์ (kV) ที่ให้กับหลอดรังสีเอกซ์ การเพิ่มกระแสไฟฟ้าทำให้ไส้หลอดร้อนมากขึ้น จึงมีอิเล็กตรอนปลดปล่อยออกมามากขึ้น เป็นผลให้ได้รังสีเอกซ์มากขึ้น ส่วนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง มีผลให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้น ส่งผลให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูง และมีอำนาจทะลุทะลวงสูง



รูปที่ 2.27 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลึก [มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]

2.5.1.1 หลักการพื้นฐาน

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นจะใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.14)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.1.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคที่ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิค ได้แก่

1. Single-Crystal Methods

โดยหลักแล้วเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอม (ความสมมาตร ตำแหน่ง และช่องว่าง เป็นต้น) ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้น จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยวจะทำการบันทึกผลการเลี้ยวเบนลงบนแผ่น Photographic plate ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันนั้นจะทำให้ผลึกเกิดการหมุน และอาศัยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีของกล้องก้าวข้ามขีดจำกัดของการตรวจวัดปริมาณของรังสีที่เลี้ยวเบนจากวิธีการดั้งเดิม วิธีการนี้จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวแต่อาศัยการเปลี่ยนมุม θ โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุนแล้วใช้ diffractometer และคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล ซึ่งจะให้ผลที่มีความแม่นยำมากกว่า

2. Powder Methods

เบื้องต้นแล้ววิธีการนี้จะใช้ในการระบุแร่ธาตุ โดยจะใช้บอกร่องประกอบ และ ตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับ Single-Crystal Methods คือ แต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer และยังสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างผลึกแล้วไม่สามารถใช้วิธีการแรกในการตรวจวัดได้

2.5.1.3 ประโยชน์ของการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ปัจจุบันมีการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในการศึกษาวัสดุกันอย่างกว้างขวาง เพื่อวัตถุประสงค์หลาย ๆ ประการแตกต่างกัน เช่น

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณหาสัดส่วนโดยน้ำหนักขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์หาค่าคงที่แลตทิซและชนิดของแลตทิซของสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์ตำแหน่งของอะตอมในเซลล์หน่วยโดยละเอียด
- การวัดความเค้นสารตัวอย่าง เช่น फिल्मบาง
- การหาขนาดของเม็ดผลึกผง
- ฯลฯ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) อาศัยการโฟกัสลำอิเล็กตรอนกราดลงบนชิ้นงานสัญญาณที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ตกกระทบกับผิวชิ้นงานจะถูกถ่ายทอดผ่านระบบตรวจวัดและระบบอิเล็กทรอนิกส์ ปรากฏบนจอภาพคล้ายกับภาพที่เห็นทางจอโทรทัศน์ โดยสามารถใช้ศึกษาสัญญาณวิทยา สภาพผิวจุดบกพร่องบริเวณใกล้ผิวของชิ้นงาน และหากมีตัวตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะก็สามารถวิเคราะห์ส่วนประกอบเคมีในระดับจุลภาควิเคราะห์ได้อีกด้วย [Mingting Xu, 1997]

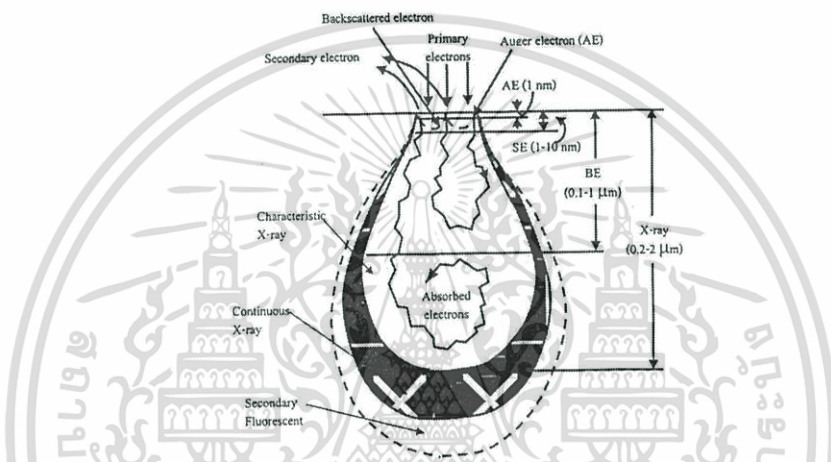
2.5.2.1 หลักการเกิดภาพ

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1000-3000 eV หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้อิทธิพลของความดันสุญญากาศ 10^{-5} - 10^{-7} ทอร์ และมีชุด Condenser lens เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดีและลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5-200 nm โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (Control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นที่ผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ออกมา อิเล็กตรอนก็จะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งสัญญาณชนิดนี้มีความสำคัญมากในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน เนื่องจากโอกาสการเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะขึ้นอยู่กับความลึกที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิที่พุ่งชนสามารถเคลื่อนที่ผ่านชิ้นงาน หากอิเล็กตรอนปฐมภูมิสามารถแทรกผ่านชิ้นงานได้ลึก โอกาสเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิก็จะน้อยลง ดังนั้นอิเล็กตรอนทุติยภูมิส่วนใหญ่จะเกิดจากบริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน สัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิด คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอน (Secondary electron image) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับลึก (ไม่เกิน 10 nm) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electron image) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 nm โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-ray image) ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ถูกกระตุ้น(Excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



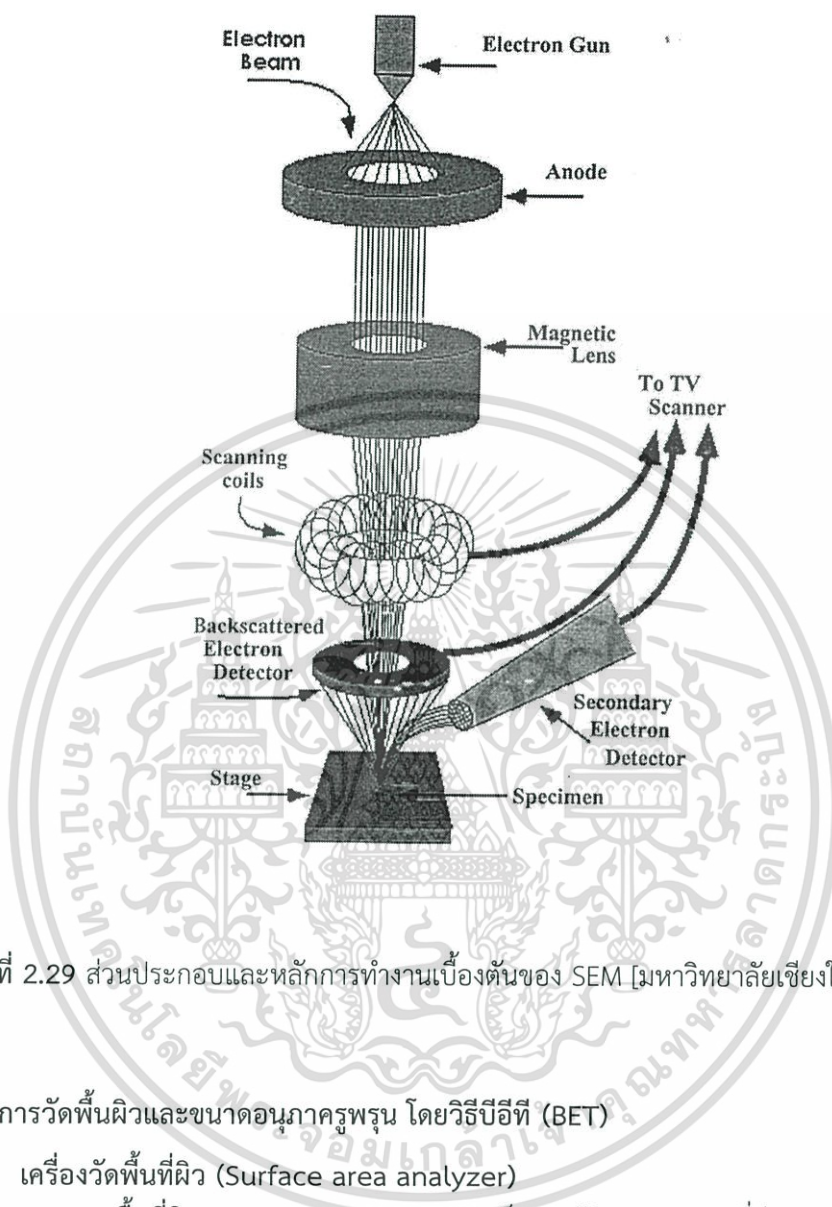
รูปที่ 2.28 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่างที่ระดับความลึกต่างๆ [มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]

2.5.2.2 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง

ในเครื่อง SEM ประกอบด้วยส่วนประกอบหลักๆ ที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron source)
2. อิเล็กโตรแมกเนติกเลนส์ (Electromagnetic lens) หรือขดลวดทำหน้าที่ควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอน
3. บีมสุญญากาศและระบบควบคุมความดัน (Control pressure system)
4. ช่องใส่ตัวอย่าง (Specimen chamber)
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal detector)
6. อุปกรณ์สร้างภาพ (Imaging devices)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM [มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558]

2.5.3 การวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET)

เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface area analyzer)

2.5.3.1 พื้นที่ผิว (Surface area) ของสาร เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามต้องการ หรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้อาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ

2.5.3.2 ทฤษฎีพื้นฐาน

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E.; BET) ได้ศึกษาการดูดซับ (Adsorption) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้น (Multilayer) ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard Temperature and Pressure, STP) พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (Monolayer) และในขณะที่เดียวกันแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า สมการ BET (BET equation) ดังแสดงในสมการ 2.15

$$P/V(P_0 - P) = [1/(V_m C)] + [(C - 1)/V_m C] \cdot (P/P_0) \quad (2.15)$$

โดยที่ P คือ ความดันของแก๊ส ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (mmHg)

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (mmHg)

V คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (m^3)

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (m^3)

C คือ ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้จากสมการ ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ 2.16 ดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W \quad (2.16)$$

โดยที่ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (m^2/g)

N_A คือ เลขอวกาโตรนัมเบอร์ (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัมโมล)

a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุลหรือเท่ากับ $V_m/22414$

S_0 คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (m^2)

W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (g)

2.5.3.3 การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารสามารถวัดโดยวิธีวัดจุดเดียว (Single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (Multipoint method) แต่โดยทั่วไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (Desorb) ออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ กัน หลังจากนั้น จึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎีของ BET ตามสมการที่ 2.6 ซึ่งสามารถเขียนในรูปสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 2.17

$$Y = a + bX \quad (2.17)$$

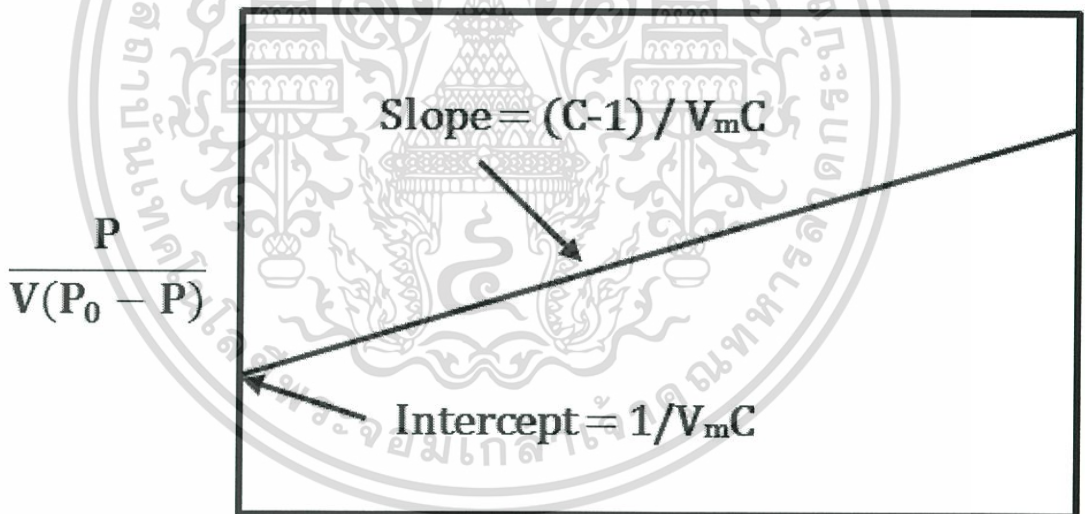
โดยที่ $Y = P/(P_0 - P)$

$$X = P/P_0$$

$$a = 1/(V_m C)$$

$$b = (C-1)/(V_m C)$$

ซึ่งมีส่วนตัด (Intercept) แกน Y เป็น $1/(V_m C)$ และความชัน (slope) เป็น $(C-1)/(V_m C)$ และ ค่าความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปคำนวณเป็นค่า P/P_0 ได้ ในขณะที่ค่า V เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้ไปเขียนกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $P/(P_0 - P)$ หรือ P/P_0 กับ $(P/P_0)/V[1-(P/P_0)]$ ตามสมการที่ 2.15 จะได้กราฟเส้นตรงที่สามารถหาค่า V_m และค่า C ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชันแล้วจึงนำค่า V_m ที่ได้จากกราฟนี้ คำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารโดยใช้สมการที่ 2.15



รูปที่ 2.30 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการปีอีที

[Mingting Xu และคณะ, 1997]

2.5.3.4 หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารจะอาศัยหลักการการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊ส ในขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนที่ (Dynamic analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อย (Inert gas) (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊ส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผัน โดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่าน เซลล์นำความร้อน (Thermal conductivity cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

2.5.3.5 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง

โดยทั่วไป เครื่องจะประกอบด้วย

1. ตัวจ่ายแก๊ส ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่างๆ ของเครื่อง
2. เครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด คือแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สพา (Carrier gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
3. ระบบใส่ตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิว ซึ่งจะอยู่ระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนด้านขวาและด้านซ้าย
4. เซลล์นำความร้อน มี 2 ชุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนทั้งสอง (ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง) เมื่อเกิดการดูดซับและการคายแก๊สออกมา แล้วจึงแปลงสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและคายออกมา

2.5.4 การวิเคราะห์โดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy)

เมื่อปี ค.ศ. 1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอ็กซ์ (X-ray) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1-100.00 อังสตรอม หรือ 0.01-10.00 nm แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 0.07-0.20 nm รังสีเอ็กซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์ต่างๆ ดังเช่นผู้ที่ได้รับรางวัลโนเบลไปหลายท่าน ซึ่งล้วนแต่ได้ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ของรังสีเอ็กซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์กับสสาร (Matter) นั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสงบางชนิด (Emission) การดูดกลืน (Absorption) การกระเจิง (Scattering) หรือการเลี้ยวเบน (Diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละสสารที่เราสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้

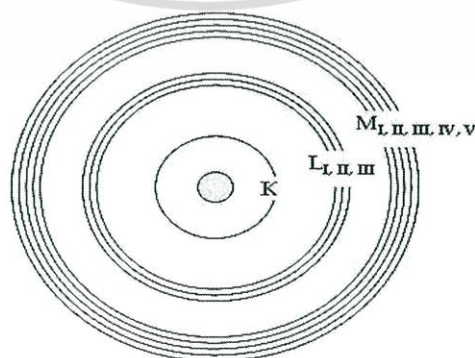
1. วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ (Elemental analysis) ในสสาร ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และปริมาณ (Quantitative)
2. ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (Chemical bonding)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) หรือโมเลกุลของสสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction) การใช้รังสีเอกซ์วิเคราะห์ธาตุในสสาร โดยรังสีเอกซ์พุ่งชนเขาทำอันตรกิริยากับธาตุเกิด การดูดกลืนของเอกซ์เรย์ ทำให้อะตอมได้รับการกระตุ้น (Excite) ให้เปลี่ยนระดับพลังงานจาก สภาวะปกติ (Ground state) สู่อะตอมที่ถูกกระตุ้น (Excited state) ที่ไม่เสถียร เมื่ออะตอมนั้นกลับสู่ สภาวะปกติโดยการเปลี่ยนระดับพลังงาน (Transition) ของอิเล็กตรอนเกิดการคายคลื่นแสง (Emission of radiation) ออกมาในรูปของฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งเทคนิคนี้เรียกว่า X-ray fluorescence หรือ Secondary X-ray emission

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค ที่พัฒนาขึ้นจนเป็นที่รู้จักอย่าง กว้างขวาง และได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างประเภทต่างๆ มากมาย เป็น เทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีแบบไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้ทั้ง วิเคราะห์ธาตุเดี่ยวๆ ทีละธาตุ (Sequential) หรือวิเคราะห์หลายธาตุพร้อมกัน (Simultaneous) โดยเฉพาะอย่างยิ่งคอมพิวเตอร์และโปรแกรมที่ทันสมัย มีความสามารถสูง ได้นำมาใช้ในระบบ ข้อมูลด้วยแล้วช่วยให้เทคนิคนี้ได้รับความสนใจ และเป็นที่ยอมรับมากขึ้น ทั้งในดานอุตสาหกรรม และการวิจัย เพราะสามารถนำไปวิเคราะห์ทางเคมีของสารตัวอย่างในระดับความเข้มข้นสูงถึง ระดับความเข้มข้นต่ำ ในบางครั้งสามารถวิเคราะห์ได้ถึงระดับ Trace analysis (ppm) ซึ่งง่ายและ รวดเร็ว

เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence, XRF) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X ray) ของแต่ละธาตุอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมา ได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ นอกจากอิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ L_I, L_{II}, L_{III} และ $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$ ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน [Mingting Xu และคณะ, 1997]



รูปที่ 2.31 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น [Mingting Xu และคณะ, 1997]

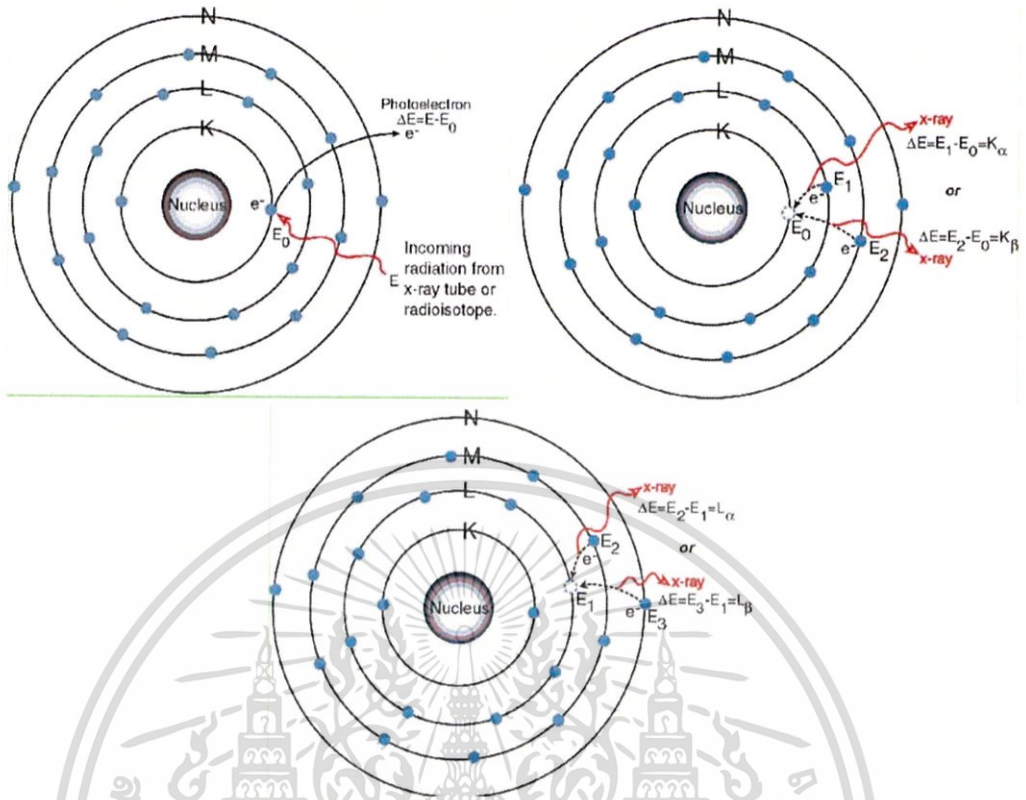
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจร มีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียส จะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น [Mingting Xu และคณะ, 1997]

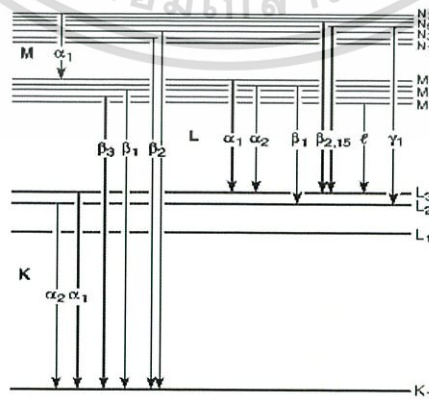
ธาตุ	Z	K_I	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}
C	6	284.2
Al	13	1559.6	117.8	72.95	72.55
Si	14	1839	149.7	99.82	99.42
K	19	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3
Ca	20	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1
Zn	30	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6

เมื่อยิงรังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ รังสีเอกซ์จำเพาะ (characteristic X-ray) ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าลงไปแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า K radiation หรือ K X-ray และเรียกว่า L radiation หรือ L X-ray ถ้าเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน ลงไปแทนที่ว่างในชั้น L โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากวงโคจรจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้อิเล็กตรอนจำเพาะที่คายออกมา มีความเข้มของ K X-ray มากกว่า L X-ray รังสีเอกซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าหนึ่งระดับจะกำกับด้วยเครื่องหมาย α เช่น อิเล็กตรอนจากชั้น L ไป K = K_α หรือ อิเล็กตรอนจากชั้น M ไป L = L_α



รูปที่ 2.32 ขั้นตอนการเกิดรังสีฟลูออเรสเซนซ์ [Mingting Xu และคณะ, 1997]

รังสีเอ็กซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อยของแต่ละระดับที่ลงไปแทนที่ว่าง จะกำกับเพิ่มด้วยหมายเลข เช่น อิเล็กตรอนจากชั้นย่อยของ L_{III} ไป $K = K_{\alpha_2}$ และ L_{II} ไป $K = K_{\alpha_1}$ หรือ M_V ไป $L_{III} = L_{\alpha_2}$ และ M_{IV} ไป $L_{II} = L_{\alpha_1}$ นอกจากนี้ รังสีเอ็กซ์จากอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ลงมาแทนที่ จะมีเครื่องหมายและหมายเลขกำกับแตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.32



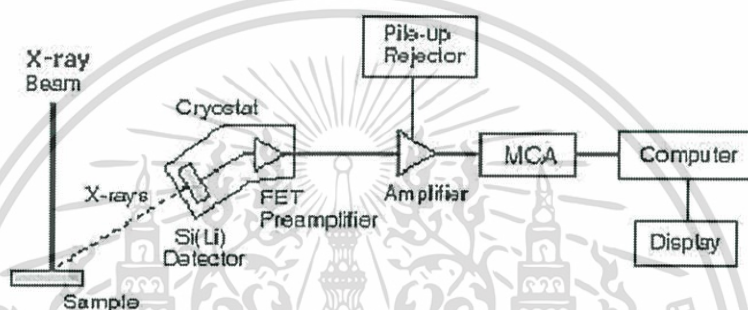
รูปที่ 2.33 สัญลักษณ์ของรังสีเอ็กซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน

[Mingting Xu และคณะ, 1997]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีที่ทำให้ไอเล็กตรอนหลุดจากอะตอม จะต้องมียุทธศาสตร์สูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของไอเล็กตรอน หรือแอบซอร์บชันเอดจ์ (absorption edge) โดยจะมีสัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อมีพลังงานใกล้เคียงกับ absorption edge และจะมีค่าลดลงเมื่อรังสีที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงขึ้น โดยมีค่าแตกต่างกันสำหรับไอเล็กตรอนแต่ละชั้นและแตกต่างกันในแต่ละธาตุ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไป ประกอบด้วยหัววัดรังสี (detector) ส่วนสร้างสัญญาณ (preamplifier) ส่วนขยายสัญญาณ (amplifier) ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (multichannel analyzer) หรือ MCA ประกอบกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมประมวลผลและแสดงผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.25

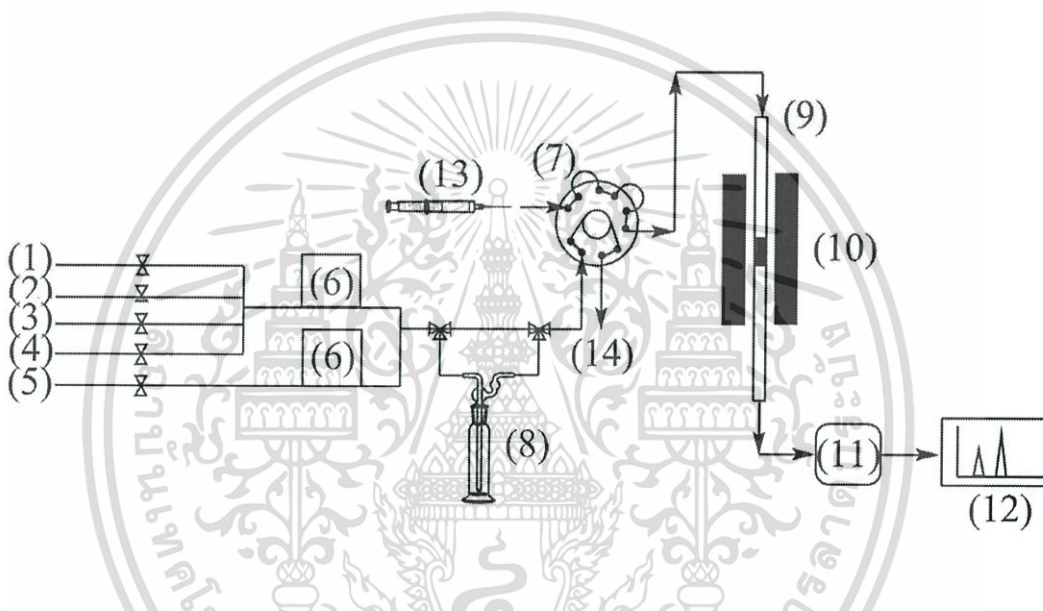


รูปที่ 2.34 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์
[Mingting Xu และคณะ, 1997]

รังสีเอ็กซ์พลังงานสูงจากต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์แบบไอโซโทปหรือหลอดรังสีเอ็กซ์ ที่ตกกระทบตัวอย่าง จะทำให้ธาตุที่อยู่ภายในตัวอย่างปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์จำเพาะของแต่ละธาตุออกมา ซึ่งแสดงผลการวัดเป็นแถบพลังงาน หรือสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ ตำแหน่งที่แสดงผลการวัดรังสีเอ็กซ์ของแต่ละธาตุ เรียกว่า โฟโตพีค (photopeak) ซึ่งมีพื้นที่ของพีค (peak area) เป็นค่านับวัด (count) ของรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าแปรผันตามปริมาณธาตุในตัวอย่าง

2.5.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย NH_3 -TPD

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature-programmed desorption; TPD) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊สและตัวดูดซับ(adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรด [อาทิตย์ อัครสุชี, 2557]



รูปที่ 2.35 ไดอะแกรมแสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ (ปรับปรุงจาก Buzek and Lnenickova (2010)) (1)-(5) แก๊สชนิดต่างๆที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อากาศหรือออกซิเจน (Air/ O_2), ไฮโดรเจน (H_2), (6) เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (mass flow controller), (7) วาล์ว ชนิด 10 ลิตร, (8) เครื่องแกว่งบรรจุสารที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดไออิ่มตัว (saturator), (9) ท่อปฏิกรณ์ควอตซ์, (10) เตาเผา, (11) ตัวตรวจวัด (detector), (12) หน่วยประมวลผล (13) เข็มฉีดยา ตัวอย่างที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพาของแก๊ส, (14) ทางออกของแก๊ส [อาทิตย์ อัครสุชี, 2557]

สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ แอมโมเนีย (NH_3 -TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามี ตำแหน่งที่ว่างไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์ใน แก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการ โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD) พื้นที่ใต้กราฟที่แสดงการคายซับจะแสดงถึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับสามารถทำได้ โดยขั้นตอนแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตาม ต้องการ) เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว ในขั้นตอนนี้อาจใช้แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศ (หรือออกซิเจน) หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตรต่อนาที) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) จากนั้นจะผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวถูกดูดซับไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ปกติทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อกำจัดตัวถูกดูดซับในส่วนที่มากเกินไปให้คงเหลือเฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 องศาเซลเซียสต่อนาที) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อนหรือตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวถูกดูดซับ [อาทิตย์ อัครสุชี, 2557]

2.6 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC)

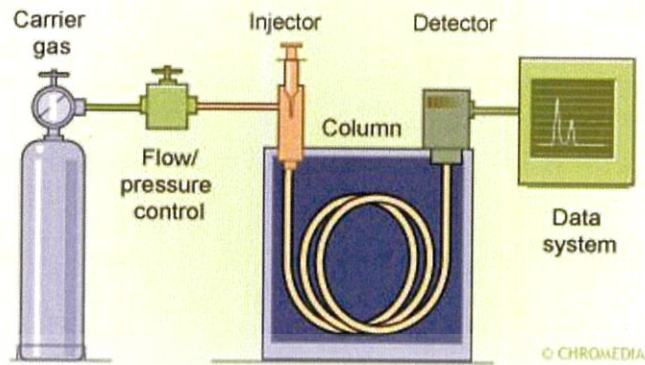
เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) และกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ปานกลาง (Semi-Volatile Organic Compounds) [Environmental Engineering Chula engineering, 2015]

2.6.1 หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

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

ทั้งนี้ในแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้น อาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่ สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วนๆ จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และ แปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยว แต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีค (Peak) ของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ก็จะทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

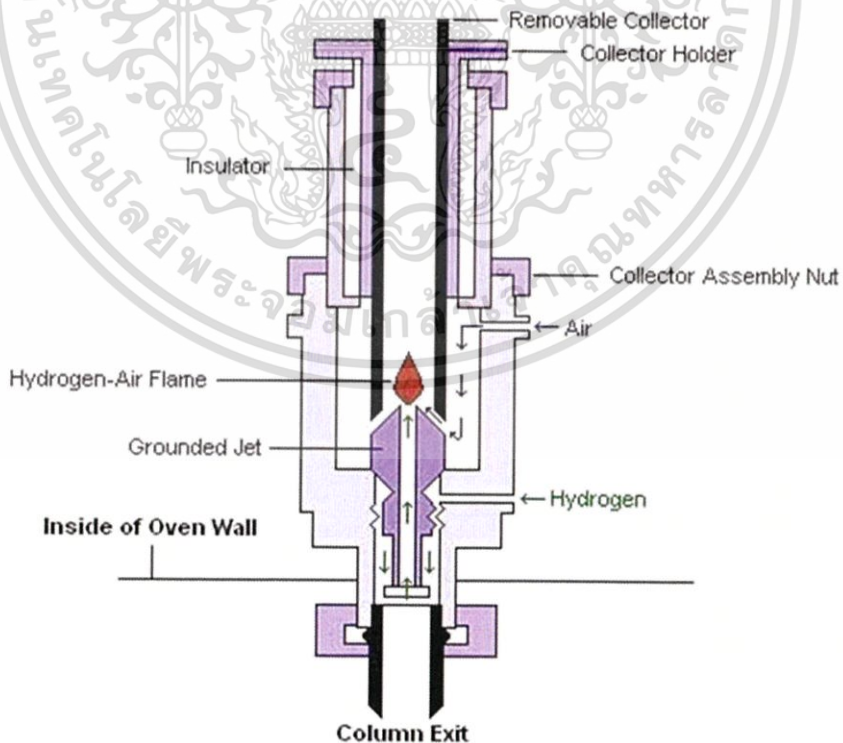


รูปที่ 2.36 หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
[Environmental Engineering Chula engineering, 2015]

2.6.2 เครื่องตรวจวัด (Detector)

2.6.2.1 Flame Ionization Detector (FID)

เหมาะสำหรับตรวจวัดสารที่สามารถถูก Oxidize ได้ใน hydrogen/air flame ได้แก่สารที่มี C-H bonds โมเลกุลนั้นหมายความว่า Organic compounds ส่วนมากสามารถใช้ detector ชนิดนี้ในการตรวจวัด



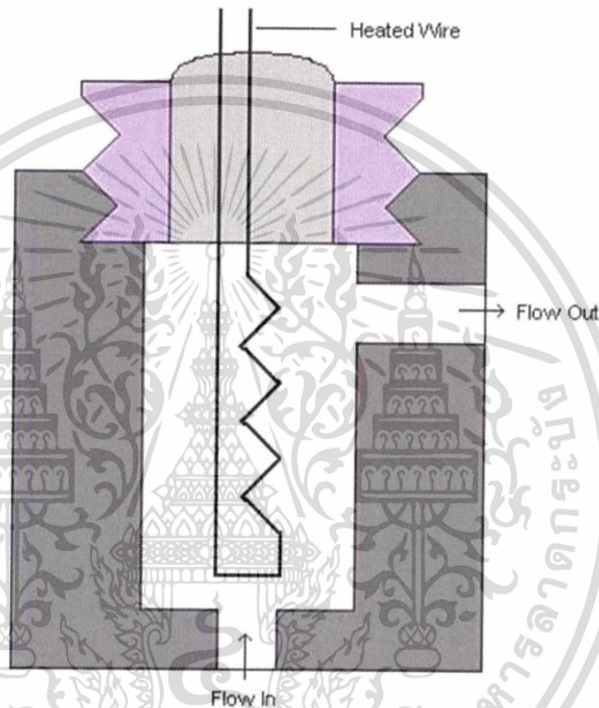
รูปที่ 2.37 Schematic of a typical flame ionization detector

[V. Vishwanathan และคณะ, 2004]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2.2 Thermal Conductivity Detector (TCD)

Detector ประกอบด้วย heated filament ที่มีการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ ในการตรวจวัดจะเป็นการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของ filament current ของ reference cell และ sample cell การเปลี่ยนแปลงนี้จะมีความสัมพันธ์กับ ค่าสัมประสิทธิ์นำความร้อนของสารที่ต้องการ วิเคราะห์ กับค่าสัมประสิทธิ์นำความร้อนของ Carrier gas ทำให้ detector ชนิดนี้สามารถตรวจสอบสารได้ทุกชนิดยกเว้นตัว gas ที่ใช้เป็น carrier gas



รูปที่ 2.38 Schematic of thermal conductivity detection cell

[S.H. Kim และคณะ, 2006]

2.7 การทรีตเมนต์ (Treatment)

2.7.1 การแคลไซน์ (calcination)

การแคลไซน์หรือการเผาโดยใช้อากาศนั้นเป็นการทำเพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการให้สลายตัวออกไปรวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคือ อยู่ในรูปออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuCO_3 เป็น CuO) หรือคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuOH เป็น CuO) หรือ ซิงค์คาร์บอเนต เป็น ซิงค์ออกไซด์ (ZnCO_3 เป็น ZnO) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย คือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วยและอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นกับความสามารถในการสลายตัวของพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิด [Thaipublica, 2558]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.2 การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นอีกขั้นตอนที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยา หรือ อีกนัยหนึ่งคือ ทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก Cu^{2+} เป็น Cu^+ และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Cu^0 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Cu^+ และ Cu^0 ปนกัน โดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการทรีตเมนต์ ตามลำดับ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้งาน [Thaipublica, 2558]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ชนิดา ลายลักษณ์ และคณะ (2557) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ สำหรับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ผสมกับเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์โดยเทคนิคการผสมทางกายภาพ มีอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์และไดอะตอมไมต์ที่ต่างกัน (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1) และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence, XRF) เทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนหรือบีอีที (BET) และเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) โดยพบว่าไดอะตอมไมต์มีองค์ประกอบหลักคือ ซิลิกา มีโครงสร้างผลึกของ cristobalite แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นผลึกสูง เมื่อไดอะตอมไมต์ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก แล้วเผาที่อุณหภูมิสูง มีรูพรุนสูงและมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อนำเอชซีเอสเอ็มไฟว์มาผสมกับไดอะตอมไมต์ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่ออัตราส่วนของไดอะตอมไมต์เพิ่มขึ้น

พงศ์พัฒน์ สมสกิจ และคณะ (2556) ศึกษาผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา ไดอะตอมไมต์ต่อการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพื่อศึกษาการใช้ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ และเพื่อศึกษาผลของตัวแปรสภาวะที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์ ถูกเตรียมด้วยวิธีผสมรวม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการตรวจสอบพื้นที่ผิว (BET) โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผัน (conversion) ของเมทานอล และค่าร้อยละความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ของการเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้สภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 250 ถึง 350 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำให้การแปลงผันของเมทานอลเพิ่มขึ้น การแปลงผันเมทานอลสูงที่สุดประมาณร้อยละ 70 และค่าร้อยละความจำเพาะเจาะจงของการเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 77 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์ที่ได้รับการปรับปรุงโดยใช้ SAPO โดยที่มีอัตราส่วนผสม DMHS ต่อ SAPO เท่ากับ 1:3 หรือ DS13 เนื่องจากมีความเป็นกรดและอัตราส่วนผสมของ DMHS และ SAPO ที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Shin Dong Kim และคณะ (2549) ศึกษาผลของ γ -Alumina ต่อการเร่งปฏิกิริยาของ ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เติมและไม่เติม γ -Alumina และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ความดัน 10 บรรยากาศ และ LHSV 10 h^{-1} ลักษณะพื้นผิวและรูพรุนวิเคราะห์โดยการดูดซับอาร์กอน และสมบัติของกรดจะศึกษาโดยการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนียและ FT-IR แม้ว่า การเพิ่มขึ้นของ γ -Alumina จะลดความเป็นกรดของ Na-HZSM-5 ลง แต่ยังให้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในช่วงกว้าง เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร พบว่า ZSM-5 ที่มี 70% γ -Alumina เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง

K. Khandan และคณะ (2552) ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยเอชซีเอสเอ็มไอพีและเอชซีเอสเอ็มไอพีที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม โซเดียม เซอร์โคเนียม อะลูมิเนียม และซิงค์ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโกปี(AAS) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการตรวจสอบพื้นที่ผิว (BET) ผลของการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย แสดงให้เห็นว่าจำนวนของตำแหน่งที่มีเป็นความเป็นกรดอ่อนบนพื้นผิวของเอชซีเอสเอ็มไอพีที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ซิงค์ และแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น ในขณะที่จำนวนของตำแหน่งที่มีความเป็นกรดปานกลาง(moderate acid site) เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมและอะลูมิเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไอพีที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (activity) และความจำเพาะเจาะจง (selectivity) สูง (94% และ 99% ตามลำดับ)

Xiangang Ma และคณะ (2556) ศึกษาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) ผ่านทางไดเมทิลอีเทอร์(DME) จากแก๊สสังเคราะห์(syngas)โดยดำเนินการผ่านระบบปฏิกิริยาสองขั้นตอน ในขั้นตอนที่หนึ่งแก๊สสังเคราะห์จะถูกเปลี่ยนเป็น ไดเมทิล อีเทอร์ โดยใช้ Cu-Zn-Al/ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นไดเมทิล อีเทอร์ จะถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอน ในขั้นตอนที่สองโดยมี Pd-Y เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนที่หนึ่งและสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์(CO conversion)และ ปริมาณการเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG selectivity) ตามลำดับ ซึ่งในขั้นตอนที่หนึ่งในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์จะควบคุมให้อุณหภูมิอยู่ต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส เนื่องจากถ้าอุณหภูมิเกิน 250 องศาเซลเซียสไดเมทิลอีเทอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลว ปริมาณการเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลว ที่อยู่ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเกิดขึ้นมากกว่า 75% เนื่องจากซีโอไลท์ Y มีขนาดรูพรุนที่เหมาะสม และมีการใช้ไฮโดรเจน ซึ่งในขั้นตอนที่สองจะเกิดโค้กติดอยู่บน ซีโอไลท์ Y เป็นเหตุผลที่ทำให้ปริมาณการเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลวลดลง แต่ปริมาณการเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลวสามารถกลับมาเพิ่มขึ้นได้โดยการเผาโค้ก

Abu-Dahrieh และคณะ (2555) ศึกษาการเปรียบเทียบการวัดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและไม่เกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง โดยใช้ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ กับ $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, HZSM-5 และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิต่ำ (260 องศาเซลเซียส) และความดัน 50-100 บาร์ จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการออกซิไดซ์โดยมีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPO) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 - TPD) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน (H_2 - TPR) ผลของการออกซิไดซ์โดยมีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาฝั่งโลหะ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ และผลของการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย พบว่าค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ลดลงมากที่สุด แต่ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ กับ HZSM-5 ที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและมีความเสถียรมากที่สุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดตัวอื่น

Mingting Xu. และคณะ (2539) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลที่เกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดมีสถานะเป็นของแข็ง เช่น $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HZSM-5 , สารประกอบออสซิลิกา-อะลูมินา และ Zr ที่ถูกปรับปรุงด้วย Ti เป็นต้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ สำหรับพลังงานการเกิดปฏิกิริยาในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ คือ 25 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งพลังงานจะเพิ่มขึ้นถึง 37 กิโลแคลอรีต่อโมล ขึ้นอยู่กับการเติมน้ำด้วยความดัน 23 ทอร์ เติมนลงในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลจากการศึกษาครั้งนี้ น้ำที่เติมนลงไปจะไปยังยังความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มากกว่า HZSM-5 อัตราของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลลดลงและมีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้น (ปริมาณซิลิกา) บนผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมินา 20 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วย ไดอะตอมไมต์ที่มีอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสม ซึ่งมีอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 ต่อไดอะตอมไมต์ (Z:D 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม และศึกษาอัตราส่วนโดยมวลที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ (Diatomite) ต่อการสังเคราะห์ DME

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. ชุดรีฟลักซ์
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo, ME-204E
4. เครื่องปั่นกวน (Stirrer) NITRA, EURO-STD 01.439439
5. Heating Mantle
6. pH meter DENVER INSTRUMENT, UB-10
7. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) MILLIPORE, WP6122050
8. กระดาษกรองเบอร์ 43 Whatman, Cat No 1442-090
9. มอเตอร์ (motor)
10. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 35 mesh และขนาด 20 mesh
11. เตาอบ (Oven) MEMMERT, Modell 100-800
12. เตาเผา (Furnace) ซวโซติ, L9/12P
13. โถดูดความชื้น (Desicator)
14. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Bruker AXS, D8 Advance
15. เครื่องวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF) Bruker AXS, SRS 3400
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) LEO, 1455VP
17. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET Surface area) Quantachrome Instruments
18. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)
19. แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography: GC) โดยใช้เครื่องตรวจวัด คือ Flame Ionization Detector (FID) และ Thermal Conductivity Detector (TCD)
20. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
21. เครื่องอัดความดัน

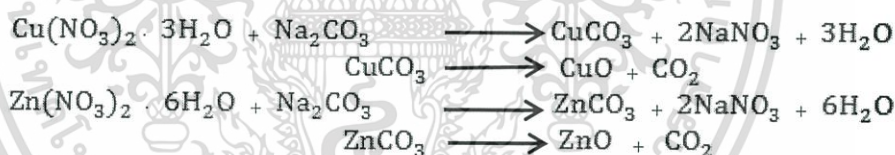
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรด วิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์
3. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรด วิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
4. ไดอะตอมไมต์บริสุทธิ์ บริษัท สหชัย เคมีคอล อินเทอร์เน็ตเนชั่นแนล จำกัด ประเทศไทย
5. HZSM-5 เกรดการค้า ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) บริษัท อังคอร์ เคมีคอล จำกัด ประเทศไทย
6. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Merek KGaAPte,Ltd ประเทศอินเดีย
7. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)
8. Quartz sand
9. Glass wool

3.3 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

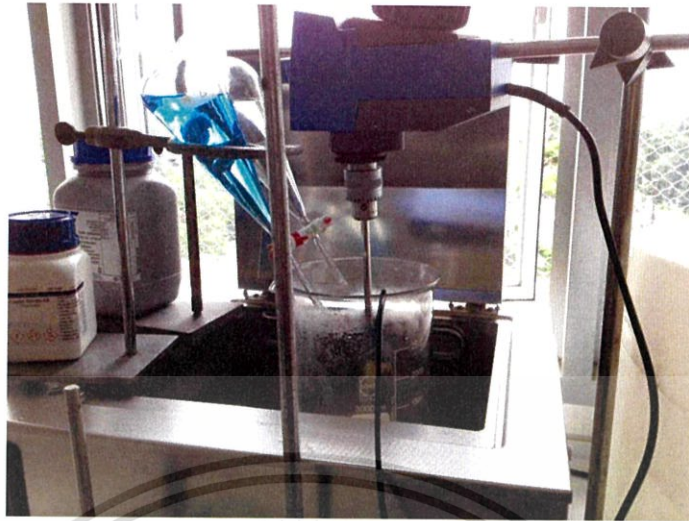
3.3.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์จากปฏิกิริยา



มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 13.16 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 15.00 กรัม และซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 18.47 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution, สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร
3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
4. เทสารละลายโลหะผสม ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
5. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

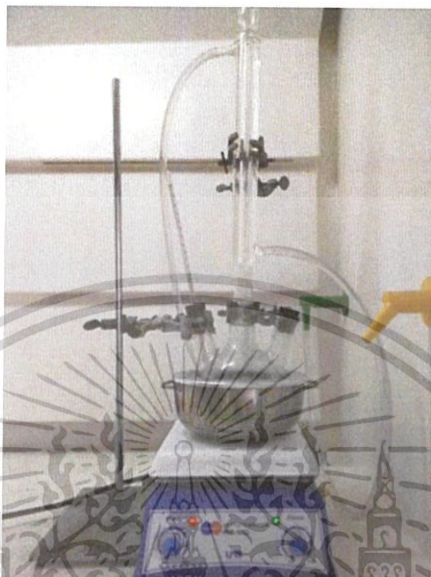
ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร แบบ drop by drop ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้มีค่าพีเอชประมาณ 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้ทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. นำบีกเกอร์มาห่อด้วย wrapping film ตึงทิ้งไว้หนึ่งคืน
8. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนปราศจากไอออน 10 ครั้ง
9. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
10. เมื่อตะกอนแห้งสนิทแล้วให้นำกระจกนาฬิกาพร้อมกระดาษกรองและตะกอนไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
11. นำตะกอนที่ได้จากการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2. การเตรียมเอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

1. เตรียมชุดรีฟลักซ์ ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการรีฟลักซ์

2. ชั่งไดอะตอมไมต์ 30 กรัม ใส่ลงขวดก้นกลม จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6 โมลาร์ ด้วยอัตราส่วนของไดอะตอมไมต์ต่อของกรดซัลฟิวริก 1 กรัม : 10 มิลลิลิตร เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนและ โลหะออกไซด์บางตัว (เช่น Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 เป็นต้น)
3. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ชุดรีฟลักซ์
4. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่ อุณหภูมิห้อง 10 ครั้ง
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำตะกอนที่ได้จากการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
7. นำสารที่ได้ไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
8. นำ HZSM-5 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มาผสมกับไดอะตอมไมต์ด้วย วิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วนโดยมวลดังแสดงในตารางที่ 3.1 และนำไป ตรวจสอบเอกลักษณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนโดยมวลของเอซซีเอสเอ็มไฟร์ต่อไดอะตอมไมต์ที่ทำการศึกษา

HZSM-5 : Diatomite	น้ำหนักสาร (g)	
	HZSM-5*	Diatomite
1 : 0	5.0000	0.0000
1 : 1	2.5000	2.5000
1 : 2	1.6667	3.3333
1 : 3	1.2500	3.7500
0 : 1	0.0000	5.0000

*เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่

3.3.3 การผสมตัวเร่งแบบทางกายภาพ (Physical mixing)

1. ชั่ง CuZnO 2.0000 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
2. ชั่ง HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วย ไดอะตอมไมต์ 1.0000 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง โดยชั่งตามอัตราส่วนของ HZSM-5: Diatomite คือ 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1 ตามลำดับ
3. นำ CuZnO / HZSM-5: Diatomite ในอัตราส่วน 2:1 ผสมในมอร์ต้าด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ เพื่อให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน
4. เมื่อ CuZnO / HZSM-5: Diatomite เป็นเนื้อเดียวกันแล้ว นำมาอัดเป็นเม็ด หลังจากนั้นนำไปคัดขนาดด้วยเครื่องคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้ขนาด 500-850 ไมครอน
5. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Advance ภายใต้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิวัฒนาการของประกอบของสารตัวอย่าง 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)

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

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

3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น SRS 3400 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยอาศัยการวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้คือ 1 กรัม และใช้กรดบอริก (Boric acid) เป็น binder

3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

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

3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO , 1455VP โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ลงไปยังพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่าง ทำให้มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดและแสดงเป็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารนั้น

3.4.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย

การศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย โดยใช้ปริมาณสารตัวอย่าง 0.5 กรัม สภาวะในการทดสอบคือ สารตัวอย่างจะถูกทำความสะอาดโดยใช้ He ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที (อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม คือ 50 มิลลิลิตรต่อนาที) หลังจากนั้นทำให้สารอิมมัวด้วย 5% NH_3 -He ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที (อัตราการไหลของ 5% NH_3 -He คือ 50 มิลลิลิตร ต่อนาที) แล้วขจัดด้วย He ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที (อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม คือ 50 มิลลิลิตรต่อนาที) และทดสอบการคายซับในช่วงอุณหภูมิ 100-600 องศาเซลเซียส

3.5 การเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.5.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

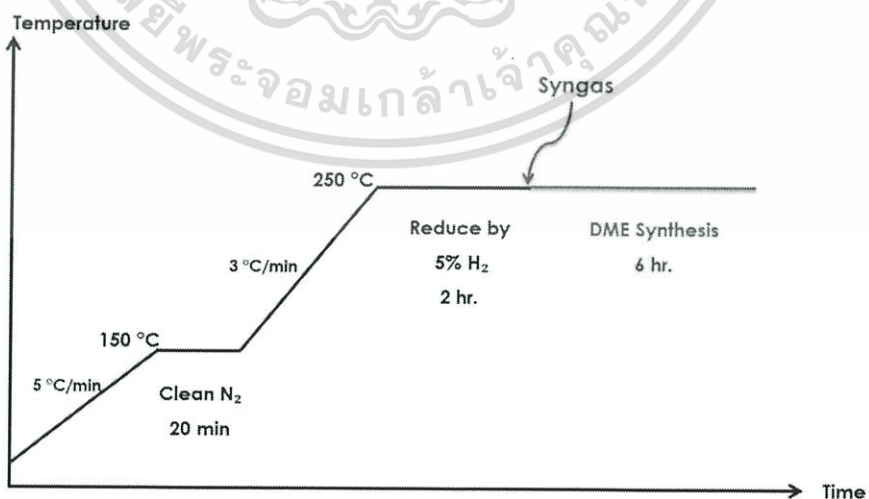
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ซึ่งอุปกรณ์แสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

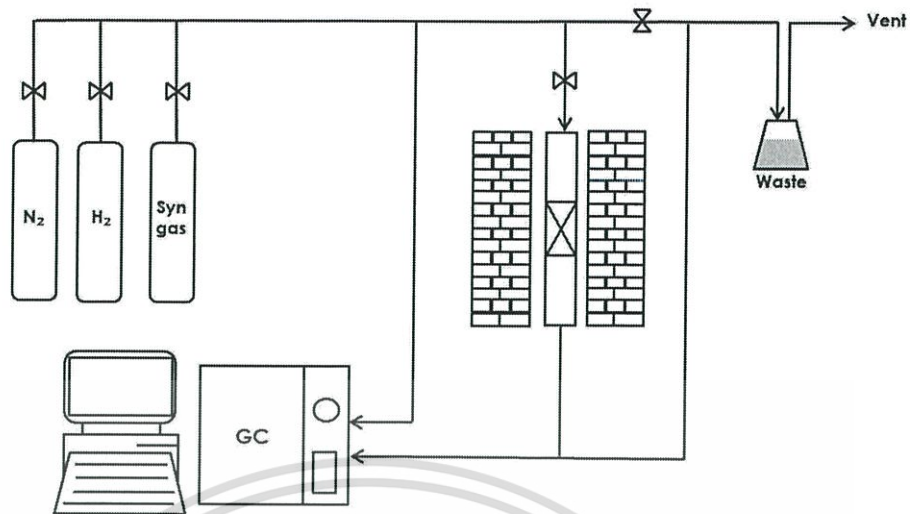
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ก่อนทำการเร่งปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อวิเคราะห์ว่ามีองค์ประกอบอะไรบ้าง
2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Z-D ในอัตราส่วน Z-D 1:1 ประมาณ 0.25 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาอัดลงในเครื่องปฏิกรณ์
3. บ้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อไล่แก๊สออกซิเจนและสารตกค้างอื่นๆ
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. บ้อน 5% แก๊สไฮโดรเจน แทน แก๊สไนโตรเจน เพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
8. คงอุณหภูมิไว้ที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
9. บ้อนแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วน $H_2 : CO$ เป็น 1:1 ซึ่งมีอัตราการไหลคือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเริ่มสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งจะใช้เวลาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
10. เก็บตัวอย่างแก๊สทุกๆ 1 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งมีอุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด TCD 120 องศาเซลเซียส และ FID 250 องศาเซลเซียส
11. ทำข้อ 2 ซ้ำ โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Z-D ในอัตราส่วน Z-D เป็น 1:2 , 1:3, 1:0 และ 0:1 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงกระบวนการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ผลการวิจัยนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟทำการ คำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีสูตรคำนวณดังนี้

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{CO \text{ moles (initial amount)} - CO \text{ moles (final amount)}}{CO \text{ moles (initial amount)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%DME \text{ Selectivity} = \frac{2 \times DME \text{ moles produced}}{\text{All products (moles)}} \times 100 \quad (3.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) / เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเน้นไปที่การปรับปรุงเอชซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยไดอะตอมไมต์ เพื่อหาปริมาณของไดอะตอมไมต์ที่เหมาะสมในการปรับปรุงเอชซีเอสเอ็มไฟว์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ รวมถึงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF) วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนียเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (ammonia-temperature programmed desorption; NH₃-TPD) โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงดังรายละเอียดดังนี้ คือ ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิจัยนี้ แบ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ส่วน คือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอล (Methanol formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเมทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วนมาผสมกันด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ได้เป็น bifunctional catalyst เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) โดยอาศัยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ไตรไฮเดรท (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) และสารละลายซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์ (Cu : Zn) เป็น 1 : 1 และใช้สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (Na₂CO₃) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็น precipitation agent ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนร่วมจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 °C และรักษาค่า pH ไว้ที่ 7 หลังจากล้างตะกอนและอบแล้ว จะได้สารเป็นผงละเอียดสีฟ้า ดังรูปที่ 4.1ก จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 °C ได้ผงละเอียดสีดำของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ดังรูปที่ 4.1ข โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการ 4.1 – 4.4



รูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn(CO₃)₂ (ก.) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (ข.)

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)

สารตัวอย่าง	น้ำหนักสารทางทฤษฎี (g)	น้ำหนักสารที่ได้จริง (g)	ร้อยละผลผลิต
CuZnO	10.000	9.283	92.830

จากตารางที่ 4.1 พบว่าร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) เป็น 92.830 ส่วนน้ำหนักที่หายไปอีกร้อยละ 7.170 อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้จริงน้อยกว่าร้อยละผลผลิตที่ได้ตามทฤษฎี โดยในขั้นตอน

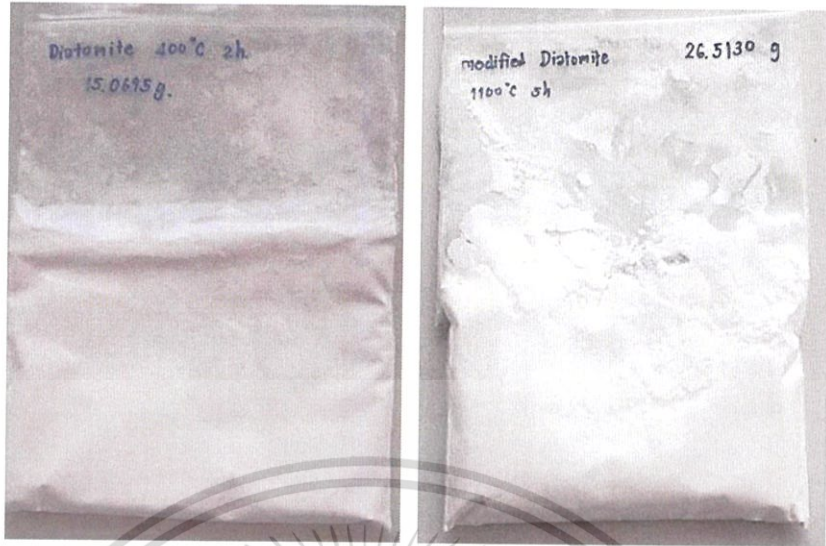
การกรองและล้างตะกอนนั้นต้องใช้น้ำร้อนในการล้างตะกอน เพื่อกำจัดโซเดียมไอออน เนื่องจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ในทางอื่นโดยไม่ผ่านการอนุญาตจากเจ้าของเอกสาร หากมีการนำออกไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โซเดียมไอออนมีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้เองที่ทำให้มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไป

4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

เอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แต่เนื่องจากเอซซีเอสเอ็มไฟว์มีปริมาณกรดมาก ทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ที่สองขึ้น (secondary product) นอกจากนี้ยังเกิด coke ขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (deactivation) ส่งผลให้ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME Selectivity) ลดลง จึงต้องมีการปรับปรุงเอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ไดอะตอมไมต์ที่นำมาใช้เป็นไดอะตอมไมต์ธรรมชาติ ดังนั้นก่อนนำไดอะตอมไมต์มาใช้จำเป็นต้องปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 6M ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}C$ เพื่อกำจัดออกไซด์ของโลหะบางชนิดออกไป ผลจากขั้นตอนของการกำจัดโลหะออกไซด์ ทำให้น้ำหนักของไดอะตอมไมต์ที่ได้หลังผ่านการปรับปรุงน้อยกว่าไดอะตอมไมต์ก่อนทำการปรับปรุง ซึ่งคำนวณเป็นร้อยละของผลผลิตที่ได้ประมาณ 94.12 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยหลังจากไดอะตอมไมต์ผ่านการปรับปรุงแล้ว มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว เหมือนกับไดอะตอมไมต์ก่อนทำการปรับปรุง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 หลังจากการเผาไดอะตอมไมต์ที่อุณหภูมิสูง ไดอะตอมไมต์สามารถเปลี่ยนเป็นสีชมพูหรือสีเหลืองอ่อนหรือสีน้ำตาล เนื่องจากองค์ประกอบของเหล็กที่อยู่ใน ไดอะตอมไมต์เปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ส่วนไดอะตอมไมต์ที่เผาแล้วแต่ยังคงเป็นสีขาวนั้น เป็นไดอะตอมไมต์ที่มีคุณภาพดีเนื่องจากมีสิ่งเจือปนต่ำ



ก.

ข.

รูปที่ 4.2 ไดอะตอมไมต์ก่อนปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6M (ก.)
และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6M (ข.)

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลผลิตของไดอะตอมไมต์ หลังผ่านการปรับปรุงด้วยความร้อน

สารตัวอย่าง	น้ำหนักสารก่อน ปรับปรุง(g)	น้ำหนักสารหลัง ปรับปรุง(g)	ร้อยละผลผลิต
Diatomite	30.000	28.235	94.120

หลังการปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงแล้วมาผสมกับเอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) โดยให้มีอัตราส่วนโดยมวลของเอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5 : Z) และ ไดอะตอมไมต์ (Diatomite : D) ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.3 หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ($CuZnO$) และเอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ซึ่งสังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ ไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ โดยผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์ในแต่ละอัตราส่วน

Z:D	น้ำหนักสาร (g)					
	HZSM-5 (Z)*		Diatomite** (D)		Total	
	ทางทฤษฎี	ได้จริง	ทางทฤษฎี	ได้จริง	ทางทฤษฎี	ได้จริง
1 : 0	5.0000	5.0082	0.0000	0.0000	5.0000	5.0082
1 : 1	2.5000	2.5055	2.5000	2.5053	5.0000	5.0108
1 : 2	1.6667	1.6644	3.3333	3.3337	5.0000	4.9981
1 : 3	1.2500	1.2527	3.7500	3.7535	5.0000	5.0062
0 : 1	0.0000	0.0000	5.0000	5.0012	5.0000	5.0012

* เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

**ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก ตามด้วยเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

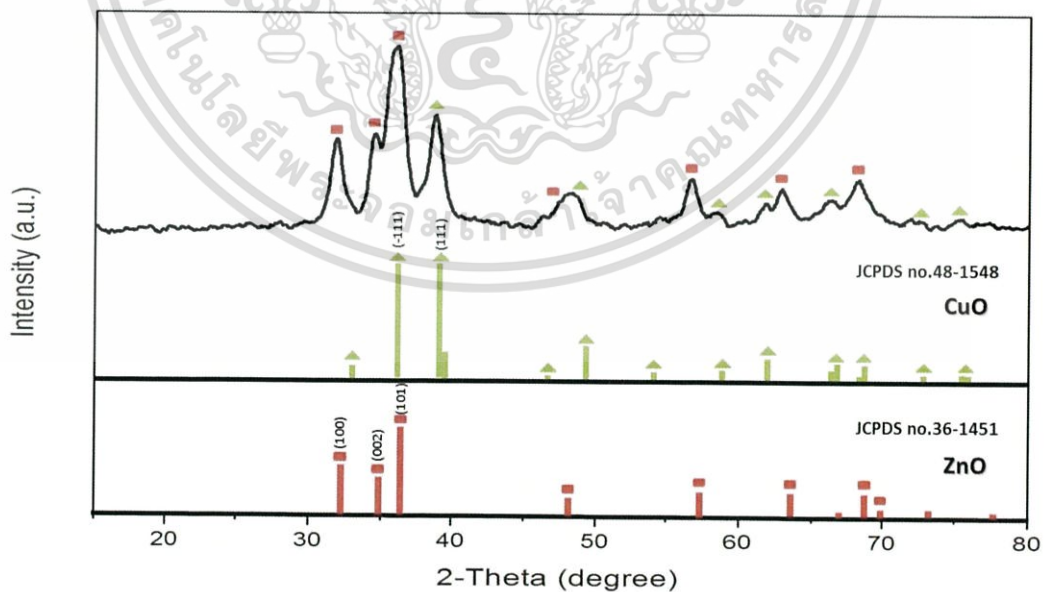
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีและสังกะสีออกไซด์ (CuZnO) และเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ที่สังเคราะห์ได้ จะนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วย 4 เทคนิค ได้แก่ ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF) ตรวจสอบพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคบีอีที (BET) ตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาของสารในระดับอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และตรวจสอบด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (NH₃-Temperature Program Desorption, NH₃-TPD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

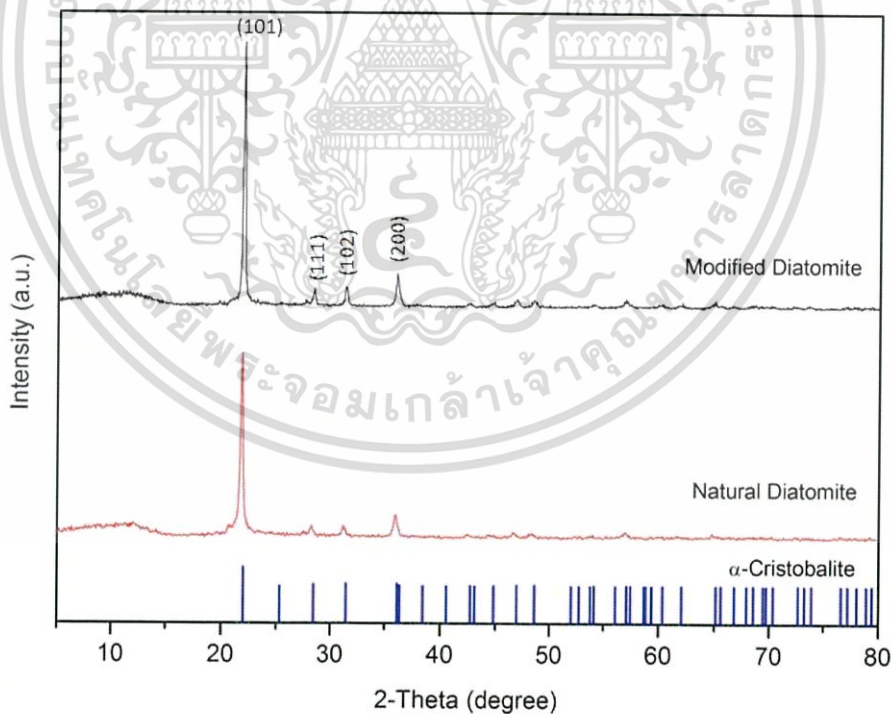
เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือความเป็นผลึกของสาร ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังช่วยยืนยันโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.80° และ 38.84° แสดงถึงระนาบ (-111) และ (111) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Tenorite (CuO, JCPDS no. 48-1548, $a = 4.6697 \text{ \AA}$, $b = 3.4121 \text{ \AA}$, $c = 5.128 \text{ \AA}$) และพีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.76° , 34.4° และ 36.12° แสดงถึงระนาบ (100), (002) และ (101) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Zincite (ZnO, JCPDS no. 36-1451, $a = 3.2538 \text{ \AA}$, $b = 3.2538 \text{ \AA}$, $c = 5.2100 \text{ \AA}$) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกับคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้ พบว่าขนาดผลึกของ CuO (111) ($2\theta = 38.84^\circ$) ประมาณ 8.77 นาโนเมตร และ ZnO (101) ($2\theta = 36.12^\circ$) ประมาณ 6.47 นาโนเมตร ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer : $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ โดยที่ K คือค่าคงที่ Scherrer, λ คือความยาวคลื่นของ X-ray, β คือความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (Full width half maximum, FWHM) และ D คือขนาดผลึกที่ต้องการหา



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

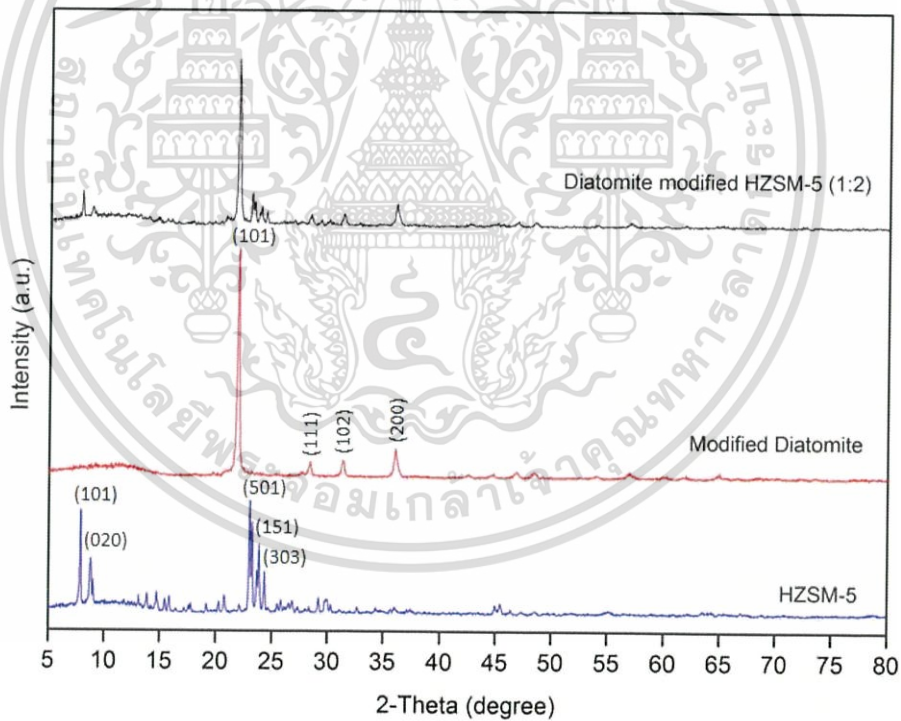
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดอะตอมไมต์เป็นซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก แต่ถึงจะทราบเช่นนั้นก็ยังไม่สามารถอธิบายโครงสร้างที่แน่นอนของไดอะตอมไมต์ได้ เนื่องจากถึงแม้ซิลิกาจะมีสูตรเคมีเหมือนกันคือ SiO_2 แต่ซิลิกาก็มีโครงสร้างที่แตกต่างกันหลายชนิด ทั้งโครงสร้างที่เป็นผลึกและโครงสร้างที่เป็นอสัณฐาน เช่น quartz, tridymite, cristobalite เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่ออธิบายโครงสร้างซิลิกาในไดอะตอมไมต์ รูปที่ 4.4 เป็น XRD pattern ที่แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและความเป็นผลึกของไดอะตอมไมต์ธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 6M พบว่าไดอะตอมไมต์ธรรมชาติมีพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 21.80° , 28.20° , 31.16° และ 38.96° และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก พีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 21.92° , 28.40° , 31.32° และ 36.00° โดยพีคของทั้งไดอะตอมไมต์ธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงแสดงถึงระนาบ (101), (111), (102) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบของผลึกซิลิกา และใกล้เคียงกับโครงสร้างซิลิกาชนิด α - Cristobalite (JCPDS card no.39-1425, $a = 4.973 \text{ \AA}$, $b = 4.973 \text{ \AA}$, $c = 6.924 \text{ \AA}$) การปรากฏของโครงสร้างซิลิกาชนิด α - Cristobalite ใน XRD Pattern แสดงให้เห็นว่าทั้งไดอะตอมไมต์ธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงเป็นซิลิกาที่มีความเป็นผลึกสูง [31]



รูปที่ 4.4 แสดงโครงสร้างและความผลึกของไดอะตอมไมต์และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงเทียบกับโครงสร้างมาตรฐานของ α - Cristobalite (JCPDS no.39-1425)

จากรูปที่ 4.5 XRD pattern ของเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) มีพีคหลักปรากฏอยู่ 2 ช่วง คือ 2 พีคปรากฏในช่วง 2θ เท่ากับ $7-10^\circ$ และ 3 พีคปรากฏในช่วง 2θ เท่ากับ $22.5-25^\circ$ ซึ่งตรงกับ โครงสร้าง MFI (หรือ ZSM-5) หลังจากปรับปรุงเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ด้วยไดอะตอมไมต์ พบว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นในช่วงของค่า 2θ เดียวกับทั้งเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และ ไดอะตอมไมต์ ที่ยังไม่มีการผสมเข้าด้วยกัน ทั้งนี้เนื่องจากสารทั้งสองตัวผสมกันด้วยวิธีผสมทาง กายภาพ (Physical mixing) ไม่ได้ผ่านกระบวนการทางความร้อนหรือกระบวนการทางเคมีใดๆ เป็นผลให้ความเป็นผลึกหรือความเป็นอัญฐานของ HZSM-5 และไดอะตอมไมต์นั้นยังคงเหมือนเดิม และไม่ว่าจะเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 ต่อไดอะตอมไมต์เป็นเท่าใด ก็ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างแต่อย่างใด เพียงแต่ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารด้วย เทคนิค XRD นั้น ปริมาณ HZSM-5 หรือไดอะตอมไมต์ที่น้อยลง อาจส่งผลให้โอกาสในการกระจาย ของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นน้อยลง จึงทำให้พีคแสดงค่าความเข้ม (intensity) น้อยลง [32]



รูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วย ไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:2 เทียบกับเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ และไดอะตอมไมต์

4.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (XRF)

จากการศึกษาไดอะตอมไมต์ พบว่าไดอะตอมไมต์เป็นสารที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ เป็นซากฟอสซิลของสาหร่ายเซลล์เดียวที่อาศัยอยู่ในน้ำ ดังนั้นไดอะตอมไมต์จึงมีลักษณะบางประการที่แตกต่างกัน เช่น มีสีแตกต่างกันตามแหล่งที่พบและสิ่งเจือปน เช่น สีชมพู น้ำตาล ส้ม เทา และสีขาว นอกจากนี้ไดอะตอมไมต์ยังมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่างกันด้วย จึงต้องมีการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer ซึ่งผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์โดยธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 6M แสดงดังตารางที่ 4.4 ในรูปสารประกอบออกไซด์ของธาตุต่างๆ พบว่าองค์ประกอบหลักทางเคมีของทั้งไดอะตอมไมต์ทั้งก่อนปรับปรุงและไดอะตอมไมต์หลังผ่านการปรับปรุงแล้ว คือ ซิลิกา (SiO_2) มีประมาณร้อยละ 86.7 และ 92.7 โดยน้ำหนักตามลำดับ รองลงมาได้แก่ โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) และอะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งไดอะตอมไมต์ก่อนปรับปรุงและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงแล้วมีอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา (SiO_2/Al_2O_3) เท่ากับ 47.12 (หรือ $Si/Al = 40.08$) และ 32.08 (หรือ $Si/Al = 29.11$) ตามลำดับ โดยหลังจากการปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริก ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}C$ แล้ว พบว่าสารประกอบออกไซด์บางตัวมีปริมาณลดลง เนื่องจากสารประกอบออกไซด์บางชนิดที่สามารถละลายได้ในกรดซัลฟิวริก จะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของไดอะตอมไมต์ และล้างออกไปในขั้นตอนการล้างตะกอน ส่วนซิลิกาเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก จึงไม่ได้ถูกกำจัดไปด้วย และเมื่อสารประกอบออกไซด์บางตัวถูกกำจัดไปแต่ซิลิกายังคงเดิม จึงทำให้เปอร์เซ็นต์ของซิลิกาที่มีในไดอะตอมไมต์เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์โดยธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง

Chemical content (% weight)	Natural diatomite	Modified Diatomite
SiO ₂	86.7	92.7
Al ₂ O ₃	1.84	2.72
Na ₂ O	4.41	3.17
Fe ₂ O ₃	1.22	0.907
CaO	0.394	0.303
K ₂ O	0.169	0.152
TiO ₂	0.184	-
V ₂ O ₅	1.11	-
La ₂ O ₃	3.84	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	47.19	34.08
Si/Al ratio	40.08	29.11

4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET โดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน หรือ N₂ adsorption ซึ่งพื้นที่ผิวสัมผัสดังกล่าวถือเป็นปัจจัยสำคัญมาก ส่งผลต่อความว่องไวและความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด หากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก จากตารางที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิว 50.87 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.3597 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 282.9 อังสตรอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์โดย BET

Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Diameter (nm)
CuZnO	50.87	0.3597	28.29

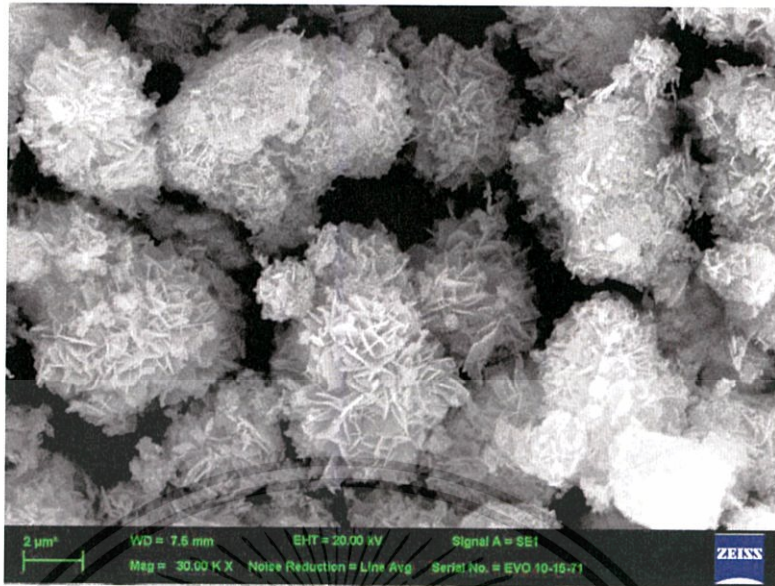
การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ธรรมชาติ กับไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก(H₂SO₄) เข้มข้น 6M และเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าหลังจากผ่านการปรับปรุงแล้ว ไดอะตอมไมต์มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ทั้งนี้ เนื่องจากในกระบวนการปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริกนั้น กรดซัลฟิวริกจะไปละลายเอาสารประกอบออกไซด์บางตัวออกไป ทำให้เกิดช่องว่างในรูพรุนมากขึ้น พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกแล้วจึงมากกว่าไดอะตอมไมต์ธรรมชาติ ส่วน HZSM-5 (Z:D = 1:0) มีพื้นที่ผิวประมาณ 369 ตารางเมตรต่อกรัม หลังจากนำไดอะตอมไมต์มาผสมกับ HZSM-5 ด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (physical mixing) การเพิ่มขึ้นหรือลดลงของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ HZSM-5 และไดอะตอมไมต์ (Z : D) โดยพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณไดอะตอมไมต์มีผลทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และเนื่องจากไดอะตอมไมต์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่กว้างกว่า HZSM-5 ดังนั้น HZSM-5 จึงสามารถเข้าไปอยู่ในรูพรุนของไดอะตอมไมต์ได้ กลไกการลดความเป็นกรดของ HZSM-5 โดยใช้ไดอะตอมไมต์จึงเกิดเฉพาะที่พื้นผิวด้านนอกของ HZSM-5 เท่านั้น ไม่สามารถลดความเป็นกรดภายในรูพรุน HZSM-5 ได้

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอส เอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์โดย BET

Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Diameter (nm)
Natural Diatomite	41.84	0.02843	2.718
Modified Diatomite	45.33	0.03848	3.396
Z:D = 1:0 (HZSM-5)	369.84	0.21350	2.309
1:1	155.55	0.08480	2.181
1:2	101.42	0.04446	1.754
1:3	81.27	0.03596	1.770
0:1 (Modified Diatomite)	45.33	0.03848	3.396

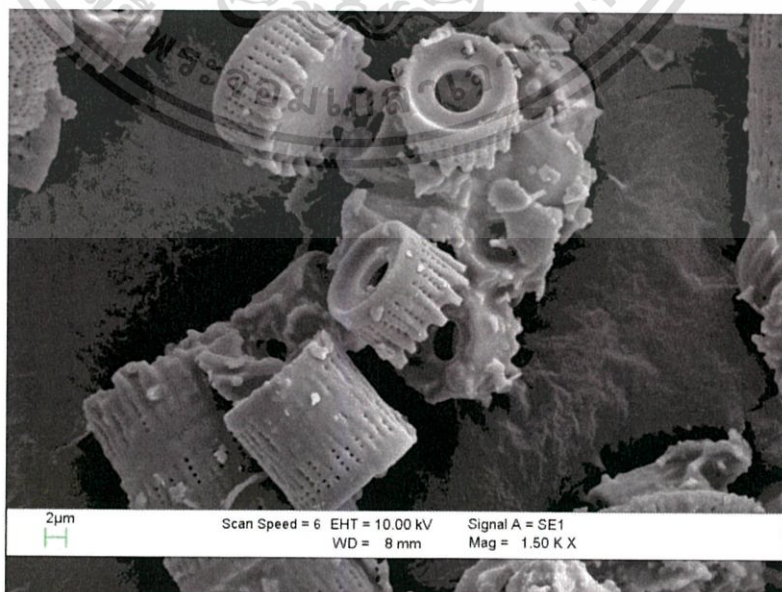
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) นอกจากจะสามารถอธิบายลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว ยังสามารถบอกขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) พบว่ารูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ มีลักษณะคล้ายผลึกแผ่นเล็กๆที่มีขนาดแตกต่างกันรวมตัวกันเป็นก้อน และมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 4.6 นอกจากนี้ จากภาพ SEM แสดงให้เห็นว่า ขนาดของอนุภาคของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 2-8 ไมโครเมตร



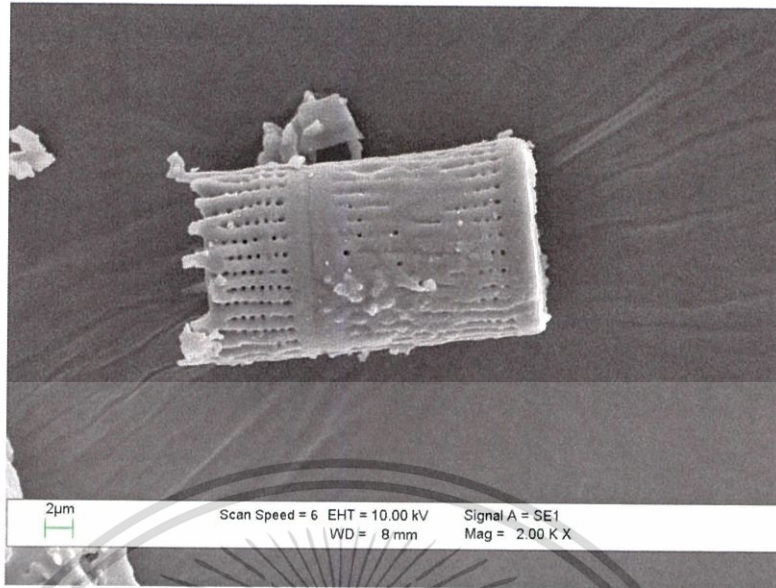
รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ ที่กำลังขยาย 1500 เท่า และ 2000 เท่า พบว่าโครงสร้างของไดอะตอมไมต์ที่สมบูรณ์มีรูปร่างกระบอกคล้ายท่อ โครงสร้างเป็นรูพรุน ดังรูปที่ 4.7 ขนาดของอนุภาคของไดอะตอมไมต์อยู่ในช่วง 4-10 ไมโครเมตร เมื่อผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และเผาที่อุณหภูมิสูง ที่กำลังขยาย 1000 เท่า พบว่าโครงสร้างหลักของไดอะตอมไมต์ยังคงเหมือนเดิม แต่พื้นผิวราบเรียบขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.8

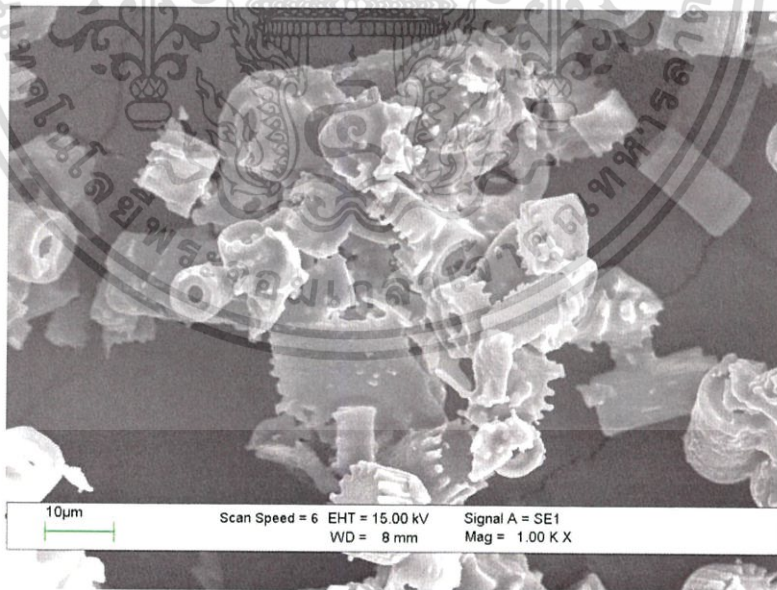


(ก.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมด์ ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 2000 เท่า (ข.)



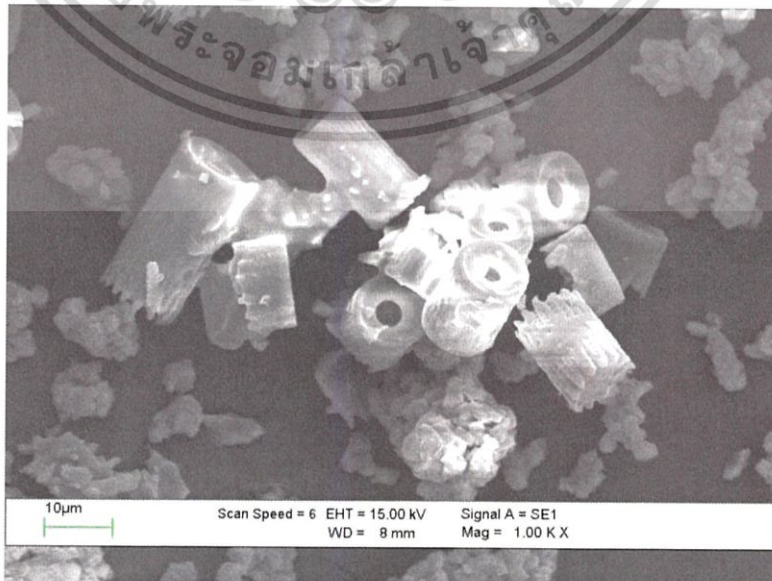
รูปที่ 4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมด์ที่ปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก และเผาที่อุณหภูมิสูง กำลังขยาย 1000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากปรับปรุง HZSM-5 ด้วยไดอะทอมไมต์โดยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) โดยให้มีอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 และไดอะทอมไมต์เป็น 1:1, 1:2 และ 1:3 พบว่าการกระจายตัวของอนุภาค HZSM-5 และไดอะทอมไมต์เป็นไปตามอัตราส่วนโดยมวลของสารทั้งสองชนิดที่ผสมกัน ซึ่งเมื่อมีอัตราส่วนของไดอะทอมไมต์เพิ่มขึ้น ไดอะทอมไมต์จะมีการกระจายตัวมากขึ้น โดยที่อัตราส่วนของ HZSM-5 ต่อไดอะทอมไมต์เป็น 1:1 พบว่าการกระจายตัวของ HZSM-5 และไดอะทอมไมต์ค่อนข้างใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.9ก. แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดอะทอมไมต์เป็นสองและสามเท่าของ HZSM-5 จะพบการกระจายตัวของไดอะทอมไมต์มากขึ้นตามไปด้วย ดังรูปที่ 4.9ข. และ 4.9ค.

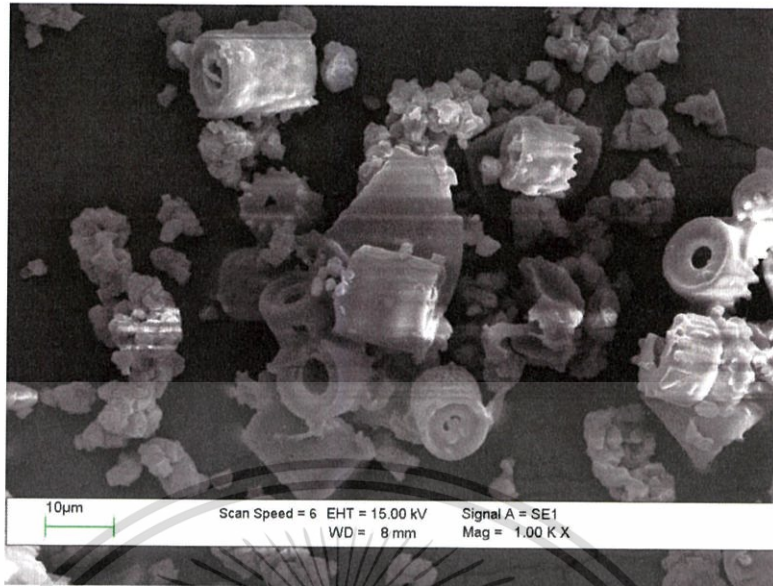


(ก.)



(ข.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

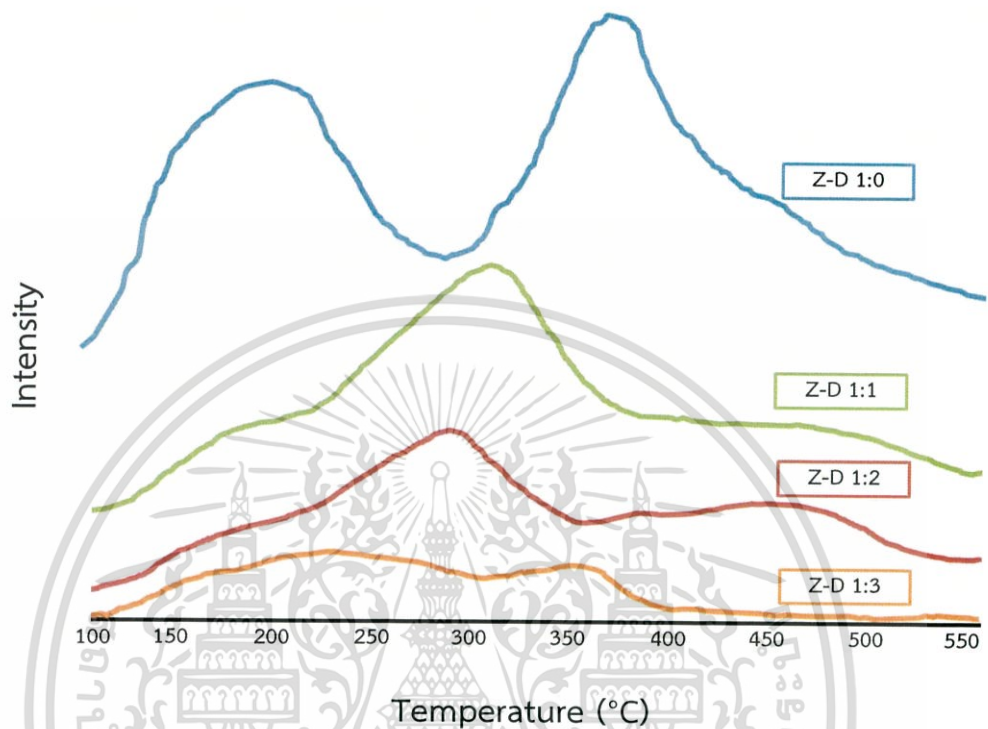


(ค.)

รูปที่ 4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:1 (ก.), 1:2 (ข.) และ 1:3 (ค.) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)



รูปที่ 4.10 แสดงผลของการทดสอบ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันโดยมวล เป็น 1:1, 1:2, 1:3 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอสเอ็มไฟว์ 1:0 มีพีคของstrong acidity (อุณหภูมิตั้งแต่ 350 องศาเซลเซียส) ที่สูงมาก แต่เมื่อทำการปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ที่อัตราส่วน 1:1, 1:2 และ 1:3 พบว่า พีคของstrong acidity ลดลงตามลำดับ

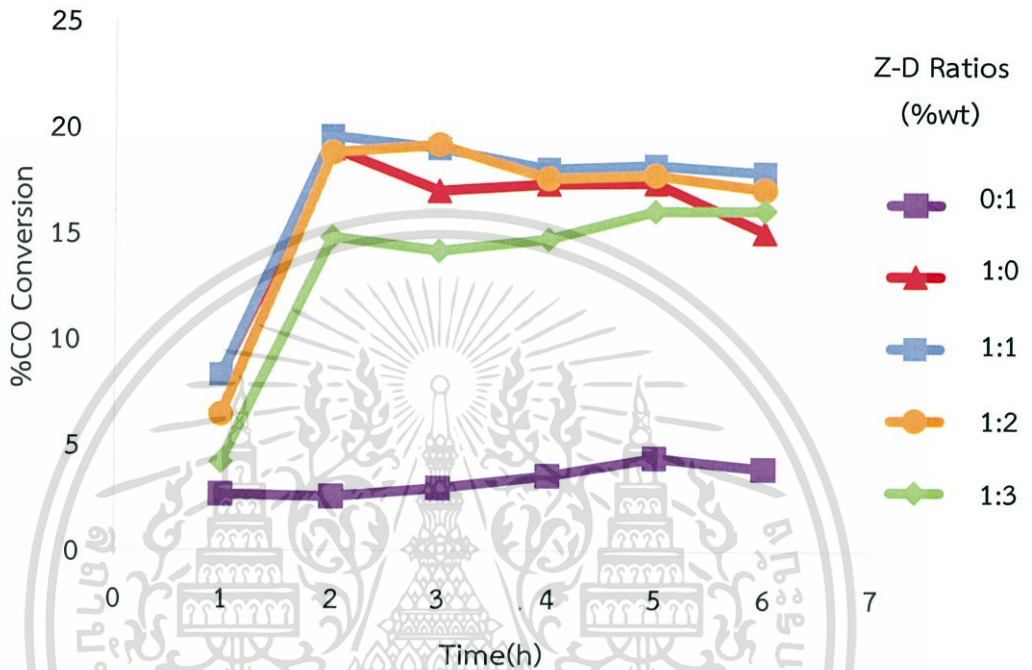
ตารางที่4.7 แสดง Acidity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ในอัตราส่วนที่ต่างกันโดยมวล เป็น 1:1, 1:2, 1:3 ตามลำดับ

Ratios of Z-D (%wt)	Weak acidity (mmolNH ₃ /g.catalyst)	Medium acidity (mmolNH ₃ /g.catalyst)	Strong acidity (mmolNH ₃ /g.catalyst)	Total acidity (mmolNH ₃ /g.catalyst)
1:1	0.0500	0.2500	0.1550	0.4550
1:2	0.0390	0.1650	0.1530	0.3570
1:3	0.0290	0.0470	0.0310	0.1070

จากตารางที่4.7 แสดงผลของการทดสอบNH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ในอัตราส่วนที่ต่างกันโดยมวล พบว่าพีคที่ปรากฏขึ้นมีค่าความแรงของกรด ที่เป็น Weak acidity, Medium acidity และ Strong acidity มีค่าลดลงตามลำดับ เนื่องจากไดอะตอมไมต์ที่เติมลงไปมีความเป็นกรดอ่อน ซึ่งจะปลดความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ได้

4.3 ผลของการเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.3.1 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์



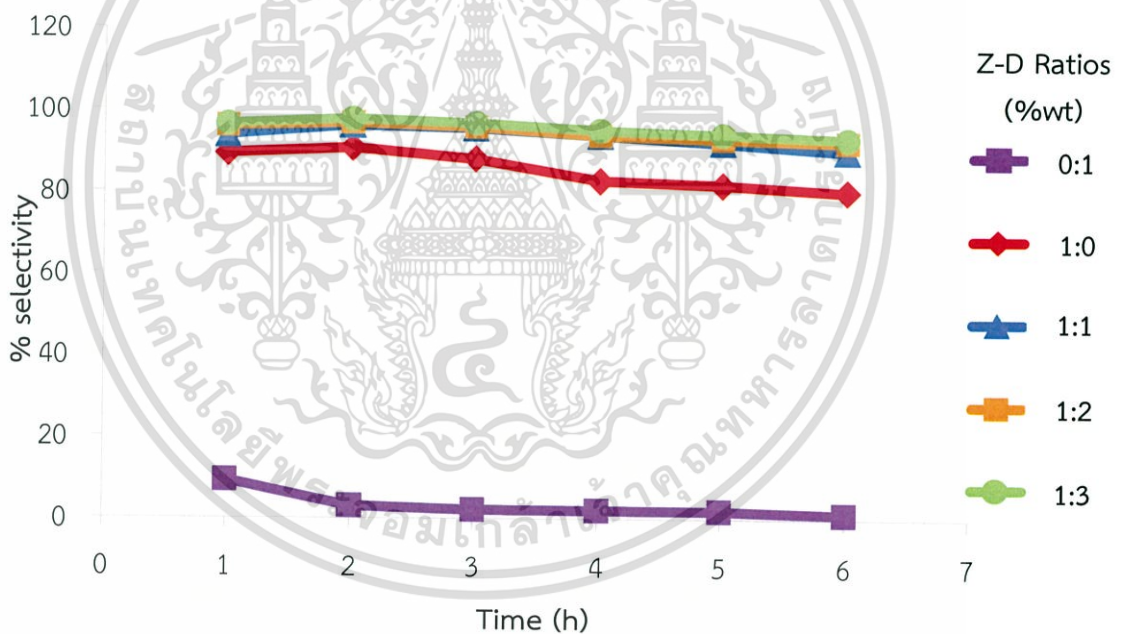
รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนระหว่าง Z:D ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Z:D (2:1) 0.25 กรัม ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

พบว่าการใช้อัตราส่วนของ Z:D ที่ 0:1 ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำที่สุด จนถึงชั่วโมงที่ 2 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เริ่มมีค่าคงที่ประมาณร้อยละ 2.5 และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 3.44 ส่วนการใช้อัตราส่วน Z:D ที่ 1:3 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในชั่วโมงแรกค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 ร้อยละมีค่าเพิ่มขึ้นจนคงที่ และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 15.16 เมื่อใช้อัตราส่วนของ Z:D ที่ 1:2 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในชั่วโมงแรกค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 ร้อยละมีค่าเพิ่มขึ้นจนคงที่ และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 18.06 เมื่อใช้อัตราส่วนของ Z:D ที่ 1:1 ให้ค่าร้อยละการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในชั่วโมงแรกค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 ร้อยละมีค่าเพิ่มขึ้นจนคงที่ และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 18.52 ส่วนการใช้อัตราส่วนระหว่าง Z:D ที่ 1:0 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ชั่วโมงแรกค่อนข้างต่ำ และมีค่าร้อยละสูงที่สุดในชั่วโมงที่สอง โดยหลังจากชั่วโมงที่ 3 เป็นต้นไป ร้อยละมีค่าลดลง ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 17.13 ซึ่งเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของอัตราส่วน Z:D ที่ 1:1 และ 1:2 มีค่าร้อยละที่สูงและใกล้เคียงกัน เนื่องจากมีค่าความแรงของกรดที่เหมาะสมและส่งผลได้ดีต่อการทำงานของ metal site ในการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่หากมีการเพิ่มอัตราส่วนของไดอะตอมไมต์เข้าไปอีก จะทำให้ค่าความแรงของกรดต่ำเกินไปไม่เหมาะสมแก่การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อีกทั้งไดอะตอมไมต์ที่มากเกินไป จะทำให้บบังพื้นที่ผิวของ CuZnO ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงไปอีกด้วย

4.3.2 ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนระหว่าง Z:D ต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/Z:D (2:1) 0.25 กรัม ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าการใช้อัตราส่วนของZ:D ที่ 0:1 ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดโดเมนทีลือเทอร์ที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำที่สุด จากช่วงที่สอง จนกระทั่งช่วงสุดท้าย ไม่เกิดค่าร้อยละการเลือกเกิดโดเมนทีลือเทอร์และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดโดเมนทีลือเทอร์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 2.01 ส่วนการใช้อัตราส่วนระหว่างZ:D ที่ 1:0 ให้ร้อยละการเลือกเกิดโดเมนทีลือเทอร์ช่วงแรกสูงและค่อยๆลดลงมาจนคงที่ ทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดโดเมนทีลือเทอร์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 84.62 และอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา Z:D ที่ 1:1 , 1:2 และ 1:3 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดเฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณ 93.44 , 94.29 และ 95.24 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการผสมโดอะตอมไมด์เข้าไปในอัตราส่วนต่างๆผลให้มีค่าร้อยละการเลือกเกิดโดเมนทีลือเทอร์เพิ่มมากขึ้นและใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากค่าความแรงของกรดที่ลดลงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้านacid site ทำงานได้ดี จึงทำให้ได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมากขึ้นไปด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) /เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BET) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย (NH₃-TPD) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทำโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ (H₂:CO = 1:1) เป็น 20 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.25 กรัม

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการผลิตเมทานอล (Methanol Formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ไตรไฮเดรท (Cu(NO₃)₂·3H₂O) และสารละลายซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท (Zn(NO₃)₂·6H₂O) โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) เป็น precipitation agent จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ มีค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้เป็น 92.83 จากการทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าสารที่สามารถสังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกับคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) มีพื้นที่ผิวประมาณ 50.87 ตารางเมตรต่อกรัม มีลักษณะเป็นผลึกแผ่นเล็กๆรวมตัวกันเป็นก้อน และมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ อนุภาคมีขนาด 2-8 ไมโครเมตร

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และไดอะตอมไมต์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลแตกต่างกัน ดังนี้ 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1 โดยไดอะตอมไมต์ที่นำมาใช้ต้องผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 1100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องศาเซลเซียส เพื่อเป็นการกำจัดสารเจือปนของโลหะบางชนิดออกไป จากการทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไดอะตอมไมต์มีซิลิกา (SiO_2) เป็นองค์ประกอบหลัก จาก XRD pattern โครงสร้างผลึกของไดอะตอมไมต์ มีลักษณะคล้ายโครงสร้าง α -Cristobalite ซึ่งแสดงว่าเป็นซิลิกาที่มีความเป็นผลึกสูง โดยหลังจากผ่านการปรับปรุง ไดอะตอมไมต์มีพื้นที่ผิวมากขึ้น เนื่องจากมีการกำจัดสิ่งเจือปนในโลหะบางตัวทำให้เกิดช่องว่างในรูพรุนมากขึ้น เมื่อนำเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) มาผสมกับไดอะตอมไมต์ โดยมีอัตราส่วนโดยมวลต่างกัน การเพิ่มขึ้นของไดอะตอมไมต์ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

นอกจากนี้ปริมาณค่าความแรงของกรดมีผลในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ต่อไดอะตอมไมต์ (Z-D) ที่ 1:0 ได้ค่าร้อยละผลผลิตไดเมทิลอีเทอร์เป็น 14.50 ซึ่งได้ค่าร้อยละผลผลิตค่อนข้างต่ำ เราจึงต้องทำการปรับปรุงโดยการเติมไดอะตอมไมต์ เพื่อให้ได้ความแรงของกรดที่เหมาะสม และได้ค่าร้อยละผลผลิตที่สูงขึ้น โดยโครงการงานพิเศษนี้ เราได้เพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของไดอะตอมไมต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เป็น 1:1, 1:2, 1:3 และ 0:1 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา Z-D ที่ 1:1 มีค่าความแรงของกรด 0.455 มิลลิโมลแอมโมเนียต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ค่าร้อยละผลผลิตไดเมทิลอีเทอร์เป็น 17.31 เนื่องจากไดอะตอมไมต์เป็นกรดอ่อน จึงทำให้ค่าความแรงของกรดลดลง และอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา Z-D ที่ 1:2, 1:3 และ 0:1 มีค่าความแรงของกรดเป็น 0.3570 และ 0.1070 มิลลิโมลแอมโมเนียต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลงตามลำดับ มีค่าร้อยละผลผลิต 1 2 3 ลดลงตามลำดับ ซึ่งอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา Z-D ที่ 1:1 มีค่าความแรงของกรดที่เหมาะสม จึงทำให้ได้ค่าร้อยละผลผลิตที่สูงที่สุด เมื่อเทียบกับอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา Z-D ที่ 1:0, 1:2, 1:3 และ 0:1

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ไดอะตอมไมต์เป็นสารที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ จึงมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันตามแหล่งที่พบ ดังนั้นในการปรับปรุงไดอะตอมไมต์อาจต้องทำด้วยสภาวะที่แตกต่างกัน จึงควรทำการศึกษาเพิ่มเติม เพื่อให้สามารถนำอะตอมไมต์มาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. การเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยา อาจทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น
3. ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry อาจทำให้ได้ค่าร้อยละผลผลิตสูงขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพช้าลง

เอกสารอ้างอิง

- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. เทคโนโลยีการผลิตพลังงานเชื้อเพลิงจากยางยนต์ ที่ใช้แล้ว. [Online]. Available: www.dpim.go.th/service/download?articleid=3501&F=6473. เข้าถึงเมื่อ 18 ธันวาคม 2558.
- กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง 1 พฤศจิกายน 2554. ความรู้เกี่ยวกับ ไดมethyl อีเทอร์ (Dimethyl Ether). [Online]. Available: www.doeb.go.th/v3/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf. เข้าถึงเมื่อ 16 ธันวาคม 2558.
- พลังงานความคิด. เชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมัน. [Online]. Available: [http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20\(BTL\).pdf](http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20(BTL).pdf). เข้าถึงเมื่อ 16 ธันวาคม 2558.
- มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. ไดอะทอมไมต์. [Online]. Available: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0952ts_ch2.pdf. เข้าถึงเมื่อ 18 ธันวาคม 2558.
- โรงเรียนยานนาเวศวิทยาคม. ซากดึกดำบรรพ์ (fossil). [Online]. Available: <http://www.thaigoodview.com/library/contest2553/type2/science04/01/p5.html>. เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2558.
- วิชาการคอม. แก๊สสังเคราะห์. [Online]. Available: <http://www.vcharkarn.com/varticle/37774>. เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2558
- วิกิพีเดีย. ซินแก๊ส. [Online]. Available: <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%8B%E0%B8%B4%E0%B8%99%E0%B9%81%E0%B8%81%E0%B9%8A%E0%B8%AA>. เข้าถึงเมื่อ 20 ธันวาคม 2558.
- วิชาการดอทคอม. ซีโอไลต์. [Online]. Available: <http://www.vcharkarn.com/vblog/38694>. เข้าถึงเมื่อ 22 ธันวาคม 2558.
- วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. ดินเบา. [Online]. Available: <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%94%E0%B8%B4%E0%B8%99%E0%B9%80%E0%B8%9A%E0%B8%B2>. เข้าถึงเมื่อ 18 ธันวาคม 2558.
- อัจฉรา วรตะธ. (2548). การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากไดอะทอมไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- อาทิตย์ อัครสุชี Characterization of Catalyst by Temperature-Programmed Technique, KKU Sci. J, 42(1) (2014) 38-52
- Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Goguet, A., Saih, Y. Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO-ZnO-Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or gamma-Al₂O₃. Chemical Engineering, 203 (2012) 201-211.

- A. Chaisena, K. Rangriwatananoue, Effects of Thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of Lampang diatomite, Suranaree J. Technol. 11 (2004) 289-299.
- Chaiwut Nakweang. 2010. Biodiesel fuel production using activated carbon and calcium oxide as heterogeneous catalyst. Master of Engineering Thesis in Material science and engineering, Graduate School, Silpakorn University.
- Chromedia Analytical Sciences. GC in practice. [Online]. Available: <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=wlqdcDsHonOvmOllEcCvBC&subNav=rwhpbjDsHonOvmOllEcCvBCyC>. เข้าถึงเมื่อ 21 ธันวาคม 2558.
- Environmental Engineering Chula engineering. Gas Chromatography, GC. [Online]. Available: <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatography-gc>. เข้าถึงเมื่อ 21 ธันวาคม 2558.
- K. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, Dehydration of methanol to Dimethyl ether Employing modified H-ZSM-5 catalysts, Iranian J. Chem. Eng. 6 (2009) 3-11.
- L. Chanida, S. Prapassorn, C. Panupong. Preparation and Characterization of Diatomite Modified CuZnO/HZSM-5 Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis. Science project 2015. Department of industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of technology Ladkrabang, Thailand.
- 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
- Nattaporn Chaba. 2013. Dimethyl Ether Synthesis from Methanol over Rice Husk Silica as Component Based Catalysts. Master of Engineering Thesis in Chemical Engineering, Graduate School, Khon Kaen University.
- O. Takashi, I. Norio, S. Tutomu, O. Yotaro, Dimethyl Ether Synthesis, Science Press, Journal Natural Gas Chemistry 12(2003)219-227
- P. Somsakit, N. Noipalee, S. Neramittagapong, Effects of Modified Diatomite Catalysts on the Diatomite Ethre Synthesis from Methanol, Chemical Engineering project 2013, Department of Chemical Engineering, Khon Kaen University, Thailand
- Sandatlas. Diatomaceous earth. [Online]. Available: <http://www.sandatlas.org/diatomaceous-earth/> เข้าถึงเมื่อ 18 ธันวาคม 2558
- Science Article. Gas chromatography detector. [Online]. Available: <http://www.barascientific.com/article/App/Gas%20chromatography%20detector.php>. เข้าถึงเมื่อ 21 ธันวาคม 2558.

- 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.
- Sirirat Yoovengchai. 2010. Effects of zeolite types on dimethyl ether synthesis at low temperature. Master of Science Thesis in chemical technology, Chulalongkorn University
- Thaipublica. ปตทเตรียมเติมก๊าซLPGในแก๊สหุงต้ม รับมือลloydตัวราคาแอลพีจีต้นปี 2555. [Online]. Available: <http://thaipublica.org/2011/10/ptt-dme-lpg/>. เข้าถึงเมื่อ 16 ธันวาคม 2558.
- UCDAVIS CHEMVI. Gas Chromatography. [Online]. Available: http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography/. เข้าถึงเมื่อ 21 ธันวาคม 2558.
- V. Vishwanathan, K.W. Jun, J.W. Kim, H.S. Roh, Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts, *App.Catal. A: Gen.* 276 (2004) 251-255.
- Xiangang Ma, Qingjie Ge, Junguo Ma and Hengyong Xu. Synthesis of LPG via DME from syngas in two-stage reaction system. *Fuel Processing Technology* 109(2013)1-6.
- Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. Rahimpour, Dimethyl ether: A review Of Technologies and production challenges, *Chem. Eng. Process.* 82 (2014) 150-172.



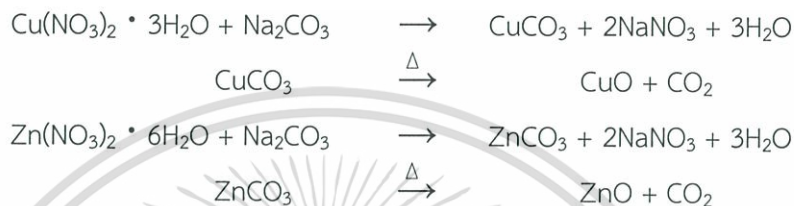
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์สังเคราะห์ (CuZnO) อัตราส่วน 1:1

จากปฏิกิริยา



ข้อมูล

มวลโมเลกุล CuO	เท่ากับ	79.55
มวลโมเลกุล ZnO	เท่ากับ	81.39
มวลโมเลกุล $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	241.60
มวลโมเลกุล $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	297.48
มวลโมเลกุล Na_2CO_3	เท่ากับ	105.99

เมื่อต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ปริมาณ 10 กรัม

เตรียม Cu : Zn อัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ 1 : 1

CuO 1 โมล น้ำหนัก 79.55 กรัม

ZnO 1 โมล น้ำหนัก 81.39 กรัม

ดังนั้น น้ำหนักรวม เท่ากับ 160.94 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } n \text{ CuZnO} &= \frac{\text{g CuZnO}}{\text{Mw CuZnO}} \\ &= \frac{10 \text{ g}}{160.94 \text{ g/mol}} \\ &= 0.0621 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{mol CuZnO} = \text{mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- หากรั้มของ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.0621 mol

$$\begin{aligned} \text{g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{241.60 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \times 0.0621 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ &= 15.0034 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้นใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 15.0034 กรัม

- หากรั้มของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0621 mol

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{297.48 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times 0.0621 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 18.4735 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้นใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 18.4735 กรัม

- หากรั้มของ Na_2CO_3 2×0.0621 mol

$$\begin{aligned} \text{g Na}_2\text{CO}_3 &= 2 \times \frac{105.99 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times 0.0621 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \\ &= 13.1640 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้นใช้ Na_2CO_3 เท่ากับ 13.1640 กรัม

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

ตัวอย่างการคำนวณ ที่อัตราส่วนโดยมวล H-ZSM-5 : Diatomite เป็น 1:2

ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยมวล H-ZSM-5 : Diatomite เท่ากับ 1:2

มี H-ZSM-5 1 ส่วน และ Diatomite 2 ส่วน รวมเป็น 3 ส่วน

ถ้าต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม

$$\text{จะมี H-ZSM-5} = (1/3) \times 5 = 1.6667 \text{ กรัม}$$

$$\text{และมี Diatomite} = (2/3) \times 5 = 3.3333 \text{ กรัม}$$

ตารางที่ ก.1 การคำนวณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจากอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อ ไดอะตอมไมต์

HZSM-5 : Diatomite	Mass (g)	
	HZSM-5	Diatomite
1 : 0	$(1/1) \times 5 = 5.0000$	$(0/1) \times 5 = 0.0000$
1 : 1	$(1/2) \times 5 = 2.5000$	$(1/2) \times 5 = 2.5000$
1 : 2	$(1/3) \times 5 = 1.6667$	$(2/3) \times 5 = 3.3333$
1 : 3	$(1/4) \times 5 = 1.2500$	$(3/4) \times 5 = 3.7500$
0 : 1	$(0/1) \times 5 = 0.0000$	$(1/1) \times 5 = 5.0000$

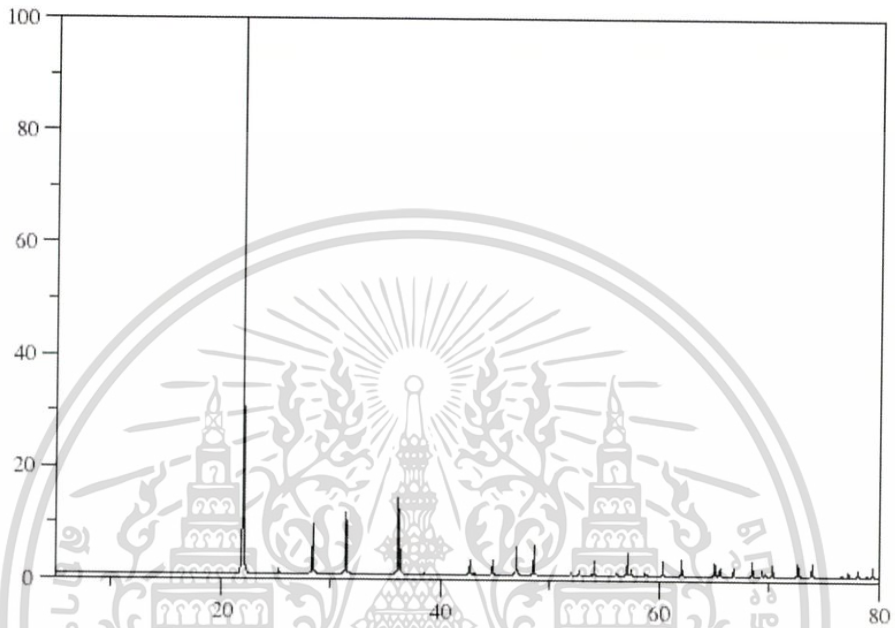
*ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

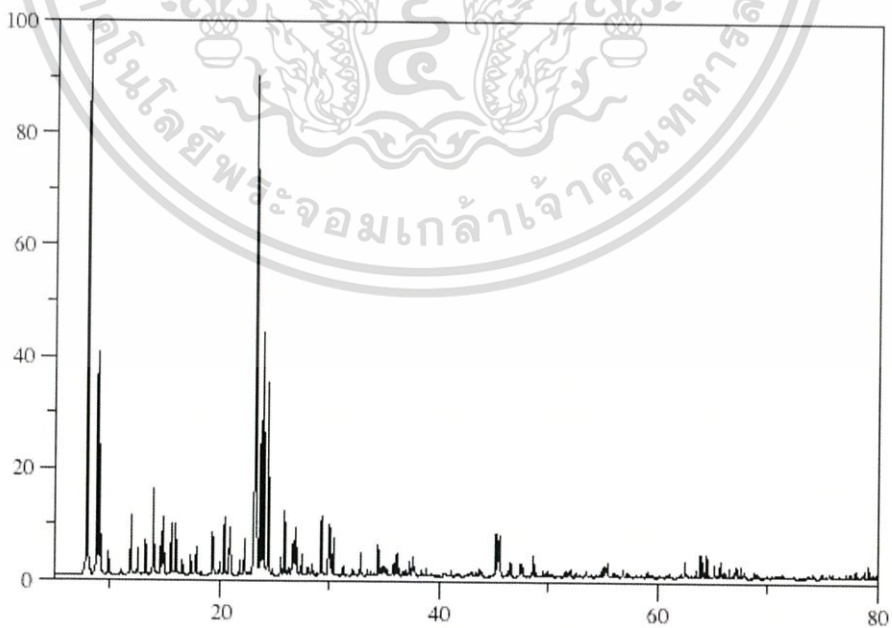
ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลอง

1. XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์



รูปที่ ข.1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Alpha Chistobalite



รูปที่ ข.2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Tetrapropylammonium, ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย BET

1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)

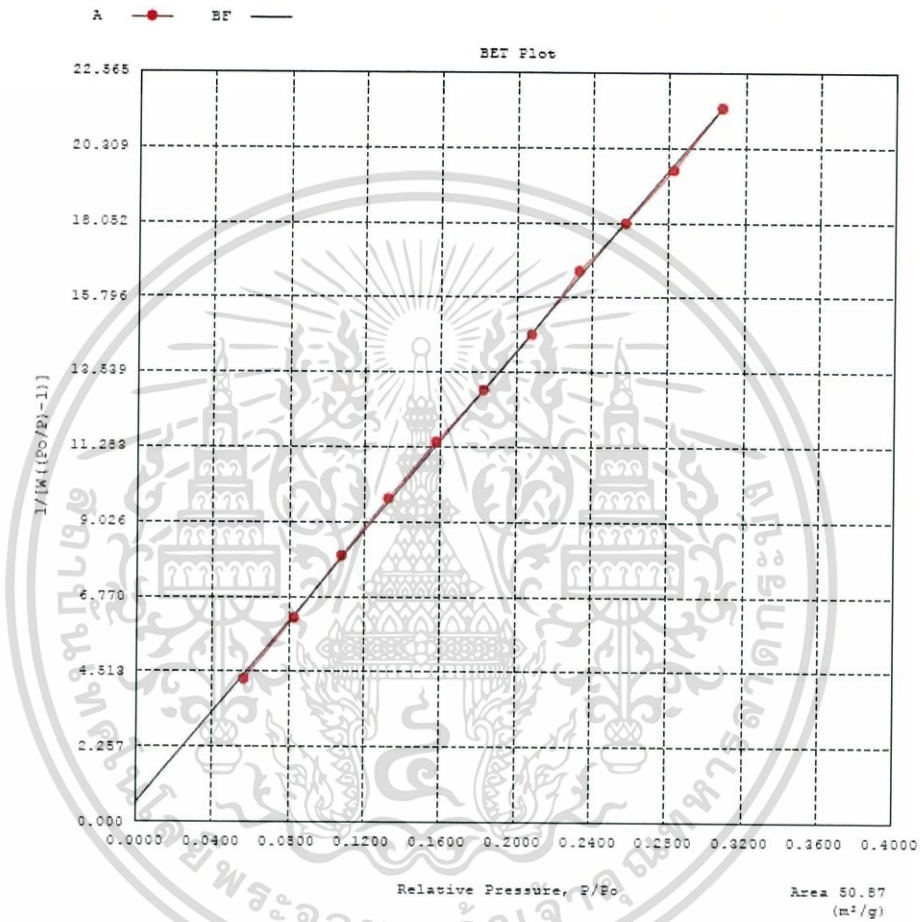
Sample weight	: 0.0611 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 14.8 hrs.
Analysis Time	: 551.9 min		

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

P/P ₀	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P ₀ /P) - 1))
5.6377e-02	11.1286	4.295E+00
8.2667e-02	11.7499	6.137E+00
1.0808e-01	12.1038	8.010E+00
1.3287e-01	12.5956	9.734E+00
1.5809e-01	13.1344	1.144E+01
1.8269e-01	13.7638	1.299E+01
2.0801e-01	14.3201	1.468E+01
2.3316e-01	14.6678	1.659E+01
2.5765e-01	15.3987	1.803E+01
2.8239e-01	16.0431	1.963E+01
3.0776e-01	16.5524	2.149E+01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Area = 5.087E+01 m²/g
 Slope = 6.786E+01
 Y - Intercept = 6.034E-01
 Correlation Coefficient = 0.999837
 C = 1.135E+02



รูปที่ ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET .	5.087E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	8.181E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	5.087E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2678.7 Å at P/Po = 0.99284	3.597E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.829E+02 Å
-----------------------	-------------

2.การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์

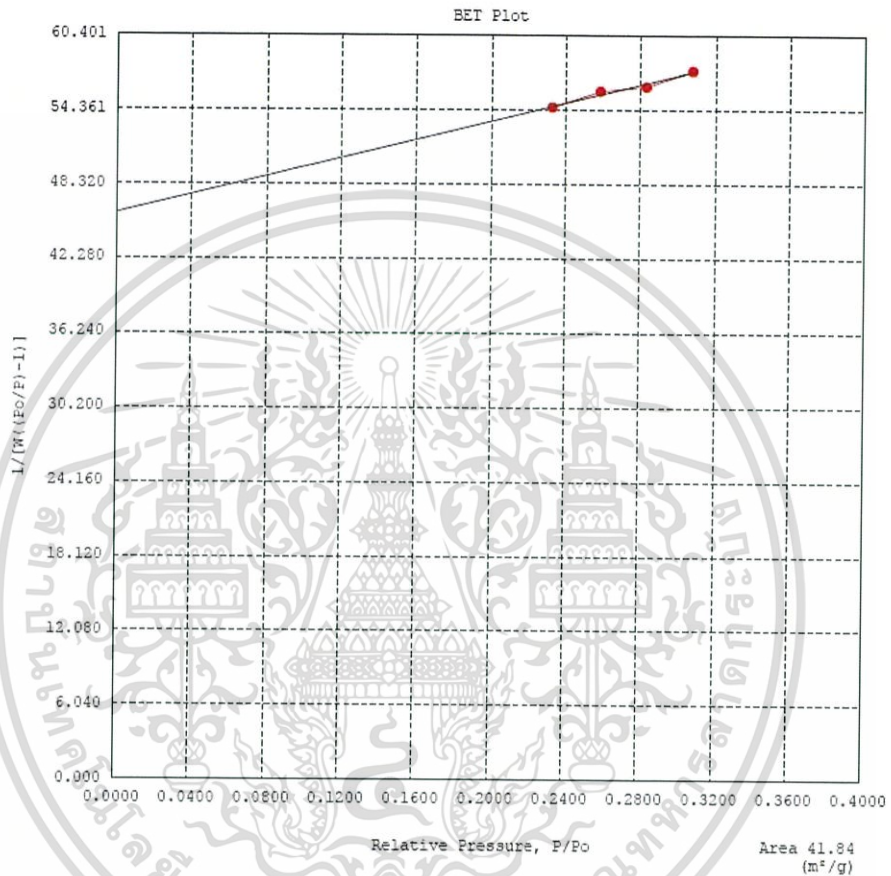
Sample weight : 0.0517 g.	Analysis gas : NITROGEN
Adsorbate (DRP) : Nitrogen	Bath Temp. : 77.35
Outgas Temp. : 300 °C	Outgas Time : 18.1 hrs.
Analysis Time : 335.5 min	

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์

P/Po	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((Po/P) -1))
2.3294e-01	4.4538	5.455E+01
2.5874e-01	4.9999	5.586E+01
2.8326e-01	5.6222	5.624E+01
3.0798e-01	6.1901	5.752E+01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Area = 4.184E+01 m²/g
 Slope = 3.727E+01
 Y - Intercept = 4.595E+01
 Correlation Coefficient = 0.982615
 C = 1.811E+00



รูปที่ ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยอะตอมไนต์

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.184E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	-1.384E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.904E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	2.281E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31642.8 Å at P/Po = 0.99940	2.843E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	-3.991E-04 cc/g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter

2.718E+01 Å

3.การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก และความร้อน
(Z:D = 0:1)

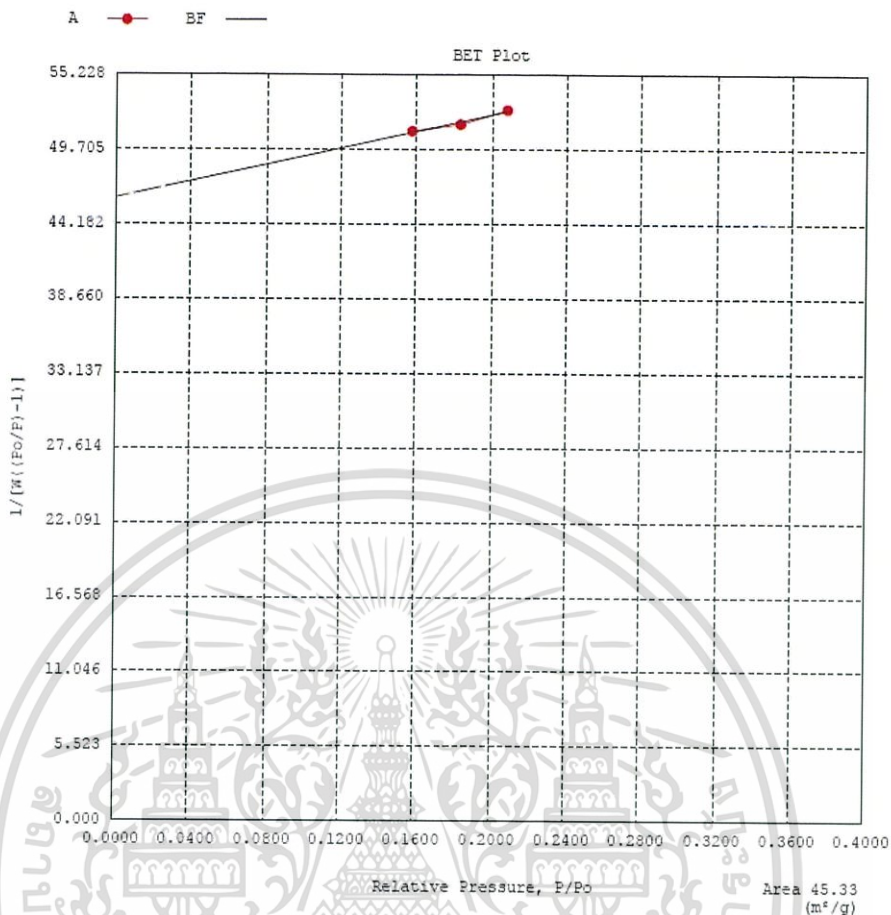
Sample weight : 0.0364 g. Analysis gas : NITROGEN
 Adsorbate (DRP) : Nitrogen Bath Temp. : 77.35
 Outgas Temp. : 300 °C Outgas Time : 11.6 hrs.
 Analysis Time : 267.9 min

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง

P/P ₀	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P ₀ /P) - 1))
1.5791e-01	2.9391	5.105E+01
1.8330e-01	3.4837	5.155E+01
2.0824e-01	4.0008	5.260E+01

Area = 4.533E+01 m²/g
 Slope = 3.071E+01
 Y - Intercept = 4.611E+01
 Correlation Coefficient = 0.978516
 C = 1.666E+00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยอะตอมไมด์ที่ผ่านการปรับปรุง

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.533E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	-3.903E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.656E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	1.878E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31642.8 Å at P/P ₀ = 0.99940	3.848E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	-1.618E-03 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	3.396E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1

Sample weight	: 0.0605 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 23.6 hrs.
Analysis Time	: 247.8 min		

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) - 1))
1.3292e-01	50.8833	2.411E+00
1.5898e-01	50.9271	2.970E+00
1.8276e-01	51.2664	3.490E+00
2.0936e-01	51.1240	4.144E+00
2.3258e-01	51.5436	4.705E+00

Area = 1.555E+02 m²/g

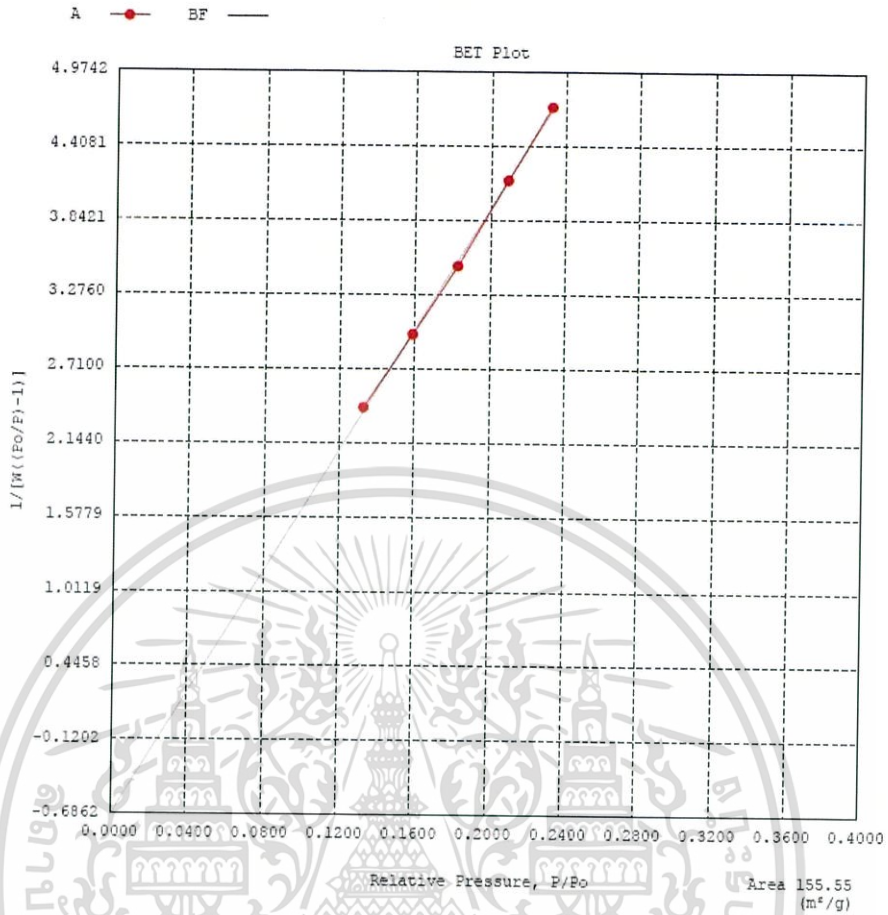
Slope = 2.307E+01

Y - Intercept = -6.862E-01

Correlation Coefficient = 0.999509

C = -3.263E+01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะทอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.555E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	2.289E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	4.386E+00 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	1.512E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31853.6 Å at P/Po = 0.99940	8.480E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	7.849E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.181E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2

Sample weight	: 0.0484 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 6.2 hrs.
Analysis Time	: 241.8 min		

ตารางที่ ข.5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2

P/P ₀	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P ₀ /P) - 1))
5.2607e-02	24.9430	1.781E+00
8.2026e-02	25.8141	2.770E+00
1.0834e-01	26.3560	3.689E+00
1.3266e-01	27.3027	4.482E+00
1.5806e-01	27.9777	5.369E+00
1.8318e-01	28.5289	6.289E+00

Area = 1.014E+02 m²/g

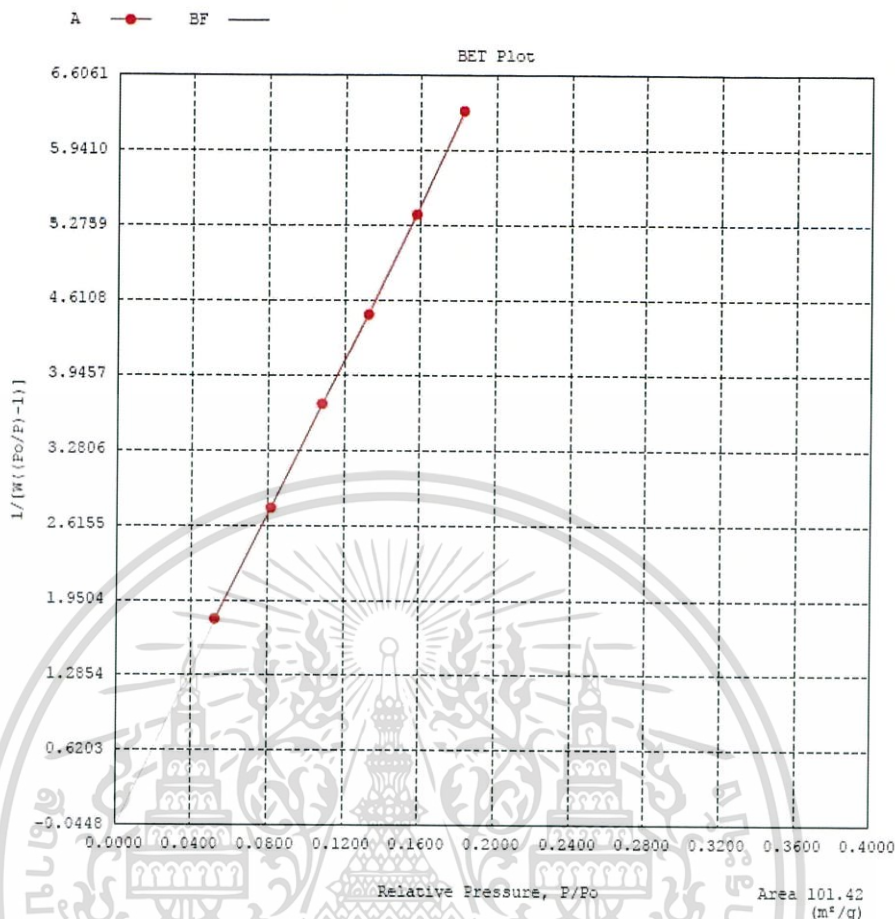
Slope = 3.438E+01

Y - Intercept = -4.483E-02

Correlation Coefficient = 0.999881

C = -7.660E+02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.014E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	1.222E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.508E+00 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	9.891E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31856.8 Å at P/P ₀ = 0.99940	4.446E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	4.055E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.754E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3

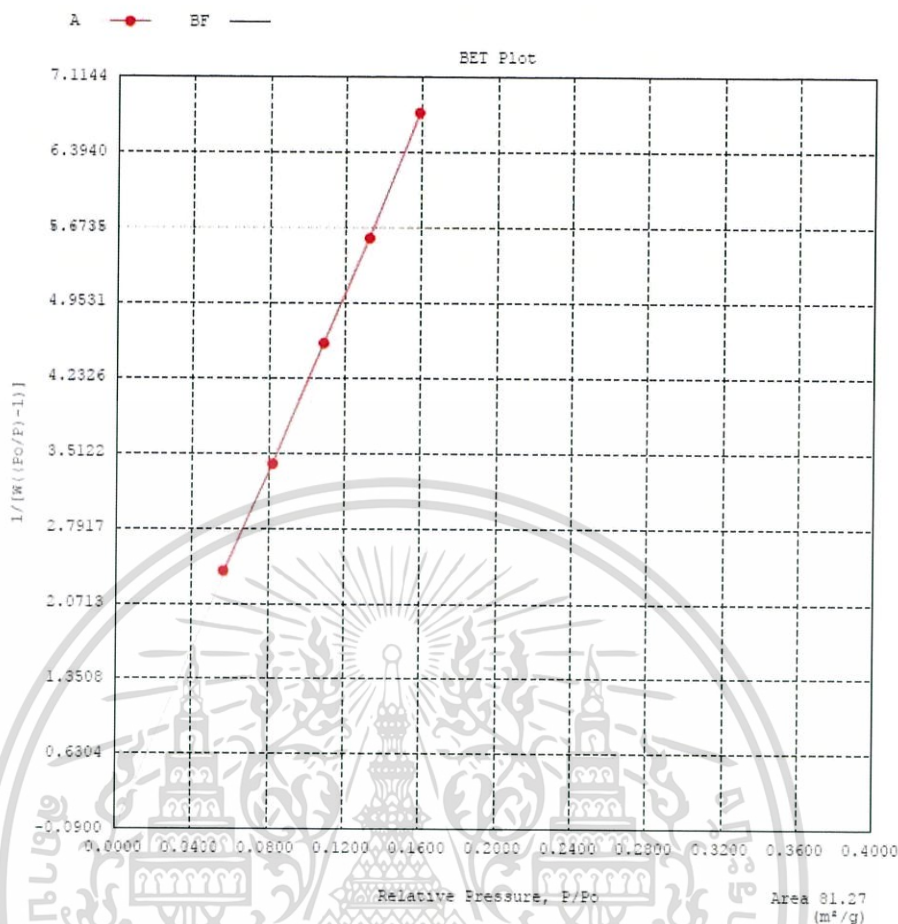
Sample weight	: 0.0378 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 4.8 hrs.
Analysis Time	: 258.0 min		

ตารางที่ ข.6 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) - 1))
5.6521e-02	20.1334	2.381E+00
8.2172e-02	21.0302	3.406E+00
1.0887e-01	21.4181	4.564E+00
1.3268e-01	21.9776	5.569E+00
1.5870e-01	22.2899	6.771E+00

Area	=	8.127E+01 m ² /g
Slope	=	4.294E+01
Y - Intercept	=	-9.004E-02
Correlation Coefficient	=	0.999707
C	=	-4.759E+02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.8 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	8.127E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	9.487E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.003E+00 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	8.027E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 7553.2 Å at P/P ₀ = 0.99746	3.596E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	3.274E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.770E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5

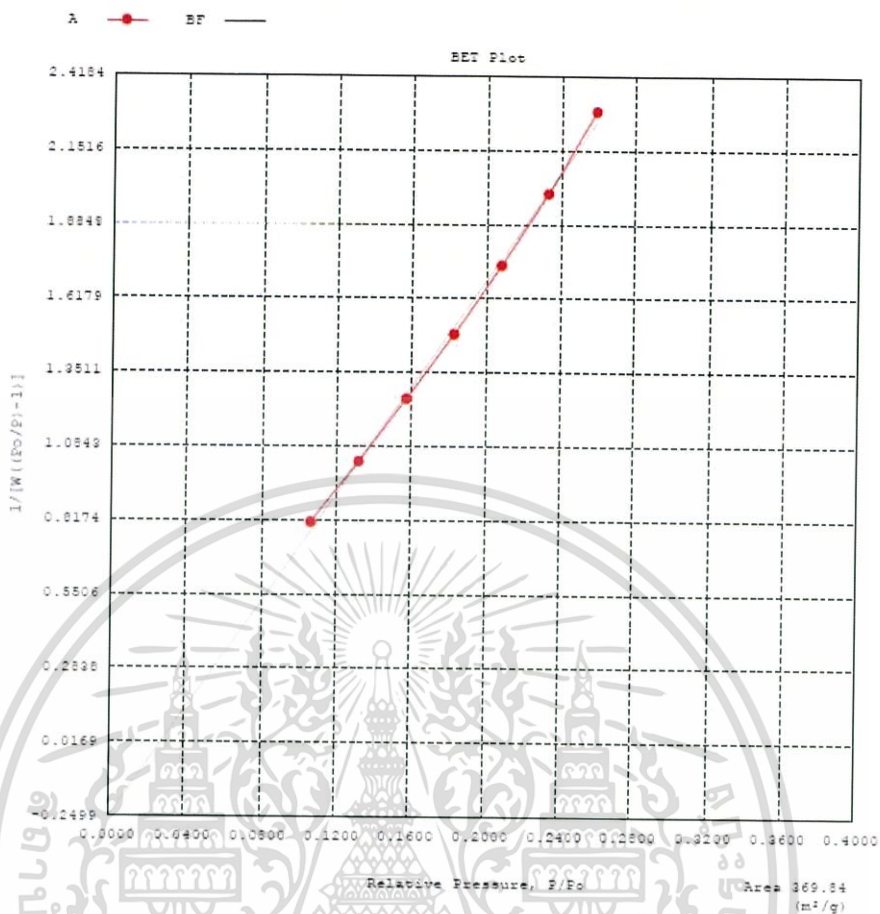
Sample weight	: 0.0417 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 21.9 hrs.
Analysis Time	: 340.8 min		

ตารางที่ ข.7 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) - 1))
1.0626e-01	117.3338	8.108E-01
1.3220e-01	118.4458	1.029E+00
1.5763e-01	119.3163	1.255E+00
1.8268e-01	120.1146	1.489E+00
2.0779e-01	120.8866	1.736E+00
2.3274e-01	121.6619	1.995E+00
2.5889e-01	121.9820	2.291E+00

Area	=	8.127E+01 m ² /g
Slope	=	4.294E+01
Y - Intercept	=	-9.004E-02
Correlation Coefficient	=	0.999707
C	=	-4.759E+02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.9 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	3.698E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	5.475E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.400E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	3.458E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31642.8 Å at P/P ₀ = 0.99940	2.135E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	1.789E-01 cc/g

PORE SIZE DATA

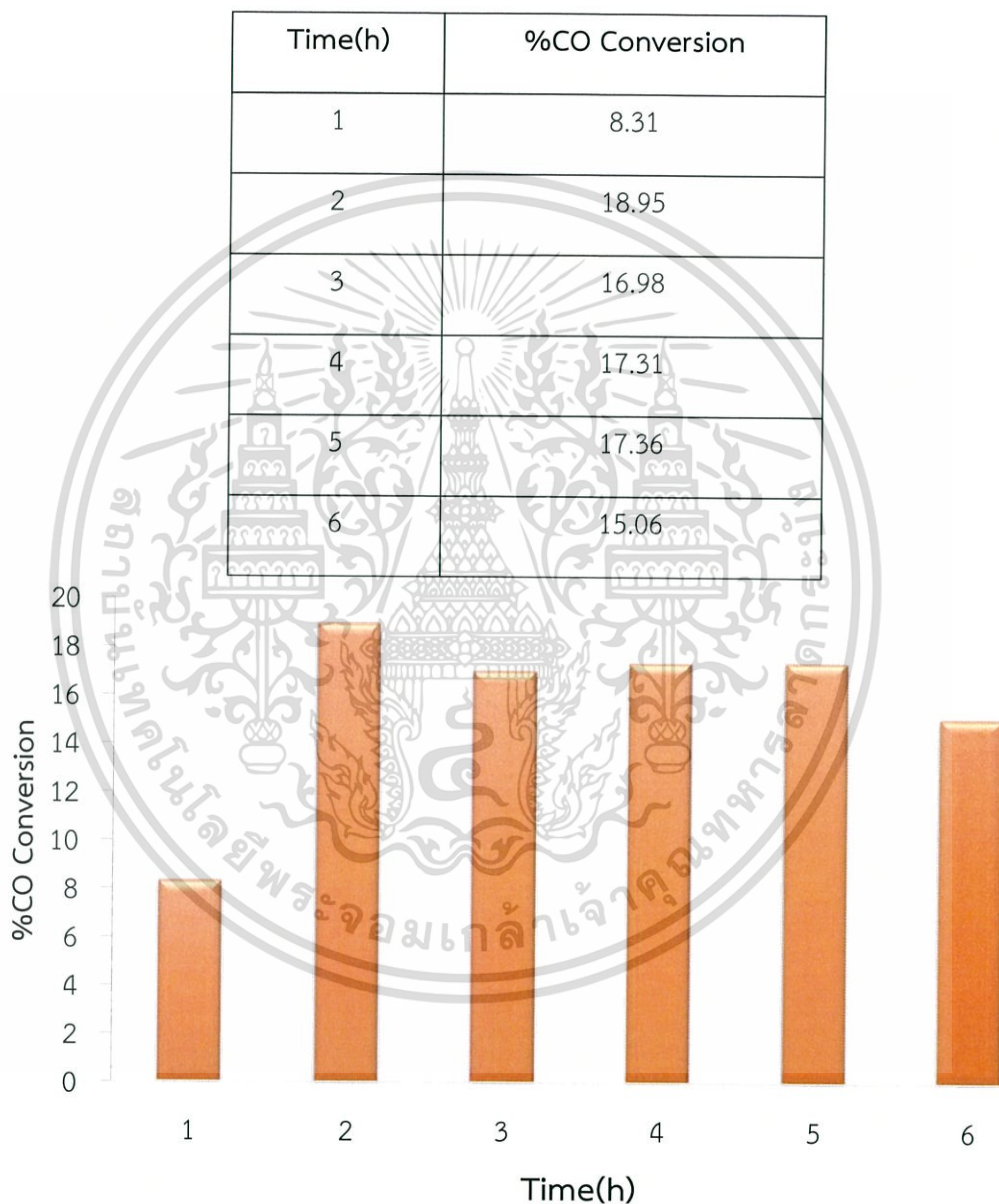
Average Pore Diameter	2.309E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

ผลการทดลอง

ตารางที่ ค.1 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0

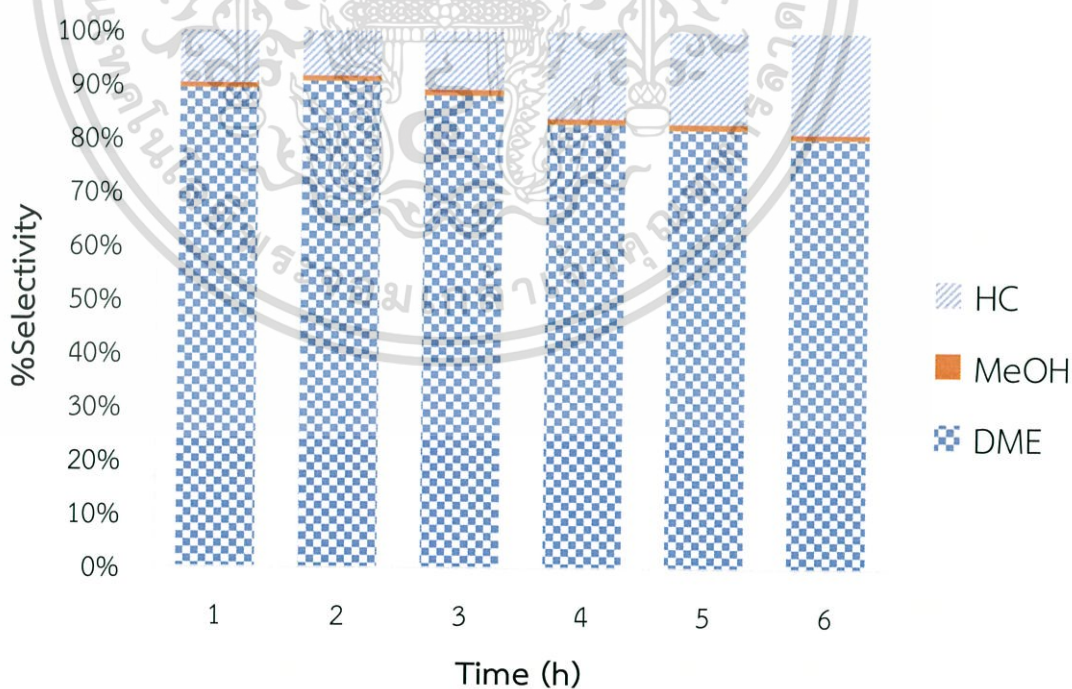


รูปที่ ค.1 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 19.74 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.2 %selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0

%selectivity			
Time(h)	DME	MeOH	HC
1	89.20	0.98	9.82
2	90.57	1.01	8.42
3	87.96	1.12	10.92
4	82.72	1.02	16.26
5	81.72	1.2	17.08
6	80.12	0.98	18.9



รูปที่ ค.2 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่ง

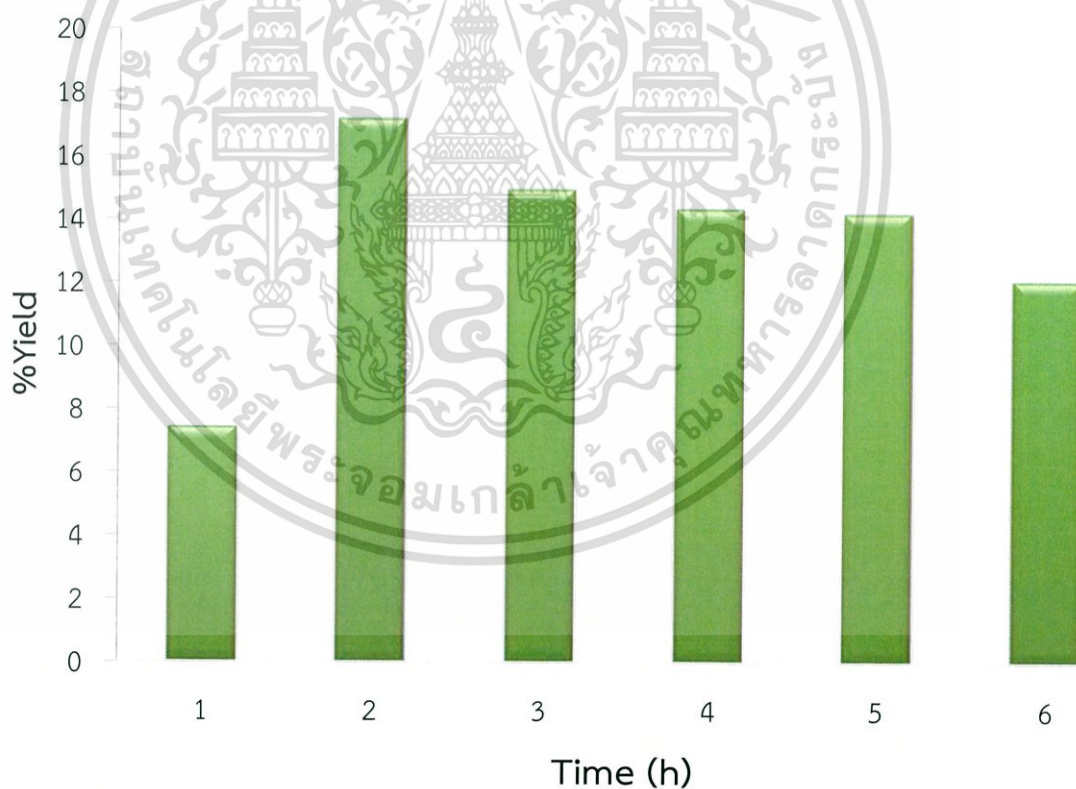
ปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 19.74 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.3 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0

Time(h)	%Yield
1	7.41
2	17.16
3	14.94
4	14.32
5	14.19
6	12.07

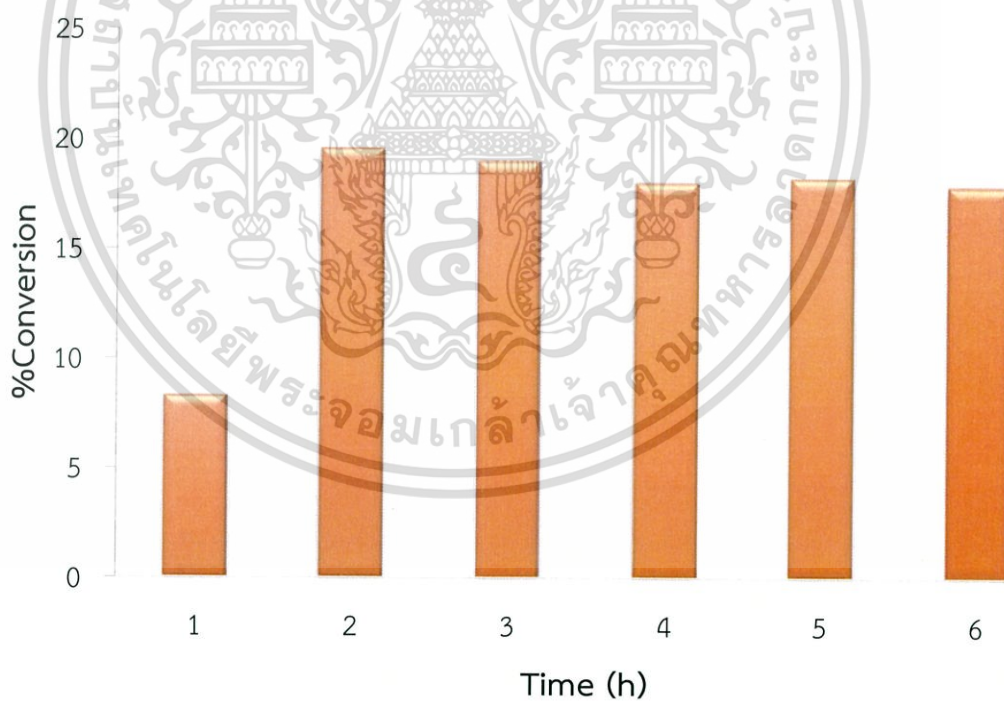


รูปที่ ค.3 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:0 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 19.74 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.4 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1

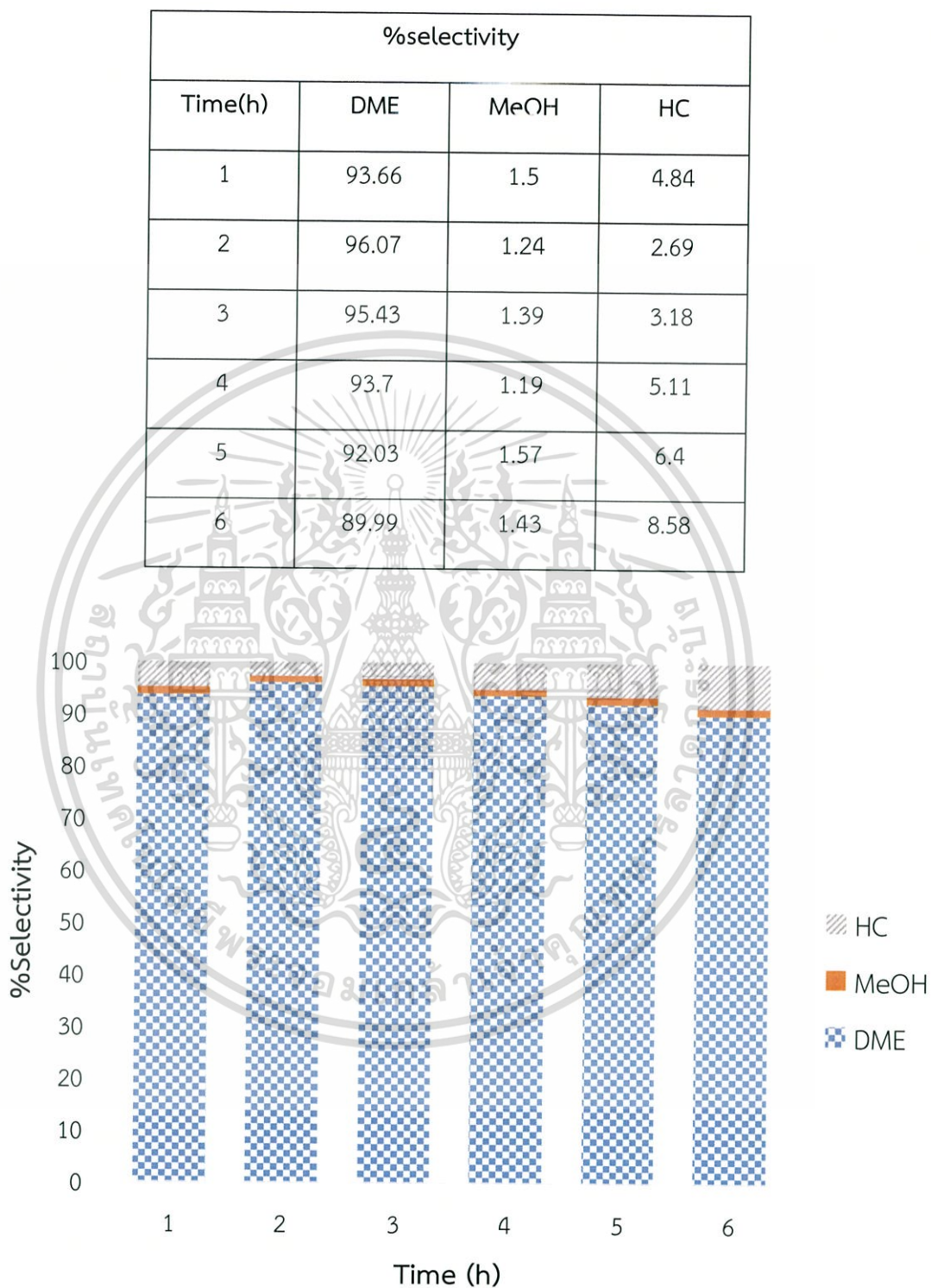
Time (h)	%CO Conversion
1	8.29
2	19.54
3	18.98
4	18.01
5	18.20
6	17.86



รูปที่ ค.4 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2525 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.49 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

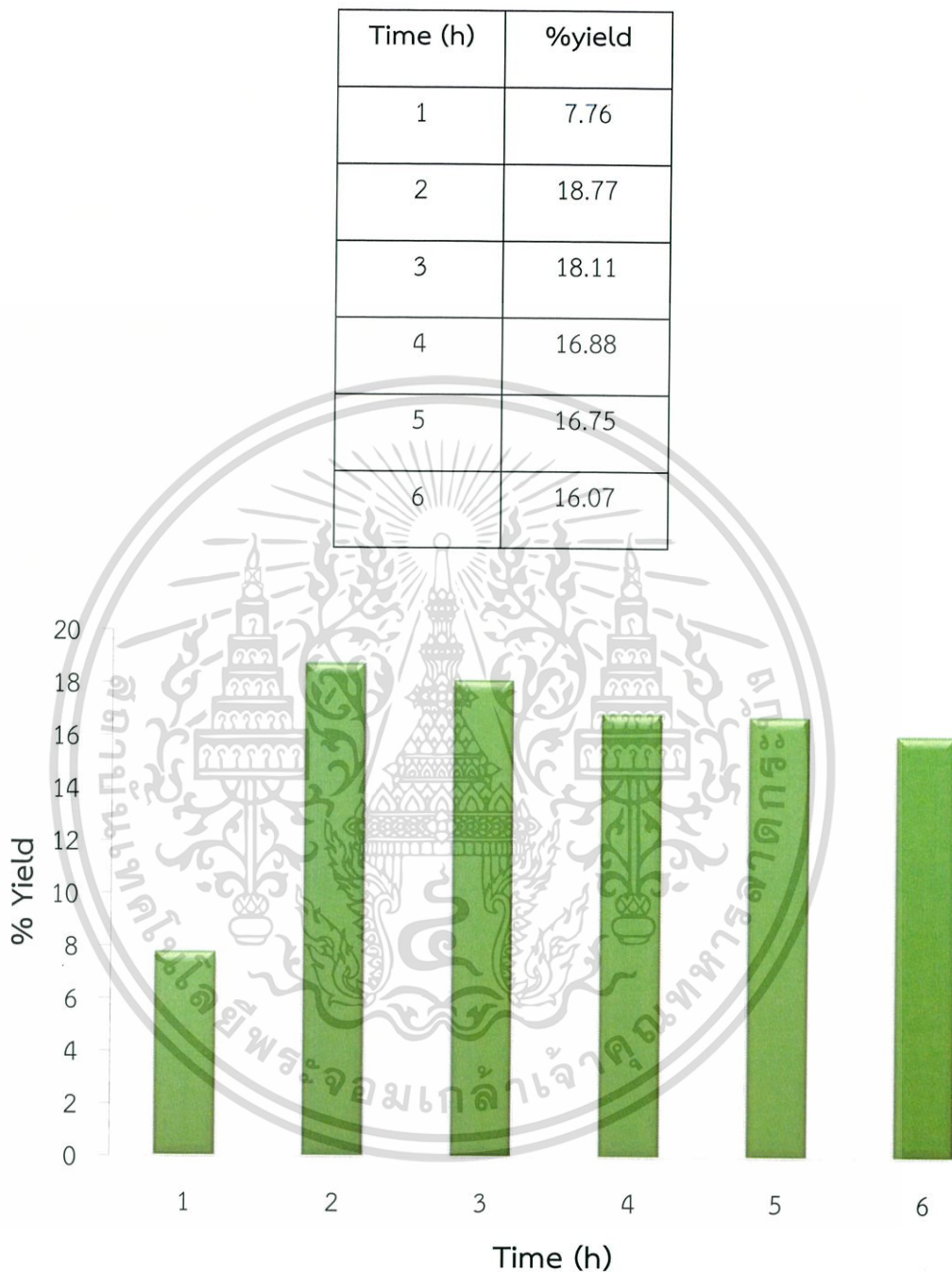
ตารางที่ ค.5 %selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1



รูปที่ ค.5 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2525 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.49 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

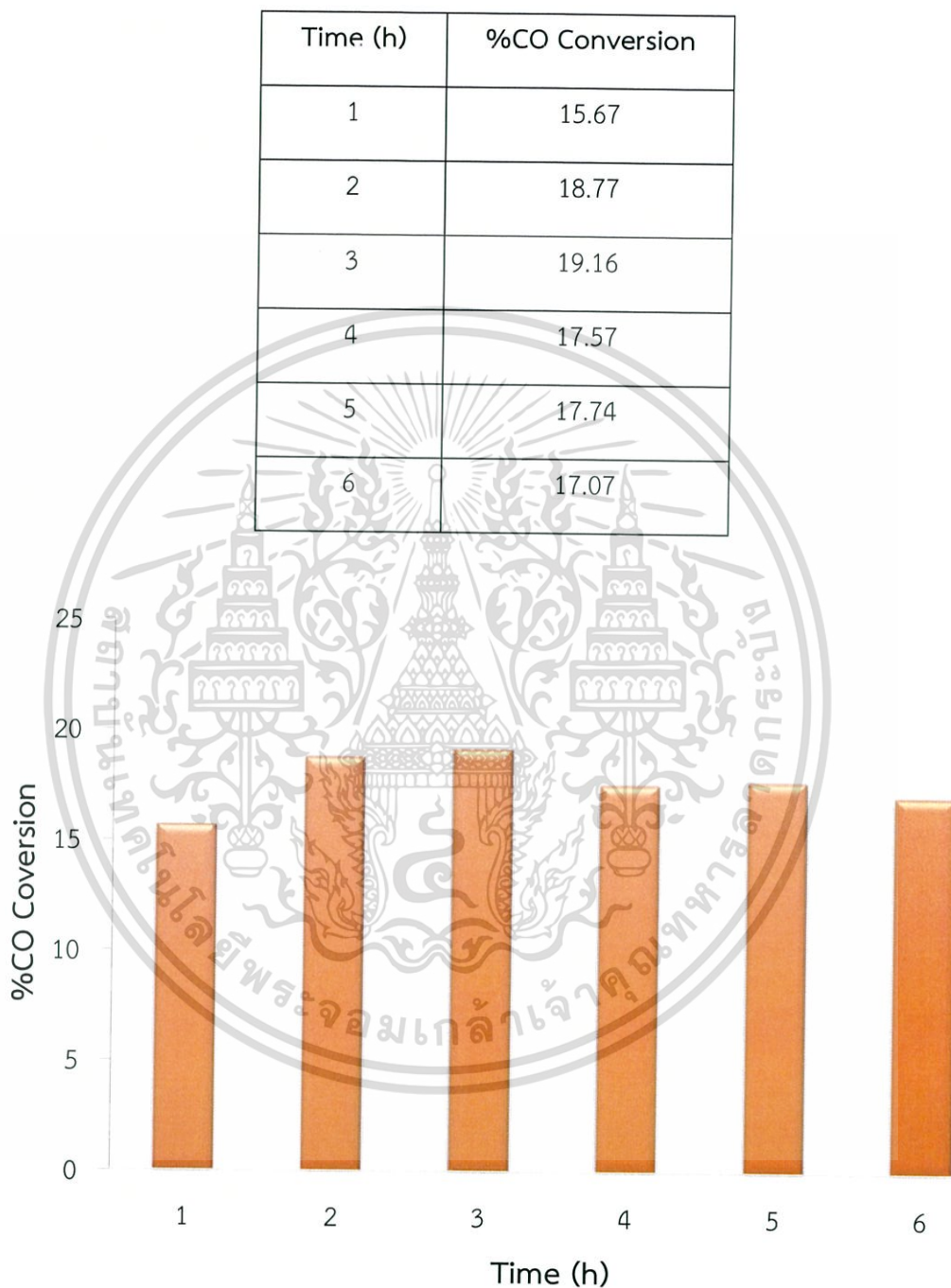
ตารางที่ ค.6 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1



รูปที่ ค.6 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2525 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.49 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

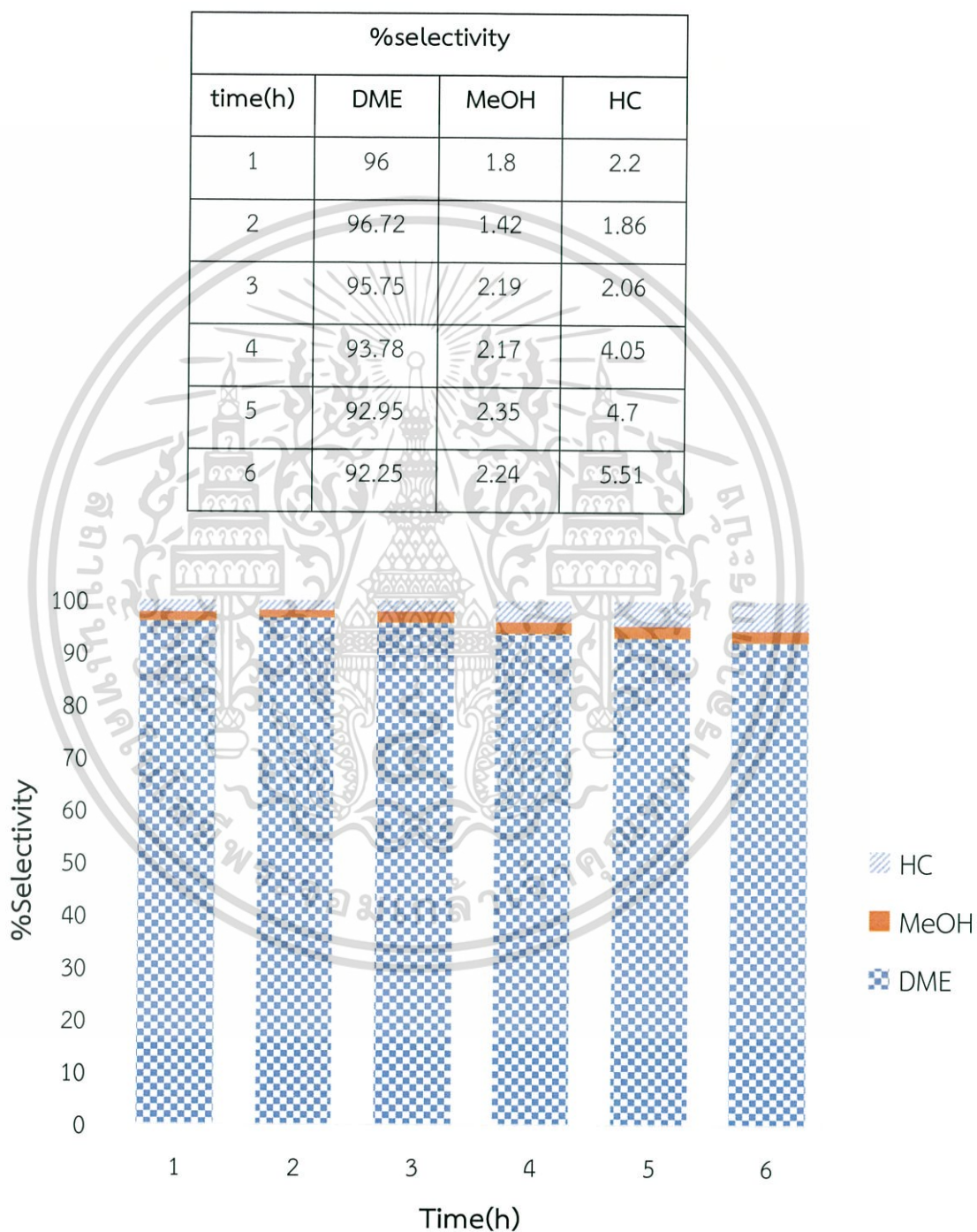
ตารางที่ ค.7 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2



รูปที่ ค.7 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2529 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.23 ml/min

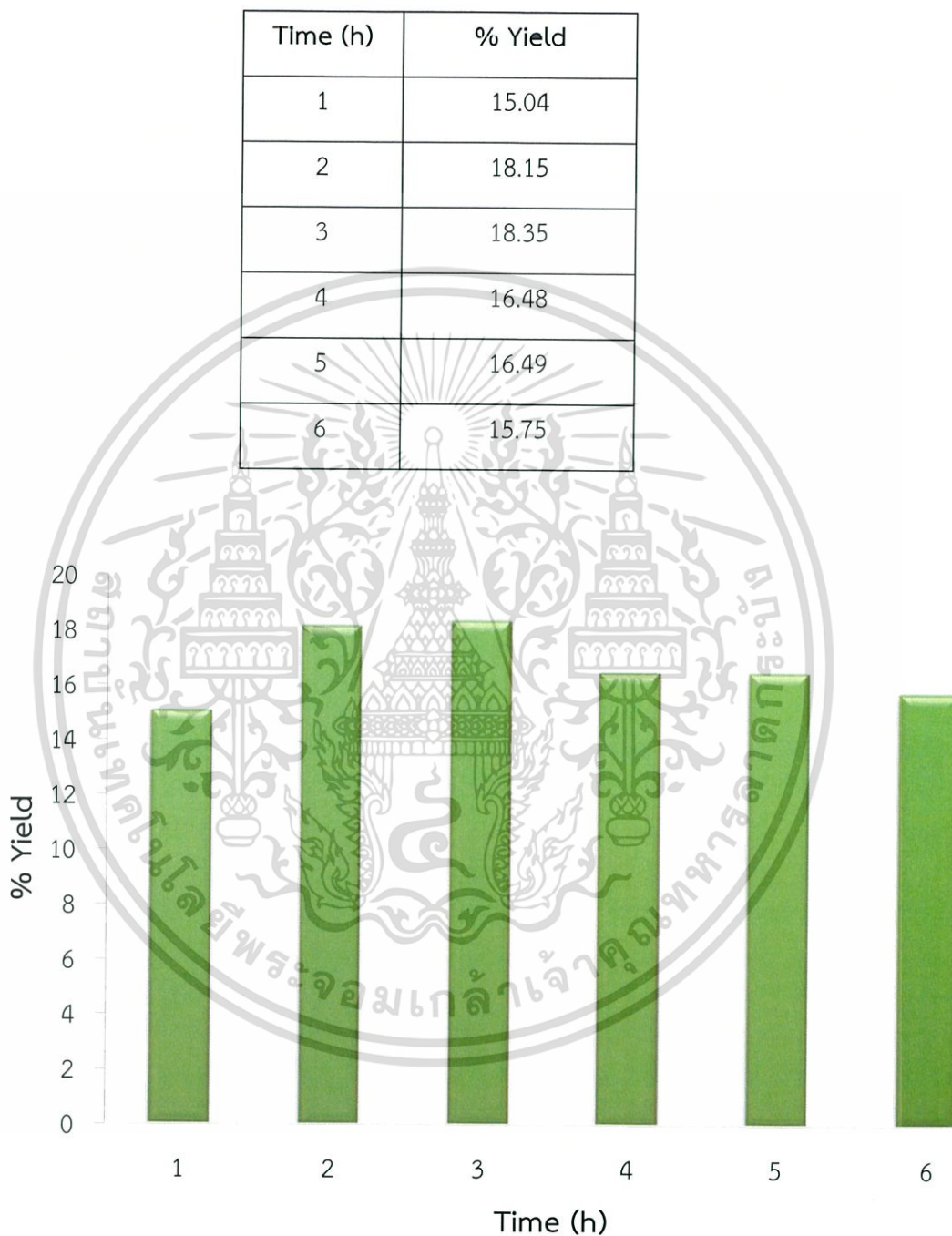
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.8 %selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2



รูปที่ ค.8 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2529 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.23 ml/min เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.9 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2

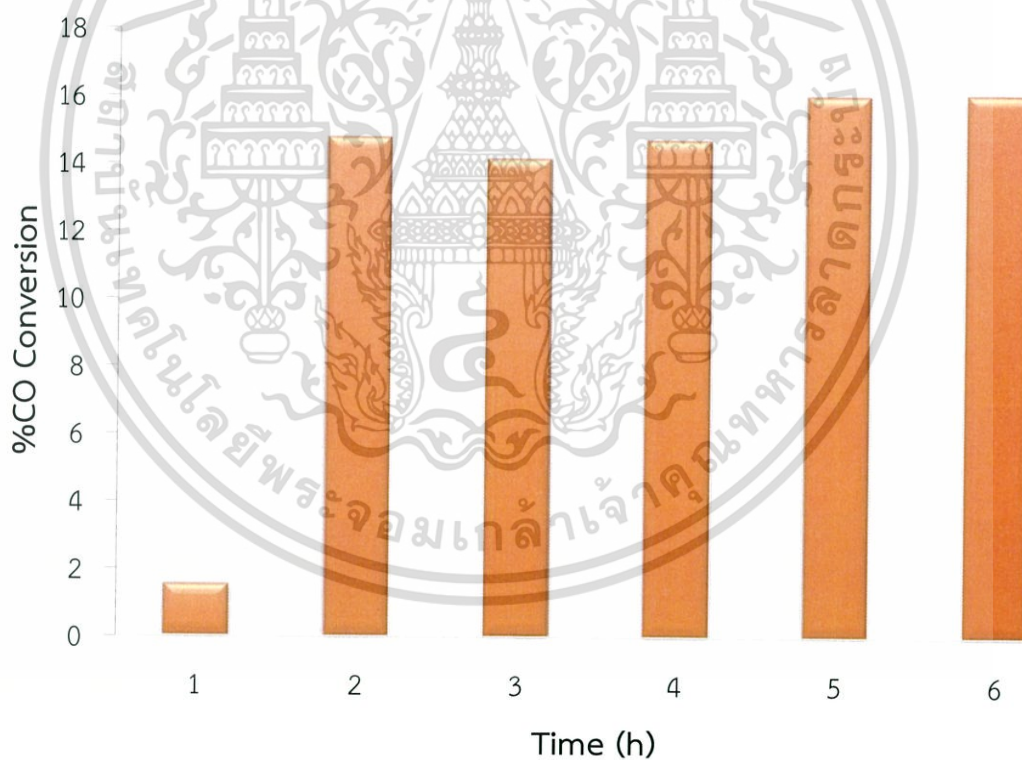


รูปที่ ค.9 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:2 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2529 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.23 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.10 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3

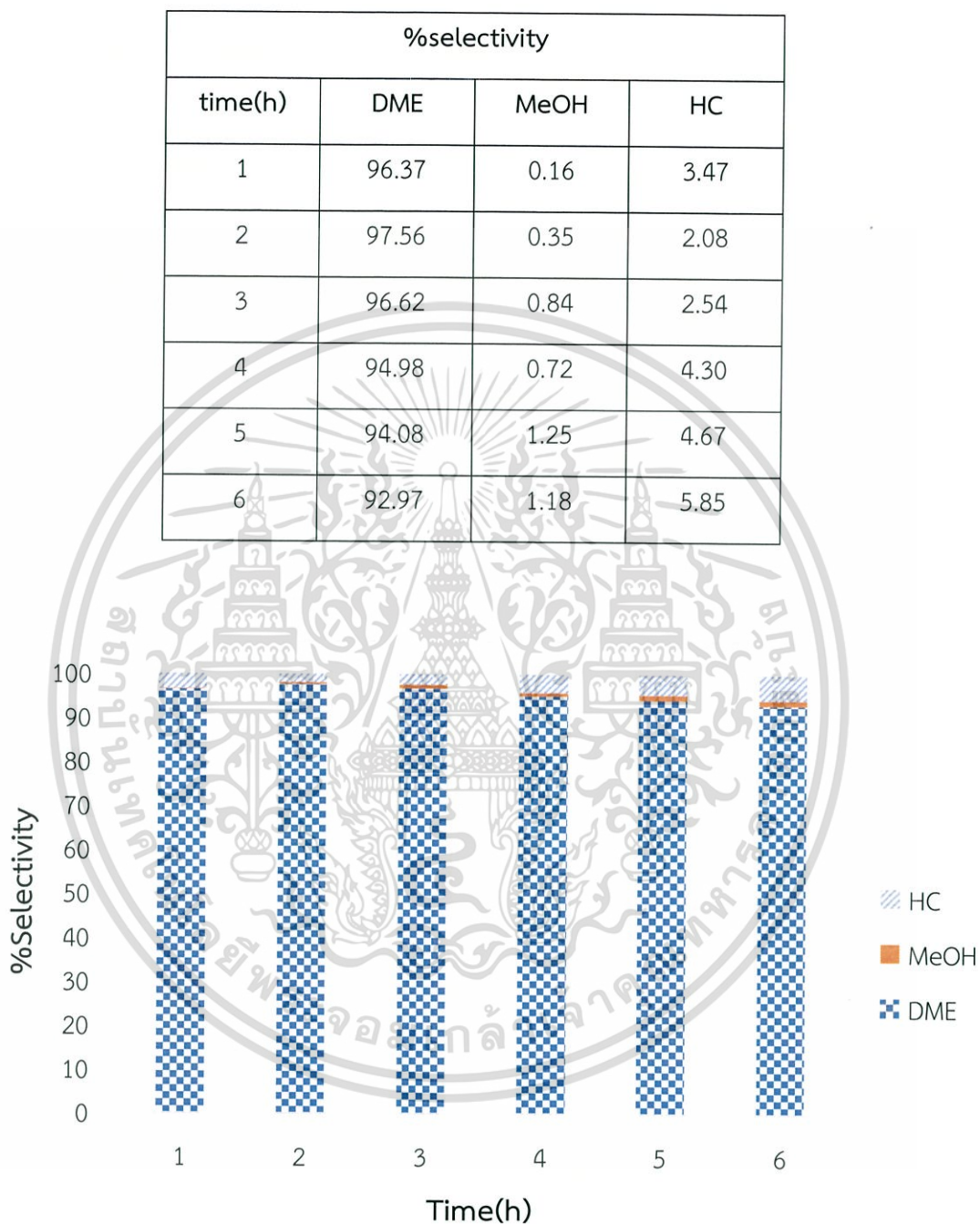
Time(h)	% CO Conversion
1	1.54
2	14.78
3	14.15
4	14.71
5	16.05
6	16.09



รูปที่ ค.10 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 21.67 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

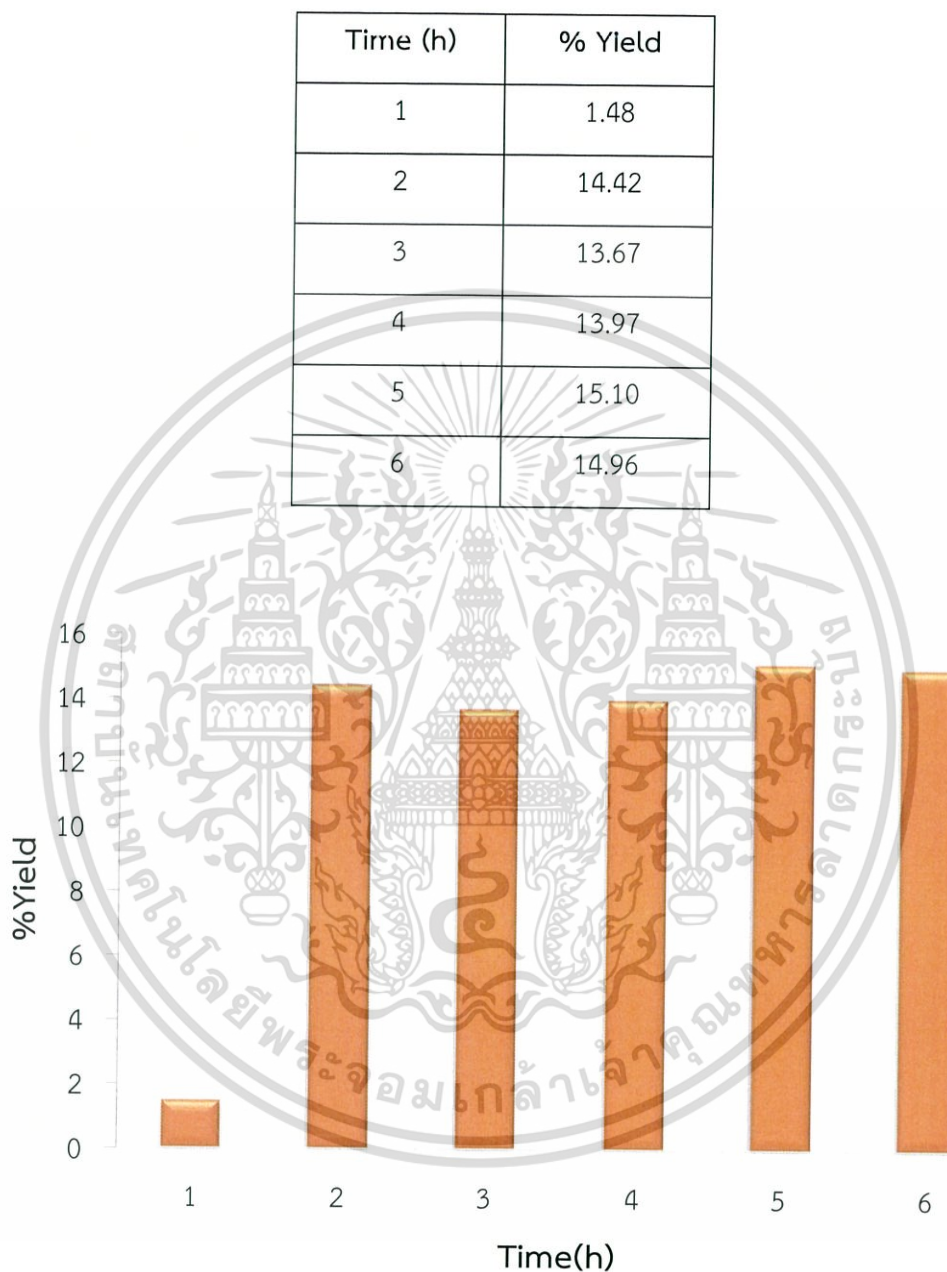
ตารางที่ ค.11 %Selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3



รูปที่ ค.11 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 21.67 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.12 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3

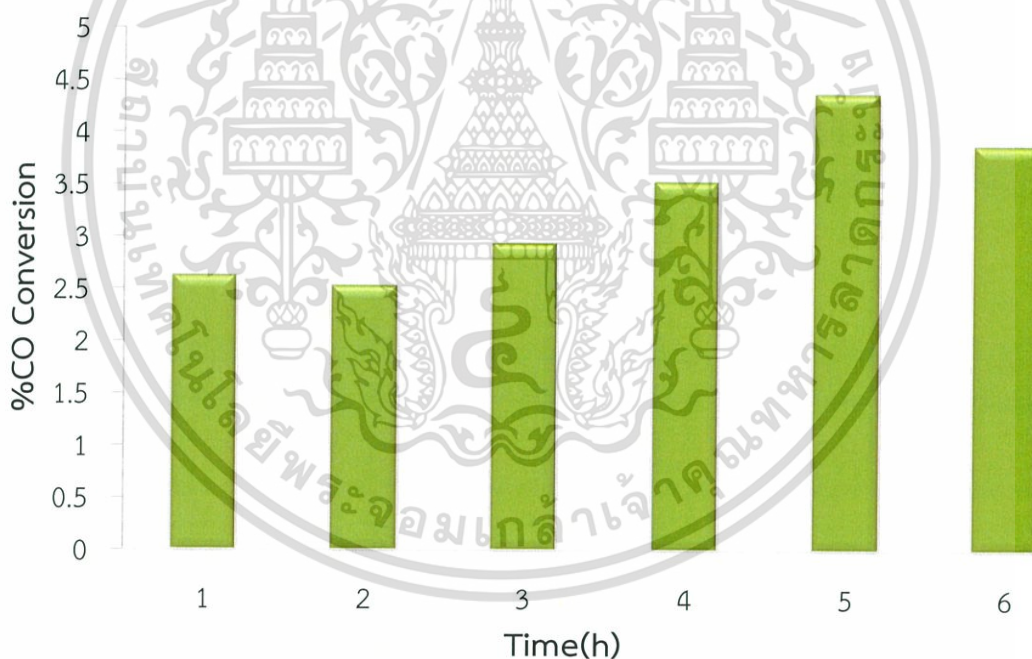


รูปที่ ค.12 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 1:3 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2502 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 21.67 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.13 %CO Conversion ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1

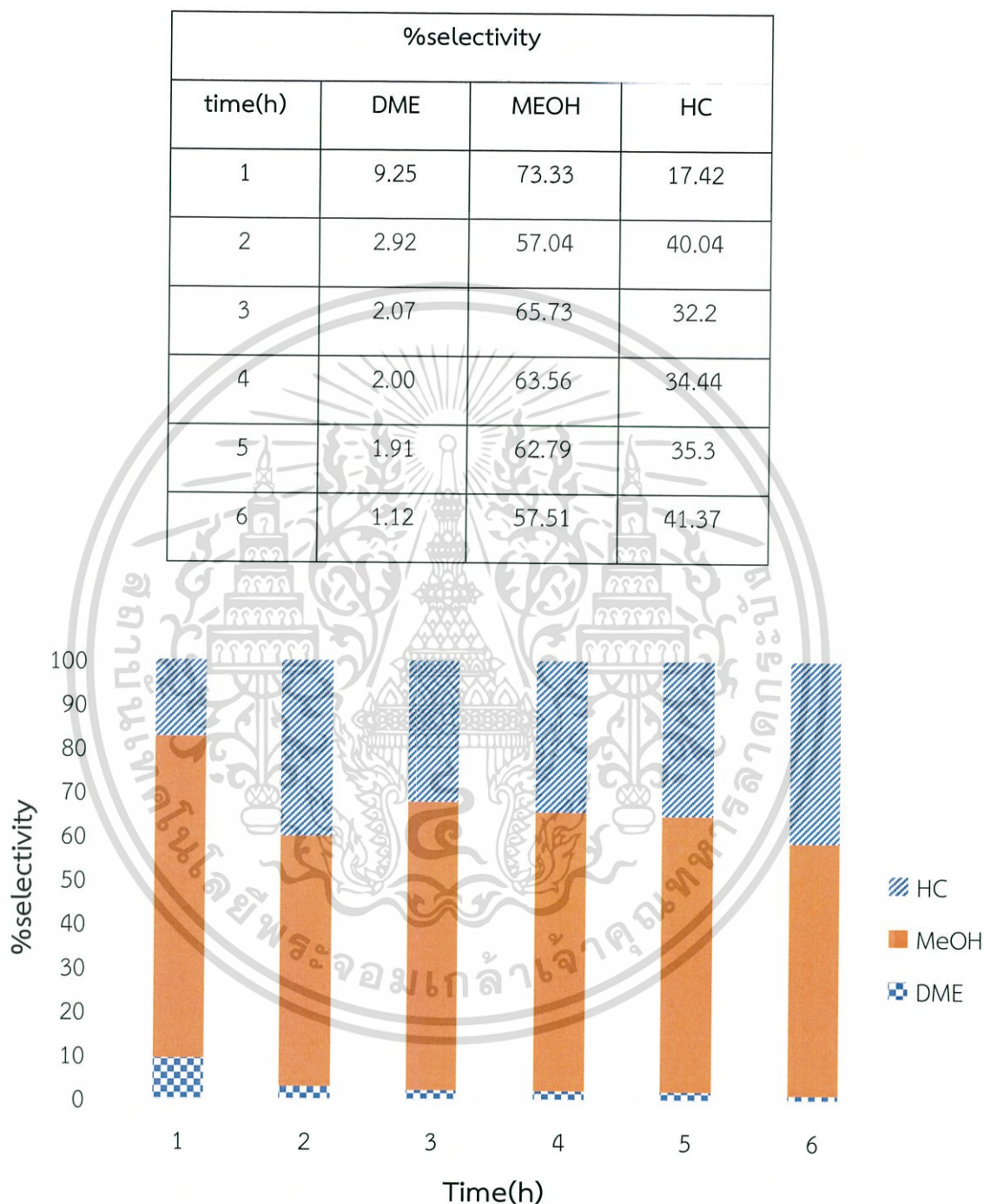
Time (h)	%CO Conversion
1	2.64
2	2.54
3	2.95
4	3.54
5	4.38
6	3.89



รูปที่ ค.13 %CO Conversion อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2523 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.14 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

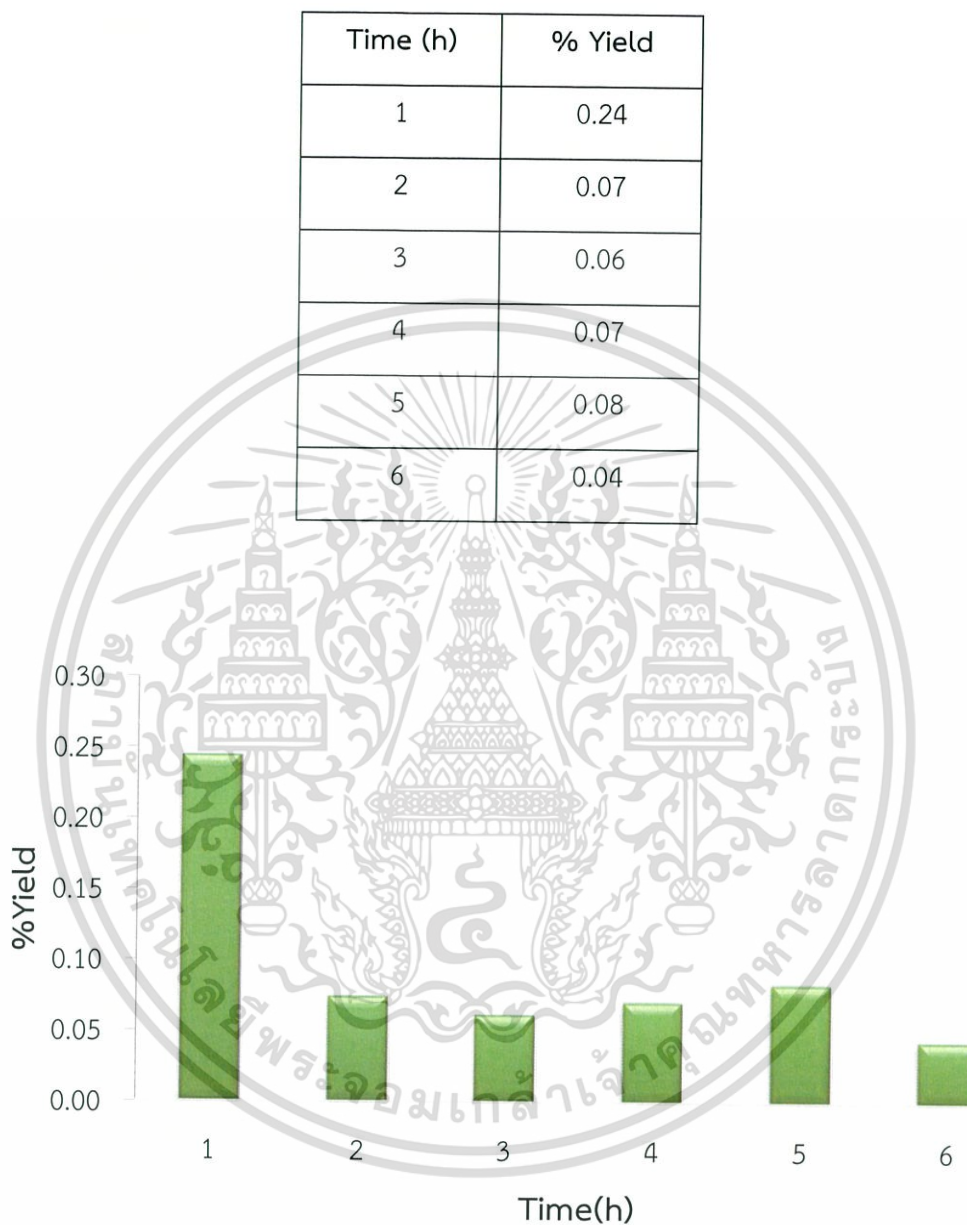
ตารางที่ ค.14 %Selectivity ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1



รูปที่ ค.13 %Selectivity อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2523 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.14 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.15 %Yield ของอัตราส่วน HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1



รูปที่ ค.13 %Yield อัตราส่วนของ HZSM-5/Diatomite เป็น 0:1 โดยมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2523 กรัม และมีอัตราการไหล เท่ากับ 20.14 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน

และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

1. ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

CuZnO/HZ-D ในอัตราส่วน 1:1

- ชั่วโมงที่ 1

จากสูตร $PV=nRT$

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

ขาเข้า ; $P = 1 \text{ atm}$, $V_{in} = 20 \text{ mL/min}$, $R = 0.08206 \text{ Latm/Kmol}$, $T = 303 \text{ K}$

$$n(\text{syngas}) = \frac{(1\text{atm})\left(\frac{20\text{mL}}{\text{min}}\right)}{\left(0.08206\frac{\text{Latm}}{\text{Kmol}}\right)(303\text{K})} = 0.000804 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$n(\text{in}) = \text{Syngas's standard peak area} \times n(\text{syngas})$$

$$= 11.72 \times 0.000804 \text{ mol/min}$$

$$n(\text{in}) = 0.00942 \text{ mol/min}$$

ขาออก ; $P = 1 \text{ atm}$, $V_{out} = 20.49 \text{ mL/min}$, $R = 0.08206 \text{ Latm/Kmol}$, $T = 303 \text{ K}$

$$n(\text{syngas}) = \frac{(1\text{atm})(20.49\text{mL/min})}{(0.08206 \text{ Latm/Kmol})(303\text{K})} = 0.000824 \text{ mol/min}$$

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

$$= 10.49 \times 0.000824 \text{ mol/min}$$

$$n(\text{out}) = 0.00864 \text{ mol/min}$$

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= \frac{0.00942 - 0.00864}{0.00942} \times 100$$

$$\%CO \text{ Conv.} = 8.28 \%$$

ตารางที่ ง1 แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั่วโมง

ชั่วโมงที่	Syngas's peak area	n _{out}	%CO Conversion
1	10.49	0.00864	8.28
2	9.20	0.00758	19.54
3	9.27	0.00764	18.98
4	9.36	0.00773	18.01
5	9.38	0.00771	18.20
6	9.39	0.00774	17.86
ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง			16.81

2. ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

CuZnO/HZ-D ในอัตราส่วน 1:1

- ชั่วโมงที่ 6

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

$$\text{โดย } 2DME = \left[\left[\frac{PV}{RT} \right] \times \left[\frac{\text{Area peak}}{\text{Standard peak (STD)}} \right] \right] \times 2$$

$$2DME = \left[\left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{[(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})]} \right] \times \left[\frac{7967273}{375878} \right] \right] \times 2$$

$$2DME = 817.867 \text{ mol/min}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

C₁ คำนวณได้จาก

$$C_1 = \left[\frac{[PV]}{[RT]} \times \frac{\text{Area peak}}{C_1+C_2+C_3+C_4+C_5+C_6} \right] \times \text{number of carbons}$$

$$C_1 = \left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{47306}{375878} \times 1$$

$$= 102.929 \text{ mol/min}$$

$$C_2 = \left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{148895}{375878} \times 2$$

$$= 647.963 \text{ mol/min}$$

$$C_3 = \left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{0}{375878} \times 3$$

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

$$C_4 = \left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{91200}{375878} \times 4$$

$$= 793.763 \text{ mol/min}$$

$$C_5 = \left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{83291}{375878} \times 5$$

$$= 906.158 \text{ mol/min}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$C_6 = \left[\frac{(1 \text{ atm})(20 \text{ ml/min})}{[(0.08206 \text{ l atm/Kmol})(298 \text{ K})]} \times \frac{36555}{375878} \right] \times 6$$

$$= 477.237 \text{ mol/min}$$

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

$$= \frac{817.867 \text{ mol/min}}{(102.929+647.963+0+793.763+906.158+477.237) \text{ mol/min}} \times 100$$

$$= 89.99\%$$

ตารางที่ ง2 แสดงผลร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในแต่ละชั่วโมง

ชั่วโมงที่	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	%Selectivity
1	14.889	16.105	0.000	36.603	14.176	9.171	93.66
2	23.740	244.497	0.000	43.790	23.125	17.955	96.07
3	68.586	273.989	0.000	62.648	45.432	33.748	95.43
4	63.701	27.725	0.000	109.61	72.537	52.045	93.70
5	77.481	292.077	0.000	149.979	97.797	14.523	92.03
6	102.929	647.963	0.000	793.763	906.158	477.237	89.99
ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง							93.48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้