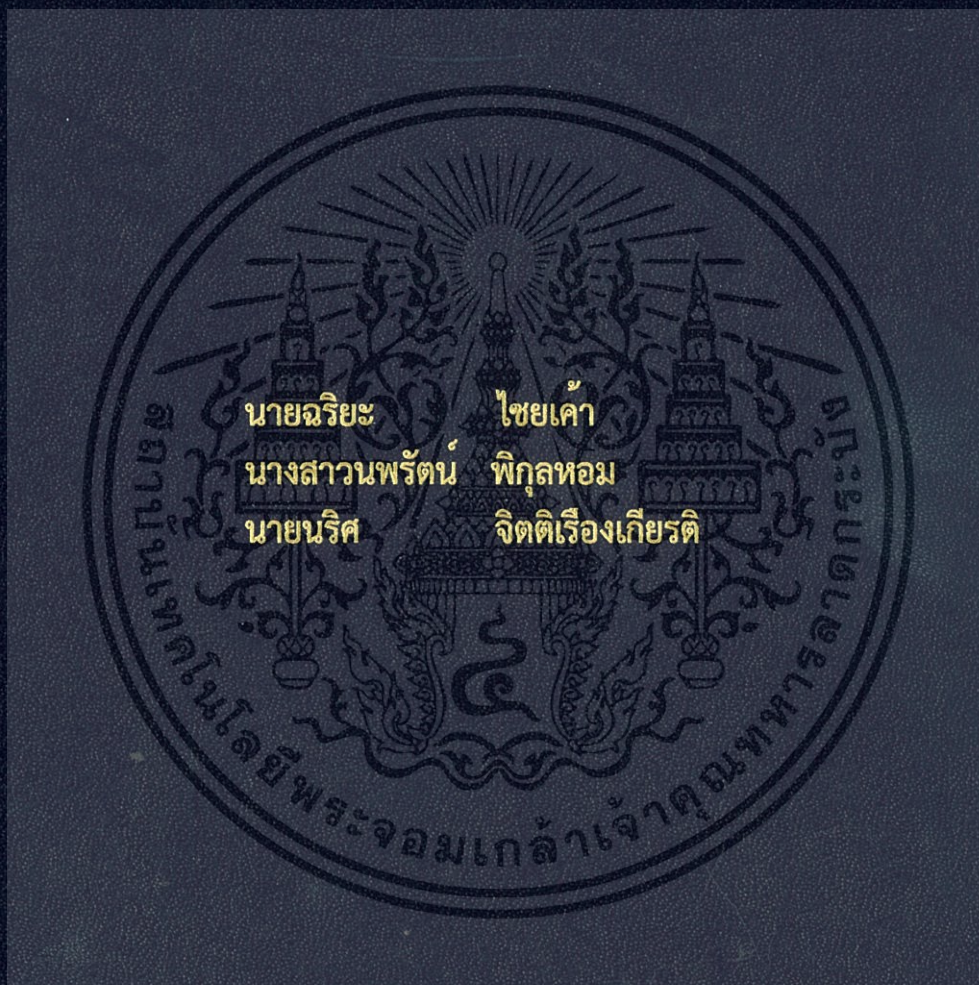


ผลของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา
คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์
บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพว



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ผลของการสังเคราะห์โดเมนทีลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา
คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์
บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

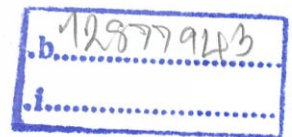


T148981



นายฉริยะ ไชยเค้า
นางสาวนพรัตน์ พิกุลหอม
นายนริศ จิตติเรืองเกียรติ

เลขหมู่.....148981
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....1,ธ.ค.,2560



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ปีการศึกษา 2558
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

EFFECT OF ZIRCONIUM OXIDE MODIFIED OVER
CuZnO/HZSM-5 CATALYST ON THE DIMETHYL
ETHER SYNTHESIS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF BACHELOR
OF SCIENCE IN INDUSTRIAL CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ACADEMIC YEAR 2015
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

ผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา
คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์
บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
Effect Of Zirconium Oxide Modified Over CuZnO/
HZSM-5 Catalyst On The Dimethyl Ether Synthesis

ชื่อนักศึกษา

นายฉริยะ ไชยเค้า รหัสนักศึกษา 55050607
นางสาวนพรัตน์ พิกุลหอม รหัสนักศึกษา 55050694
นายนริศ จิตติเรืองเกียรติ รหัสนักศึกษา 55050699

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย ประธานกรรมการ	
ดร.สามารถ คงทวีเลิศ กรรมการ	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	ผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์		
ชื่อนักศึกษา	นายฉริยะ ไชยเค้า	รหัสนักศึกษา	55050607
	นางสาวนพรัตน์ พิกุลหอม	รหัสนักศึกษา	55050694
	นายนริศ จิตติเรืองเกียรติ	รหัสนักศึกษา	55050699
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ		

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (CuOZnO-ZrO_2) เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 0, 1, 3 และ 5 ตามลำดับ ผสมด้วยซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วยเทคนิคทางกายภาพ พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry, SEM-EDS) พบว่าสัณฐานวิทยามีลักษณะคล้ายทรงกลมและปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ที่ใช้ปรับปรุง มีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ต้องการ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) พบว่า ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ โปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature Programmed Reduction: H_2 -TPR) พบว่า การรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 209-229 องศาเซลเซียส จากการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สสังเคราะห์ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊ส ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$) 20 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ เท่ากับ 2:1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ ($3\%\text{ZrO}_2\text{-CuZnO}/\text{HZSM-5}$) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด 28.73 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ 95.79

คำสำคัญ : การตกตะกอนร่วม แก๊สสังเคราะห์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ไดเมทิลอีเทอร์ ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Effect of Zirconium oxide modified over CuZnO/HZSM-5 Catalyst on the Dimethyl Ether Synthesis
Students	Mr. Chariya Chaikhao Student ID 55050607 Miss Nopparat Pikulhom Student ID 55050694 Mr. Narit Jittiraungkeate Student ID 55050699
Degree	Bachelor of Science, Major of Industrial Chemistry
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Academic Year	2015
Advisor	Assist.Prof.Dr.MontreeThongkam

Abstract

The special project was studied on effect of Zirconium oxide modified over CuZnO/HZSM-5 Catalyst on the Dimethyl Ether Synthesis. ZrO₂-CuOZnO catalysts were synthesized by co-precipitation method on the ratio 0, 1, 3 and 5% weight then physical mixing with HZSM-5, respectively. The catalysts were characterized with many instruments. Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS) was shown the spherical particles at the surface and presented amount of ZrO₂ that similar to the modified ratio. The CuO crystallite size was found to be decreased with increasing the amount of ZrO₂ that characterized by X-ray diffraction (XRD). The results of Temperature Programmed Reduction (H₂-TPR) revealed the temperature reducibility of CuO was between 209-229°C. The 3%ZrO₂-CuZnO/ HZSM-5 catalyst was exhibited the highest CO conversion to 28.73% with DME selectivity of 95.79% (at conditions: temperature 250°C, pressure 4 MPa, gas flow rate (CO/H₂/Ar=48/48/4) 20 mL/min and mole ratio of catalysts CuOZnO: HZSM-5 = 2:1.)

Keywords : Co-precipitation , Syngas , Zirconium oxide , Dimethyl ether , HZSM-5

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการงานพิเศษที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้โครงการงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมี ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย ประธานกรรมการสอบโครงการงานพิเศษและ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบโครงการงานพิเศษและให้คำแนะนำแก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้โครงการงานพิเศษฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกตลอดการทำโครงการงานพิเศษ

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือคำแนะนำและให้กำลังใจ ทำให้การทำโครงการงานพิเศษลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนมาจนสำเร็จการศึกษา

ฉริยะ ไชยเค้า
นพรัตน์ พิกุลหอม
นริศ จิตติเรืองเกียรติ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป.....	ฎ
คำย่อ/สัญลักษณ์	จ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไดมัลลีโอเทอร์.....	4
2.1.1 การนำไดมัลลีโอเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....	5
2.1.2 ผลกระทบของไดมัลลีโอเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....	6
2.1.3 การสังเคราะห์ไดมัลลีโอเทอร์.....	7
2.1.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดมัลลีโอเทอร์.....	10
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดมัลลีโอเทอร์.....	13
2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	13
2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการจัดน้ำของเมทานอล.....	14
2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์.....	14
2.2.4 เซอร์โคเนียมออกไซด์.....	15
2.2.5 ซีโอไลต์.....	16
2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.3.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation).....	18
2.3.2 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis).....	18
2.3.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method).....	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.4 วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก (Wet-Impregnation).....	19
2.3.5 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method).....	19
2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas).....	21
2.4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes).....	21
2.4.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Processes).....	21
2.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....	23
2.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry: SEM-EDS) [24].....	23
2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	24
2.5.3 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วย ไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H ₂ -TPR).....	25
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1 สารเคมี.....	29
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	30
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์.....	30
3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์.....	31
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (CuOZnO-ZrO ₂) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ..	32
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุง ด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์.....	34
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....	35
3.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	35
3.4.2 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM).....	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4.3 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS).....	36
3.4.4 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H ₂ -TPR)	37
3.4.5 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC)	37
3.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	38
3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา	40
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	41
4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	41
4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4.2.1 การตรวจสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM).....	42
4.2.2 การตรวจสอบหาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS) ..	46
4.2.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD).....	47
4.2.4 การวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H ₂ -TPR).....	49
4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	51
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	54
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	54
5.2 สรุปผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	54
5.3 ข้อเสนอแนะ	55
เอกสารอ้างอิง.....	57
ภาคผนวก	62
ภาคผนวก ก	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ข	67
ภาคผนวก ค	73
ภาคผนวก ง	81



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น	5
2.2 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ	6
3.1 รายชื่อของสารเคมีและแหล่งที่มา	29
3.2 น้ำหนักของสารที่ต้องชั่งตามอัตราส่วนโดยน้ำหนัก	34
3.3 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
4.1 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ) ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	42
4.2 แสดงค่าปริมาณองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา	47
4.3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	49
4.4 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5, 1%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5, 3%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 และ 5%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5.....	51
ก.1 แสดงการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น.....	65
ก.2 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO) ...	65
ก.3 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)	66
ก.4 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO ₂ -CuO/ZnO)	66
ก.5 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO ₂ -CuO/ZnO).....	66
ก.6 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO ₂ -CuO/ZnO).....	66
ข.1 แสดงรายละเอียดของ รูปที่ ข.1	68
ข.2 แสดงอัตราส่วนของแก๊สตั้งต้น (แก๊สสังเคราะห์)	68
ข.3 แสดงรายละเอียดของรูปที่ ข.2.....	69
ข.4 แก๊สผลิตภัณฑ์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้ง 6 ชั่วโมง	69
ข.5 แสดงร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ทั้ง 6 ชั่วโมง	70
ข.6 แสดงรายละเอียดของ รูปที่ ข.4	71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.7 แก๊สผลิตภัณท์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	71
ข.8 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	72
ค.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	73
ค.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณท์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	74
ค.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจน ซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	75
ค.4 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณท์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	76
ค.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	77
ค.6 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณท์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	78
ค.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็ม ไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	79
ค.8 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณท์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	80
ง.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง.....	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
ง.2	แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	85



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การเปลี่ยนของเมทานอล.....	10
2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor)	11
2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	12
2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor)	13
2.5 ร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์.....	15
2.6 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	17
2.7 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล	19
2.8 คลื่นที่เกิดจากผลทางคาบิลารีของการเกิดเม็ดหมอก	20
2.9 ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราโซนิก.....	20
2.10 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว	21
2.11 ส่วนประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM).....	23
2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก	24
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ประกอบด้วย	31
3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน.....	33
3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)	35
3.4 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)	36
3.5 เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Temperature programmed reduction: TPR).....	37
3.6 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC).....	38
3.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	39
3.8 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	39
4.1 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า	43
4.2 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า	43
4.3 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า.....	44
4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า.....	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า.....	45
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า.....	45
4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า.....	46
4.8 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ ออกไซด์ (CuO, JCPDS No.48-1548), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS No.36-1451) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO ₂ , JCPDS No.65-0461).....	48
4.9 แสดงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
4.10 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-HZSM-5 (CZ/H), 1%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 (1%ZCZ/H), 3%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 (3%ZCZ/H) และ 5%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 (5%ZCZ/H).....	52
4.11 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-HZSM-5 (CZ/H), 1% ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 (1%ZCZ/H), 3% ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 (3%ZCZ/H), และ 5% ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5 (5%ZCZ/H).....	53
ข.1 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด (Thermal conductivity detector: TCD).....	67
ข.2 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่อง ตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ในช่วงเวลาที่ 2.....	68
ข.3 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัด ชนิด Flame ionized detector (FID) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/ HZSM-5) ในช่วงเวลาที่ 2.....	69
ข.4 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (1%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5) ในช่วงเวลาที่ 2.....	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ข.5 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Flame ionized detector (FID) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (1%ZrO ₂ -CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2	71
ค.1 แสดงคาร์้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	73
ค.2 แสดงคาร์้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	74
ค.3 แสดงคาร์้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	75
ค.4 แสดงคาร์้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	76
ค.5 แสดงคาร์้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	77
ค.6 แสดงคาร์้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	78
ค.7 แสดงคาร์้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	79
ค.8 แสดงคาร์้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง	80

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/ สัญลักษณ์	คำอธิบาย
CZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์
1%ZCZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
3%ZCZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
5%ZCZ	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์
CZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
1%ZCZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
3%ZCZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์
5%ZCZ/H	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากในปัจจุบันมีการเจริญเติบโตทางด้านอุตสาหกรรม เทคโนโลยี เศรษฐกิจ การขนส่ง และการคมนาคมเป็นอย่างมาก ทำให้ความต้องการในการใช้พลังงานมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณพลังงานเชื้อเพลิงมีอยู่อย่างจำกัด ซึ่งพลังงานส่วนมากส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงต้องหาพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกขึ้นมาทดแทน โดยพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่นี้ต้องสะอาด คุ้มค่าต่อการลงทุน เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และยังสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether: DME) ซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ทางด้านพลังงาน การขนส่ง การให้ความร้อนและการประกอบอาหาร ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารเคมีที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง โดยการผสมกับเมทานอลหรือใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิงใช้เป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) สำหรับการผลิตแก๊สโซลีน เอทิลีน สารประกอบอะโรมาติกส์ และสารเคมีที่มีมูลค่าอื่นๆ ใช้เป็นสารที่ทำให้เกิดละอองแทนที่คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ที่ทำลายชั้นบรรยากาศ เป็นสารที่มีปริมาณ NO_x ฝุ่นควันขนาดเล็ก และมีเสียงเครื่องยนต์รบกวนน้อยกว่าเชื้อเพลิงดีเซลทั่วไป [1] และยังเป็นสารที่มีอัตราส่วนโมเลกุลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงและให้พลังงานสูง จึงทำให้มีความเหมาะสมในการใช้เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากมีความปลอดภัย ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ (Non-toxic) ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นสารที่มีสมบัติคล้ายกับโพรเพนและบิวเทน จึงสามารถนำมาใช้แทนแก๊สหุงต้ม (Liquefied petroleum gas: LPG) ได้ [2] นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระบบเทอร์โบระบบต้มน้ำ ระบบเครื่องยนต์ดีเซล และระบบเซลล์เชื้อเพลิง [3]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตได้ 2 ขั้นตอน โดยที่เมทานอลสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) จากนั้นไดเมทิลอีเธอร์จะถูกผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เช่น Cu/Zn, Cu/Zn/Zr, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Co เป็นต้น และสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ เมทานอลต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรด (Solid-acid catalyst) [4] เช่น $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Si/Al₂O₃, Zeolite ชนิด HZSM-5, HY, H-beta, SAPOs เป็นต้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง เช่น ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และซีโอไลต์ชนิด SDY (Steam de-aluminated HY) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิส เช่น แกมมาอลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรดแบบบรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อการเปลี่ยนของเมทานอล (MeOH Conversion) และเพิ่มค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME Selectivity) แต่ความเป็นกรด

ที่สูงจะส่งผลทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น โดยเมื่อเกิดสมดุลของผสมระหว่างเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จะเปลี่ยนไปเป็นโอเลฟินส์ สารประกอบอะลิฟาติกส์ และสารประกอบอะโรมาติกส์จนถึง C_{10} [5] เพราะฉะนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย มีราคาถูก และยังไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการรวมทั้งการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและเกิดโค้ก ซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังเป็นตัวการยับยั้งกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลอีกด้วย [6]

ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงสนใจศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์ เนื่องจากเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างไวต่อปฏิกิริยาเคมี ทนต่อการกัดกร่อน และสามารถใช้เป็นตัวดูดซับที่ดี จึงส่งผลให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงมากขึ้น [7] โดยอัตราส่วนของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษามีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 0, 1, 3 และ 5 ตามลำดับ สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล และใช้ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์
- 2) ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ โดยมีการปรับเปลี่ยนเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์เป็นร้อยละ 0, 1, 3, 5, โดยน้ำหนัก
- 2) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ โดยมีสภาวะในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้
 - รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor)
 - ทำความสะอาดตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที
 - รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสและอัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย-ออกไซด์ โดยมีสภาวะในการทำปฏิกิริยาดังนี้

- ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่ง (fixed-bed reactor)
- อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 250 องศาเซลเซียส
- ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 4 เมกกะปาสกาล
- อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnO}:\text{HZSM-5} = 2:1$
- อัตราการไหลของแก๊ส คือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้รับความรู้เกี่ยวกับกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย (IV) ออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 2) สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดมethylอีเทอร์

พลังงานที่เริ่มมีการวิจัยกันในปัจจุบันคือไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีการนำเอาองค์ความรู้ทางการพัฒนาเชื้อเพลิงเพื่อคิดค้นพลังงานใหม่ ๆ โดยเฉพาะเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ ไดมethylอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สหุงต้มหรือแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น สามารถเก็บรักษา และทำการควบคุมได้ภายใต้ภาวะเดียวกัน จึงทำให้มีความสะดวกในการขนส่งภายในประเทศและยังสามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ขับเคลื่อนจรวดใช้เป็นน้ำยาลดอุณหภูมิ เป็นพลังงานทางเลือกสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล และน่าจะเป็นไปได้ในการกระจายการใช้ในพื้นที่ชนบท ปัจจุบันประเทศไทยสามารถ นำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลขนาดเล็กที่ใช้ในเกษตรกรรมโดยปราศจากควันดำได้ อีกด้วย [8] ในอนาคตหากสนับสนุนพลังงานนี้ จะทำให้ประเทศลดการพึ่งพาน้ำมันได้เป็นอย่างมาก

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) มีสูตรโมเลกุลคือ C_2H_6O และสูตรโครงสร้าง คือ CH_3-O-CH_3 ซึ่งเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ แหล่งของไดเมทิลอีเทอร์ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ สารชีวมวล เป็นต้น โดยทั่วไปในปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นสารผลักดันอากาศในขบวนการใช้สารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons, CFCs) เนื่องจากสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์ นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถสลายตัวได้เองในบรรยากาศชั้นโทรโพสเฟียร์และมีความเป็นพิษต่อมนุษย์น้อยมากเมื่อเทียบกับสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน

ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ซึ่งมีองค์ประกอบหลัก คือแก๊สโพรเพน (Propane) และแก๊สบิวเทน (Butane) นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากมีเลขซีเทนที่สูงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเธอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [9]

คุณสมบัติ	DME	LPG	LNG	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	-
จุดเดือด (°C)	-25.1	-42.1	-161.5	64.6	180-360
ความหนาแน่นของเหลว (g/cm ³ @20°C)	0.67	0.49	0.425	0.79	0.84-0.89
ความถ่วงจำเพาะ (เทียบกับอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไออิ่มตัว (atm @25°C)	6.1	9.3	246	-	-
ค่าซีเทน	55-60	5	-	5	40-55
Low heating value (kcal/kg)	6,890	11,086	11,961	4,800	10,150

2.1.1 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [10]

2.1.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นพลังงานทดแทนที่มีหลักการคือใช้ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยไม่มีสารสันดาปของเชื้อเพลิง ทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ จะใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไฮโดรเจน (H₂ conversion) ที่สูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณมาก แม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ

2.1.1.2 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนเกิดปัญหาในการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีซัลเฟอร์ที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน จึงมีการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าแทน เนื่องจากลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ แต่ใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ในประเทศญี่ปุ่นจึงมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว นอกจากสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแล้ว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีปริมาณที่ต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

ประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านไม้และฟืนเป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม จึงมีการใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่มีการวิจัยพบว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้เนื่องจากการที่มีสมบัติที่คล้ายคลึงกัน (ตารางที่ 2.1) เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ เป็นต้น อีกทั้งยังมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว เนื่องจากทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายจึงมีขั้นตอนการผลิตการจัดเก็บและการขนส่งง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

2.1.1.4 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยเลขซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทน ประมาณ 40-55 ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล และไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็ก ทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ จึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากนี้ยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์อีกด้วย ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงจึงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และลดปริมาณการเกิดไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล ซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มาก ในประเทศญี่ปุ่นมีการทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE พบว่า ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน การเดินเครื่องไม่มีเสียงรบกวน ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ลดเวลาในการเผาไหม้ และเครื่องยนต์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ในปัจจุบันมีโรงผลิตไดเมทิลอีเทอร์เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการค้าโดยใช้กระบวนการขจัดน้ำของเมทานอลหลายแห่ง [11] ตัวอย่างเช่น Mitsubishi chemical (MCC) Mitsubishi gas chemical (MGC) Toyo Engineering (TEC) เป็นต้น

2.1.2 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่เป็นสารที่ปลอดภัย ไม่เป็นพิษ และไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งยังมีค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global Warming) ที่น้อยกว่าสารชนิดอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ [12]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน		
	20 ปี	30 ปี	40 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5

เอกสารใดในโตรเจนออกไซด์สำหรับการใช้ 280 เพื่อการศึกษาเท่านั้น 310 อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น ๆ นั้น พบว่า ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่น ๆ โดยในช่วงเวลา 20 ปีแรก เท่ากับ 1.2 ในเวลา 30 ปี เท่ากับ 0.3 และลดลงเหลือเพียง 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากสารเหล่านั้นใช้เวลาในการสลายตัวนานแม้จะผ่านไป 500 ปี โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งสังเกตว่าช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไนโตรเจนไดออกไซด์ เท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 0.1 แสดงว่าไนโตรเจนไดออกไซด์ใช้เวลาในการสลายตัวมากกว่ามาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็ว จึงทำให้ไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ เช่น ปรากฏการณ์เรือนกระจก และการทำลายชั้นโอโซน เป็นต้น

2.1.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [13, 14]

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สเทอร์โบ สำหรับผลิตพลังงานสะอาด ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง โดยใช้แทนน้ำมันดีเซล เนื่องจากมี NO_x ต่ำ ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับที่อยู่อาศัย โดยใช้แทนแอลพีจี และใช้แทนแก๊สโซลีน เนื่องจากมีค่าเลขออกเทนสูง ซึ่งค่านี้เป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการต้านทานการน็อกของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปผลิตเป็นสารเคมีอื่นได้อีก เช่น เอทิลีนไกลคอล เป็นต้น โดยที่การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

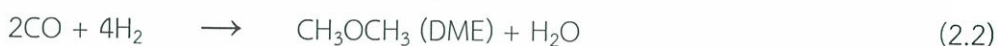
2.1.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งหมายถึงแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ (H_2 , CO)



$$\Delta H = -58.8 \text{ kcal/mol DME}$$



$$\Delta H = -49.0 \text{ kcal/mol DME}$$

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล



$$\Delta H = -43.4 \text{ kcal/mol DME}$$

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล



$$\Delta H = -5.6 \text{ kcal/mol DME}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Shift reaction



$$\Delta H = -9.8 \text{ kcal/mol DME}$$

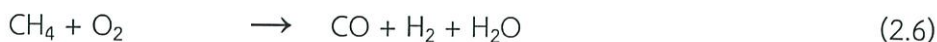
สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 และ 2.2 แสดงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 1 ส่วนสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.2 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 ซึ่งในทางปฏิบัติจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.3, 2.4 และ 2.5 เกิดขึ้นด้วย โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.3 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล จากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละโมเลกุล ซึ่งน้ำที่เกิดจากสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.4 นี้ จะถูกเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนแสดงในสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.5 โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในสมการ การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งมีความสำคัญทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ ถ้าสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.5 เกิดซ้ำ ปฏิกิริยา การสังเคราะห์เมทานอล (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.3) และปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.4) สามารถรวมกันเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ได้ (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.2) ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถผลิตได้จากสมการ การเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 และ 2.2 โดยขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าไป

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง จึงมีความสำคัญในการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล เนื่องจากความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า โดยทั่วไปในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นพวกแก๊สของแข็ง (Gassolid reaction) และเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) แต่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนั้นจะเป็นการยากที่จะดึงความร้อนที่มากเกินออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และยังเกิดตำแหน่งความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่ายอีกด้วย จึงเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry reactor) มากกว่า โดยจะประกอบไปด้วยตัวทำละลายที่มีอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตีผสมอยู่ทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอและค่อนข้างคงที่

2.1.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน

ในอุตสาหกรรมมีการนำมีเทนที่สกัดมาจากถ่านหินหรือจากแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากมีเทนมีพลังงานความร้อนในตัวเอง จึงสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปในบรรยากาศที่มีออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยเกิดกระบวนการที่เรียกว่า Auto-thermal reforming แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่สมบูรณ์ของมีเทน

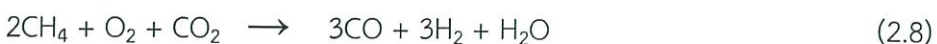


$$\Delta H = -65.8 \text{ kcal/mol CH}_4$$

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของคาร์บอนไดออกไซด์



$$\Delta H = +59.7 \text{ kcal/mol CH}_4$$



$$\Delta H = -6.1 \text{ kcal/mol CH}_4$$

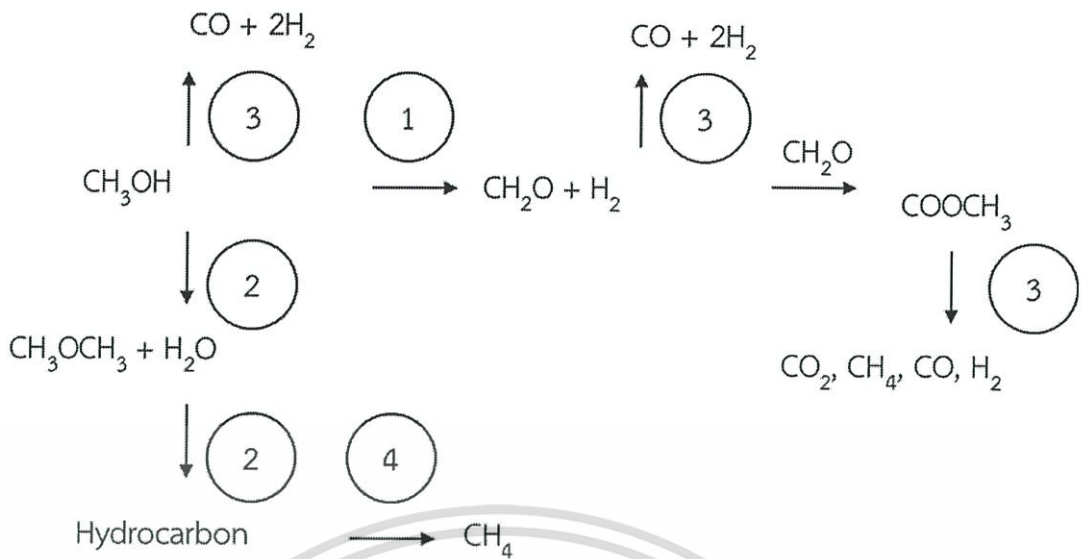
ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ต้องมีการป้อนความร้อนเข้าสู่ระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ต้องมีการนำความร้อนออกจากระบบตลอดเวลา จึงเกิดแนวคิดที่จะทำให้ปฏิกิริยาทั้งสองเกิดพร้อมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน เพื่อประหยัดพลังงานที่ใช้ภายในระบบ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในระบบนี้ เรียกว่า Auto-thermal Reactor โดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อน เพื่อนำความร้อนที่ได้นั้นมาใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงต่อไป กระบวนการนี้มีข้อดีคือสามารถใช้แก๊สธรรมชาติที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ผสม (> 50%) ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออก ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีราคาแพง โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.6 และ 2.7 สามารถรวมกันเป็นสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.8 ได้โดยอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เท่ากับ 1 ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิต ไดมethylอีเทอร์ได้

2.1.3.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

เมทานอลถูกใช้และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบหลายระบบ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์และเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งข้อเสียอย่างหนึ่งของการใช้เมทานอลคือ มีสมบัติในการจุดติดที่ไม่ดีในระบบเครื่องยนต์ที่มีการจุดด้วยการอัด จึงได้มีการพัฒนาเพื่อแก้ไขปัญหานี้ โดยการเติมสารเติมแต่งเพื่อช่วยให้เกิดการจุดติดดีขึ้น เช่น MTBE (Methyl tert-butyl ether) แต่มีปัญหา เนื่องจากเกิดโค้กบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้ จึงมีการนำเมทานอลมาเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งมีความสามารถในการจุดติดดีกว่าและสามารถนำมาผลิตในอุตสาหกรรมใหญ่ ๆ ได้ โดยเมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพวกของแข็งที่เป็นกรด ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ เช่น ซิลิกา-อลูมินา เป็นต้น

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาจึงเกิดผลิตภัณฑ์ได้มากมาย เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์เมทิลฟอร์มเมต คาร์บอนมอนอกไซด์คาร์บอนไดออกไซด์ และไดเมทิลอีเทอร์ โดยจะเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลแสดงดังรูปที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



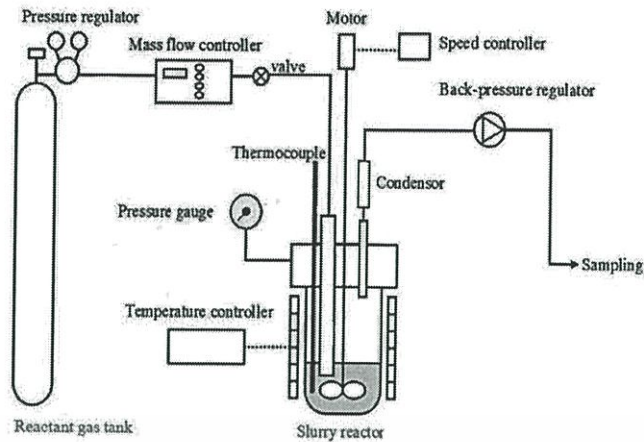
รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนของเมทานอล

การเปลี่ยนของเมทานอลโดย (1) แสดงปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (2) แสดงปฏิกิริยาการจัดน้ำ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด) (3) แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวแสดง (4) ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส [15]

2.1.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [16]

2.1.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันทั่วไปในเทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรงคือ Slurry phase reactors ใน three-phase slurry reactors แก๊สสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกเป็นฟองในของเหลว ตัวกลาง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มีการลงทุนต่ำ และมีการถ่ายโอนความร้อน ที่ดีในหนึ่งขั้นตอนของการสังเคราะห์สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมาก สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ถูกการถ่ายโอนจากฟองแก๊สไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลว และจากนั้นจะไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามที่การควบคุมอุณหภูมิของ slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เนื่องจากของเหลวมีความจุ ความร้อนมาก เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังรูป 2.2

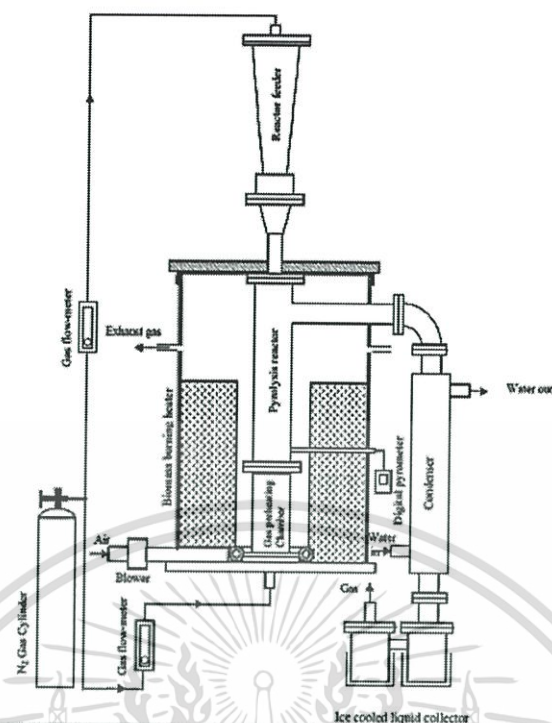


รูปที่ 2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor) [16]

2.1.4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มากที่สุดทั้งในห้องปฏิบัติการก็คือเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในระบบดังกล่าว ข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสจะถูกกำจัดโดย gas-solid contactor นอกจากนี้การดำเนินงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นทางเลือกที่น่าสนใจที่ทำให้อุณหภูมิตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์จากทางเข้าจนถึงทางออกมีความเหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวดูดซับภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้นตัวดูดซับจะไม่มีการเคลื่อนที่เลยในขณะที่มีการให้ความร้อนจนกระทั่งตัวดูดซับแตกตัวจนหมด สิ่งเดียวที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในเครื่องปฏิกรณ์คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหล เครื่องปฏิกรณ์นี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุด จึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากในการทดสอบไม่จำเป็นต้องใช้ตัวดูดซับปริมาณมากนัก ลักษณะการทำงานของระบบจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง ซึ่งเมื่อตัวดูดซับที่ป้อนเข้าสู่ถังเกิดปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นเรียบร้อยแล้วก็ต้องทำการเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์เพื่อนำตัวดูดซับที่เป็นของแข็งออกจากถังแล้วป้อนตัวดูดซับชุดใหม่ลงไปเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.3

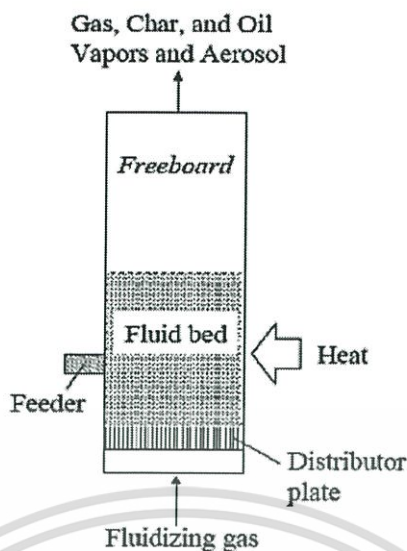


รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) [16]

2.1.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุป้อนสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้นวัสดุป้อนจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายในถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุป้อนเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นป้อนวัสดุป้อนเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุป้อนเข้าถึงภายในถังก็就会被แก๊สตัวพาทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุป้อนแตกตัวหมดก็ทำการป้อนวัสดุป้อนเข้าไปใหม่จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุป้อนจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง แต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.4

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ได้รับการเสนอโดยนักวิจัยว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่สมบูรณ์แบบสำหรับการสังเคราะห์ที่เดเมทัลลิกเทอร์ เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้สามารถกำจัดความร้อนได้ดี เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตามการชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังเครื่องปฏิกรณ์ทำให้มีการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor) [16]

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [16]

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

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดีด้วยเหตุนี้การใช้ bi-functional 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 ในขณะที่เดียวกันสามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid ด้วยซัลเฟต, เซอร์โคเนียม, เหล็ก, ซิลิกา, ฟอสฟอรัส, B₂O₃ และ raw metal เพื่อให้ความเป็นกรดเหมาะสมต่อการเกิด CO conversion สูงและ by-product (light olefins และ heavy hydrocarbon) ต่ำ

2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ดังนี้

2.2.1.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นและเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะตัวนั้น ๆ หากโลหะว่องไวมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะราคาไม่แพงเกินไปทุกชิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โลหะว่องไวที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu)

2.2.1.2 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับช่วยให้เกิดการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่เป็นโลหะว่องไวบนผิวของตัวรองรับ ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมาก จะทำให้โลหะว่องไวมีโอกาสในการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล เช่น ZnO, ZrO₂, SiO₂, MgO และ Al₂O₃ เป็นต้น

2.2.1.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมจะช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น มีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ 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

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (acidity) ของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำเมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงจะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง หรือกรดที่แรงก็อาจทำให้เกิด coke ได้เช่นเดียวกัน

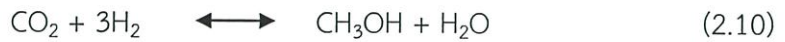
ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งอาจเป็นกรดชนิดบรอนสเตส (Bronsted acid) หรือกรดชนิดลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งที่เป็นบรอนสเตส ได้แก่ ซีโอไลต์ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นผลึกมีรูพรุนแบบสามมิติประกอบด้วยรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต (SiO₄) และอลูมิเนต (AlO₄) เกิดการจัดเรียงตัว โดยการเชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้ในภาวะที่ก่อให้เกิดการตกผลึก ซึ่งมีน้ำ ความร้อน และความดัน เรียกว่า การตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal crystallisation) เป็นการเกิดเจลที่ประกอบด้วยซิลิกาอะลูมินา สารกำหนดโครงสร้าง (Template) และน้ำ ซึ่งซิลิกาที่ต่างชนิดกันก็จะส่งผลให้ได้ซีโอไลต์แตกต่างกัน แม้จะเกิดจากสารที่มีส่วนผสมเดียวกัน

2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์

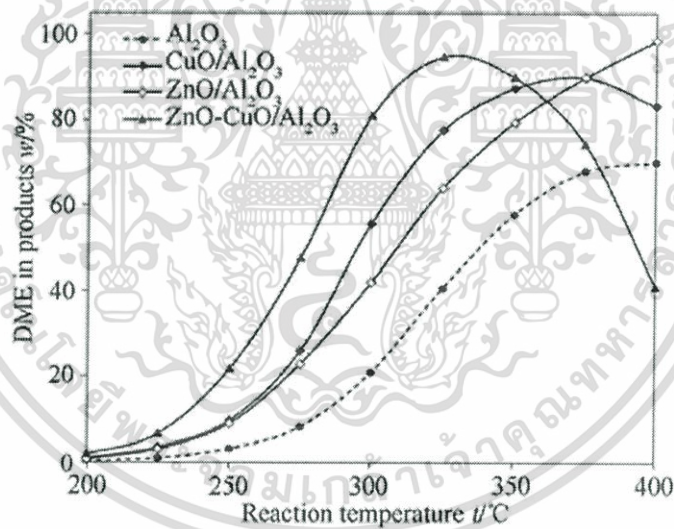
ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด เช่น CuO-ZnO, CuO-ZnO-Al₂O₃, CuO-ZnO-Al₂O₃-Ga₂O₃, CuO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃, CuO-ZnO-Al₂O₃-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ZrO₂ เป็นต้น ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส และความดัน 30-50 บรรยากาศ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



ในปี 2014 Sameh M. K. Aboul-Fotouh [17] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงค์ออกไซด์ ที่ใช้สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ จากการทดลองพบว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส พบว่า ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 350 องศาเซลเซียส จะเกิดสารไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมเพียงเล็กน้อย (< 3%) และในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์นั้น มีค่าร้อยละของการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ได้สูงที่สุด อยู่ที่ประมาณร้อยละ 98 [15]



รูปที่ 2.5 ร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ [17]

2.2.4 เซอร์โคเนียออกไซด์ [18]

เซอร์โคเนียออกไซด์มีสูตรทางเคมี คือ ZrO₂ เรียกโดยทั่วไปว่า เซอร์โคเนีย มีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid), กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid), กรดไนตริก (Nitric acid) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) เซอร์โคเนียออกไซด์มักจะพบในสินแร่ธรรมชาติ baddeleyite มีลักษณะโครงสร้างแบบมอนอคลินิก และเมื่อนำไปผสมกับสารบางชนิดจะทำให้สามารถสังเคราะห์ได้เป็นสีต่าง ๆ สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเพชรพลอย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นธาตุที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิสูง ทนต่อการกัดกร่อนมาก และสามารถใช้เป็นตัวดูดซับได้ดี ในปี ค.ศ. 2006 Cheng Yang, Zhongyi Ma และ Ning Zhao [19] ได้สนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET, XRD, TEM และ CO/CO₂ hydrogenation โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอล (Selectivity) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 210 ถึง 270 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่า การปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเป็นผลึกมากขึ้น มีความทนทานมากขึ้น และ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวสูงขึ้น ซึ่งมีผลต่อค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอล และจากการวิเคราะห์ด้วย CO/CO₂ hydrogenation จะถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีการไหลของแก๊สสังเคราะห์อย่างต่อเนื่อง โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2 ต่อ 1 มีค่าความดันรวมเท่ากับ 5 เมกะปาสคาล และมีค่า Gas Hourly Space Velocity, GHSV เท่ากับ 4000 h⁻¹ พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลที่สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 60.45 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

2.2.5 ซีโอไลต์ [20]

ซีโอไลต์ธรรมชาติทุกชนิดเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่ผ่านกระบวนการตกผลึก (Crystallisation) ภายใต้ความร้อน และความดันอันเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของชั้นเปลือกโลกโดยมีองค์ประกอบของธาตุอื่น ๆ เช่น โลหะอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ทที่เอื้ออำนวยต่อการเกิดโครงสร้างของซีโอไลต์ กระบวนการเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของความดันอุณหภูมิและชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น ซึ่งค้นพบตั้งแต่ปี พ.ศ. 2332 โดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A.F. Cronstedt สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและการเลือกสรร การดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด โดยขึ้นกับขนาดและรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น

การจัดเรียงโครงสร้างของซีโอไลต์ เริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary unit) ที่มีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมสี่หน้าที่มีออกซิเจนสี่ตัวล้อมรอบโครงสร้างปฐมภูมิ ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน อะลูมิเนียมและออกซิเจนที่เชื่อมต่อกันเป็นเครือข่ายสามมิติ เกิดการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit, SBUs) และโครงสร้างทุติยภูมิสามารถจัดเรียงตัวเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ขึ้น มีเหลี่ยม มีมุม มีมิติ คล้ายลูกเต๋าร้อยที่เรียกว่า พอลิฮีดรา (Polyhedra) จากนั้นก็จะมีการจัดเรียงตัวกันจนเป็นโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ที่เรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell)

สูตรเคมีของซีโอไลต์จะแสดงองค์ประกอบของซีโอไลต์ใน 1 หน่วยเซลล์ ซึ่งจะประกอบด้วยซิลิกอนอะลูมิเนียมและออกซิเจนเป็นหลักโดยหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์มีองค์ประกอบอย่างง่าย ดังนี้

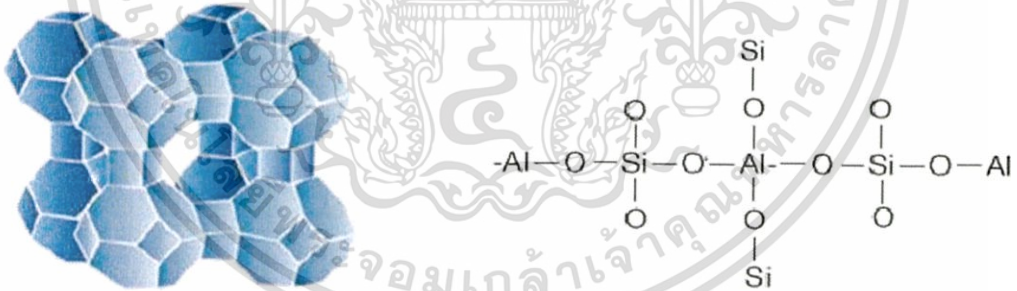
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



- โดย M คือ ไอออนบวกที่มีประจุ n
 W คือ โมเลกุลของน้ำในโครงผลึก
 X + Y คือ จำนวนของทรงสี่หน้า (T) ทั้งหมดในหน่วยเซลล์

ซึ่ง Charge balancing cation (M) จะขึ้นกับปริมาณอลูมิเนียม (X) จากองค์ประกอบของหน่วยเซลล์ ส่วน W คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำในรูพรุน อาจมีปริมาณน้ำอยู่ในช่องว่างประมาณร้อยละ 20 – 30 โดยน้ำหนักของผลึกทั้งหมด และไอออนบวกของโลหะอัลคาไลในโครงสร้างจะทำหน้าที่ดุลประจุสุทธิให้ซีโอไลต์ สำหรับทุกตำแหน่งหน่วยอะลูมินาในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดนั้น ๆ อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) และลักษณะโครงสร้างทำให้ซีโอไลต์มีความแตกต่างกัน

สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและการเลือกสรร การดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด ขึ้นกับขนาดหรือรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น นอกจากนั้น ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้นซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เพื่อผลิตน้ำมัน เชื้อเพลิง และสารเคมีหลากหลายชนิด ซีโอไลต์จึงมีบทบาทและความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรมและภาคการผลิต



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของซีโอไลต์ [20]

นอกจากนั้นแล้วขั้นตอนหรือวิธีการเตรียมก็ส่งผลต่อโครงสร้างและความคงทนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [16, 21]

2.3.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เป็นวิธีที่นิยมอย่างมาก โดยวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีของการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสารที่เราสนใจ ซึ่งอยู่ในเฟสของสารละลายจะถูกทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของของแข็ง หรือที่เรียกว่าตะกอน โดยเพิ่มสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอน เช่น ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ความเข้มข้นบรรยากาศและอัตราการผสมสารละลาย เป็นต้น ซึ่งจะบริสุทธิ์แค่ไหนนั้นจะพิจารณาจากการเปรียบเทียบระหว่างค่าผลคูณของไอออน (Ion product) กับค่าคงที่ของการละลาย (Solubility product constant: K_{sp}) เป็นวิธีที่มีกระบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ได้ผลผลิตที่สูง และจะเรียกชื่อวิธีการสังเคราะห์ตามชนิดของตัวกลางหลักที่ใช้ ทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์ (Precursor) หรือสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ คือสารละลายไนเตรด อะซีเตด ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยม เช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) เป็นต้น

2.3.2 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis)

เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่ได้รับความนิยมในการผลิตผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์หลายประเภท เช่น เซรามิกส์ชั้นสูง วัสดุทนไฟ ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุประกอบ อัลลอย และวัสดุนาโนกว่า 500 ชนิด สามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอก ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น สามารถเตรียมผงละเอียดโดยไม่ต้องผ่านการบดย่อยลดขนาด ซึ่งวิธีนี้อาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ของสารตั้งต้น โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อาจเป็นสารประกอบหรือของผสมระหว่างตัวออกซิไดส์กับสารเชื้อเพลิงจากการที่สารตั้งต้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อน พลังงานที่ระบบคายออกมากจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และเนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะเป็นแก๊สในปริมาณมาก ซึ่งเป็นการป้องกันการจับตัวของอนุภาคไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็ก

2.3.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน ในการเตรียมผงเซรามิกส์ เนื่องจากผลที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบเคมีและขนาดของอนุภาค สามารถเตรียมในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปานกลาง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลซิเนชัน (Calcination) และมีอุณหภูมิของการเผาผนึก (Sintering temperature) ต่ำ เมื่อเทียบกับผงที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเตรียมทางเคมีอื่น ๆ เพราะอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า แต่วิธีการสังเคราะห์แบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส (pH) อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา วิธีไฮโดรเทอร์มอล ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารเฟอร์โรอิเล็กทริก ทั้งผงและฟิล์มบาง

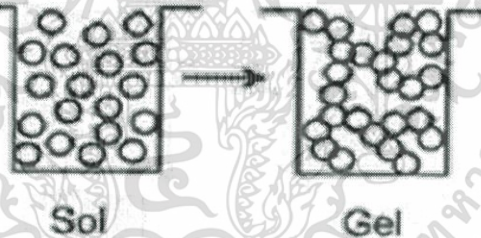
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.4 วิธีเอิบชุ่มแบบเปียก (Wet-Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไป โดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ชุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

2.3.5 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีการเตรียมที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สภาวะปกติในห้องปฏิบัติการ ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก โดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอน แล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป วิธีโซลเจลมักใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยารวมตัว (Condensation) ได้โซลของโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโน การเตรียมวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูงแต่มีข้อเสียตรงที่โลหะอัลคอกไซด์มีราคาแพง และส่วนใหญ่ไวต่อความชื้นและแสง ทำให้การเก็บรักษาสารมีความยุ่งยาก นอกจากนี้โลหะอัลคอกไซด์บางตัวไม่มีการผลิตขายในท้องตลาด



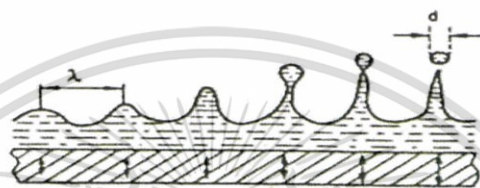
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล [21]

2.3.6 เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ (Ultrasonic spray technique)

วิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ซึ่งไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบด ย่อยลดขนาด ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันอนุภาคไม่จับตัวกัน สามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์อาศัยหลักการการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคไปยังสารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา ยอดคลื่นเริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้น จะเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย ทำให้เกิดเป็นละอองเล็ก ๆ จำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

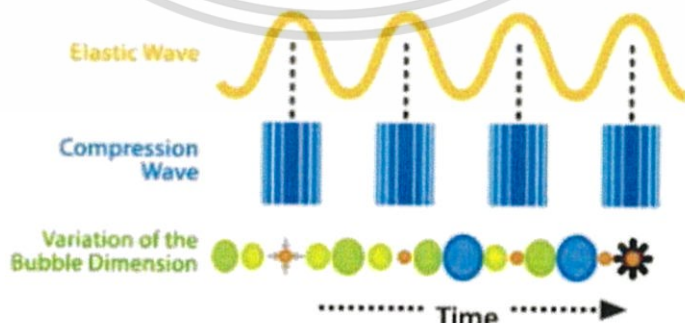
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทฤษฎีการเกิดเม็ดหมอก [22] จากลำที่รวมเป็นจุดของคลื่นอัลตราโซนิกที่ให้ของเหลวหรือสารละลายพุ่งเหมือนน้ำพุและบางครั้งจะเกิดปรากฏการณ์ควิเตชันที่เกิดขึ้นในของเหลวของการสั่นของวัสดุและคุณสมบัติของเม็ดหมอกที่สำคัญต่อการหาค่าต่าง ๆ โดยขึ้นกับคุณสมบัติทางธรรมชาติต่าง ๆ ของสารละลาย ความถี่และความแรงหรือกำลังของลำอัลตราโซนิก เมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านสารละลายทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มมากขึ้นคลื่นเล็ก ๆ จะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่น เริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ ก็จะทำให้เกิดเป็นหยดที่มีลักษณะคล้ายน้ำพุออกมา ดังรูป 2.8



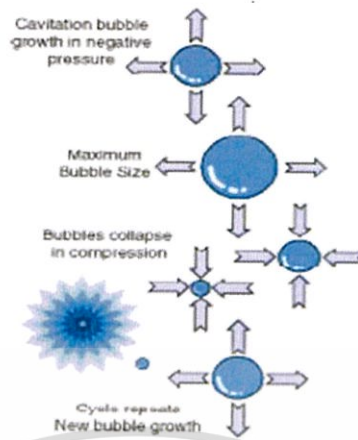
รูปที่ 2.8 คลื่นที่เกิดจากผลทางคาบิลารีของการเกิดเม็ดหมอก [22]

โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดส่วนอัดและส่วนขยายขึ้นในของเหลว ดังรูป 2.9 ขณะที่เกิดส่วนขยายของเหลวจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็ก ๆ ของอากาศ หรือแก๊สที่เป็นไอของสารละลายที่คลื่นอัลตราโซนิกผ่านเข้าไปซึ่งมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น ฟองเหล่านี้จะขยายจนมีขนาดใหญ่โตมากที่สุด ซึ่งขึ้นกับสมบัติของสารละลายนั้น ๆ เช่น ความหนืด ความดันไอ เมื่อความดันในตัวของเหลวลดลงสู่ความดันปกติ ความดันจากส่วนอัดที่เกิดตามมาทำให้ฟองเหล่านี้ยุบตัวลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิดส่งคลื่นกระแทกที่รุนแรงออกไปเกิดเป็นละอองเล็ก ๆ จำนวนมาก ซึ่งมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าควิเตชัน (Cavitation) ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราโซนิก [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว [22]

2.4 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) [23]

เป็นแก๊สที่มีองค์ประกอบหลักคือ ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ สัดส่วนของแก๊สสองชนิดขึ้นอยู่กับวัตถุดิบเริ่มต้น แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่ใช้ได้จริงและเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์คือ กระบวนการทางความร้อนเคมี (Thermo-Chemical Processes) เช่น กระบวนการ รีฟอร์มมิง และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

2.4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes)

ในกระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถแบ่งออกได้หลายกระบวนการขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการหลัก ๆ คือ รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน (CH_4) และไอน้ำ (H_2O) ซึ่งได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Reforming or Dry Reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และกระบวนการร่วมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน (Combined Partial Oxidation-Stream Reforming) หรือที่เรียกกันว่า ออโตเทอมอลรีฟอร์มมิง (Autothermal Reforming) ใช้ผลิตแก๊สสังเคราะห์จากวัตถุดิบตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลว เช่น เอทานอล เมทานอล แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ และแก๊สหุงต้ม

2.4.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Processes)

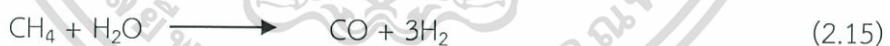
เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งเป็นแก๊สเชื้อเพลิง อาศัยหลักการเผาไหม้ในสภาวะอากาศจำกัด โดยทั่วไปประกอบด้วยปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ หรือของผสมสารดังกล่าวข้างต้น ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส แก๊สผลิตภัณฑ์สามารถนำไปใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่าง ๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมทั้ง แก๊สเชื้อเพลิงสามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประยุกต์กับเชื้อเพลิงแข็งได้หลายชนิด ในปัจจุบัน ได้แก่ ถ่านหิน และชีวมวลชนิดต่าง ๆ เช่น แกลบ ชี้อ้อย เป็นต้น

เมื่อเชื้อเพลิงแข็งหรือเชื้อเพลิงเหลวที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไม่พึงประสงค์ต่าง ๆ เช่น สารประกอบซัลเฟอร์และเถ้า จะถูกกำจัดออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการเผาไหม้ ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันต้องการความร้อนไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยส่วนใหญ่ความร้อนส่วนนี้ได้จากการเผาไหม้บางส่วนของเชื้อเพลิงแข็งเอง โดยการป้อนอากาศหรือออกซิเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ โดยปกติอากาศที่ป้อนจะไม่เกินร้อยละ 35 ของปริมาณอากาศที่ต้องการทางทฤษฎี ดังนั้นแก๊สที่ได้จึงมีความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการสูง ซึ่งส่งผลให้กระบวนการแยกหรือทำความสะอาดแก๊สมีประสิทธิภาพสูงด้วย กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันบางกระบวนการอาจใช้แหล่งความร้อนอื่นจากภายนอก ทำให้ลดการสูญเสียเชื้อเพลิงแข็ง เนื่องจากการเผาไหม้ รวมทั้งสามารถเพิ่มคุณค่าทางความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยการลดปริมาณไนโตรเจนจากอากาศที่ป้อนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ ซึ่งแก๊สเหล่านี้ถ้าออกมาพร้อมกับผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมากแล้วจะทำให้ค่าความร้อนต่อหน่วยปริมาตรของแก๊สลดลง

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนั้น เริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลสโดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่น ๆ ถัดมาจึงได้เกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้น เพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการ



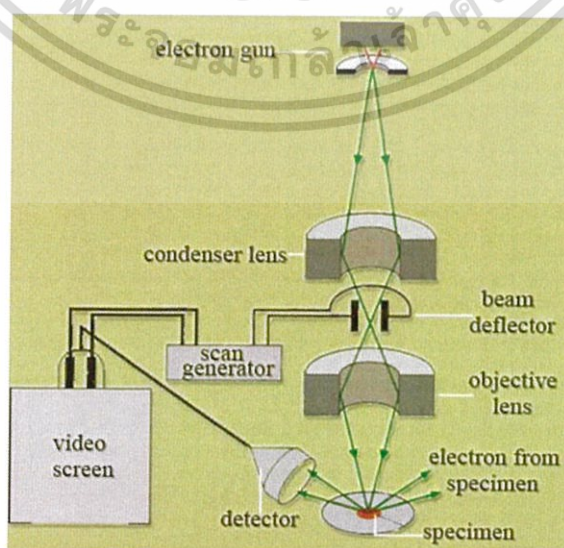
กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

2.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

งานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของสังกะสีออกไซด์ (CuOZnO-ZrO₂) ที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างพื้นผิวและปริมาณของธาตุต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry: SEM-EDS) [24]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น โดยหลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอรับภาพต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอได้เลย

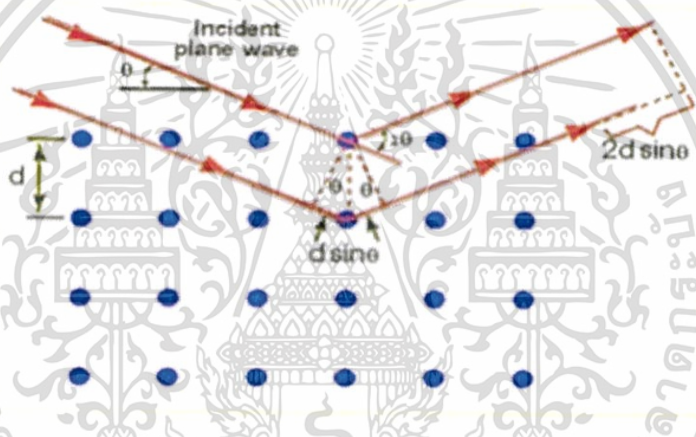


เอกสารนี้เป็นรูปที่ 2.11 ส่วนประกอบต่างๆของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) [24] ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่อง SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer: EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุ หรือสารมลทินได้ ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ในการปรับปรุงและพัฒนางานวิจัย งานในกระบวนการผลิต งานวิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุ งานแก้ไขปัญหาอุตสาหกรรม และงานควบคุมคุณภาพของวัสดุ ได้เป็นอย่างดี [25]

2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) [26]

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่าง ๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่าง ๆ ในชั้นงาน ได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ



รูปที่ 2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก [26]

จากรูปสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law คือ

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.16)$$

โดยที่ λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 n แทน ลำดับการสะท้อน
 d_{hkl} แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใด หรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใดโดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นจำเป็นต้องใช้ขอความเห็นชอบจากผู้เกี่ยวข้อง ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวเปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกันจากการทำงานของ XRD มีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน

2.5.3 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR) [27]

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิรีดักชันด้วยไฮโดรเจนเป็นเทคนิคที่ใช้ทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา มีตำแหน่งว่องไวเป็นโลหะไอออน หรือโลหะออกไซด์ ซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน (Oxidation) สูง แก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจะรีดิวซ์โลหะไอออนหรือโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสถานะออกซิเดชันลดลง ตำแหน่งที่แสดงอุณหภูมิของการรีดักชัน จะช่วยให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสามารถแสดงสปีชีส์ของตำแหน่งที่ว่องไว ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

V.V. Ordonsky et al (2014) [28] ศึกษาผลของตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้จะมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาเป็น Si:Al =13, Si:Al =25, Si:Al =45 และทำการทดสอบปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บาร์ อัตราส่วนของ H₂:CO =2 เมื่อทำการทดสอบปฏิกิริยา พบว่า HZSM-5 ที่นำมาทดสอบเกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากค่าการเลือกเกิดและค่าการเปลี่ยนแปลงลดลง เมื่อทำการทดสอบ 50 ชั่วโมง พบว่าความเป็นกรดของ HZSM-5 ลดลง ทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนของ Cu กับ HZSM-5 ไม่สามารถทำได้ ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดและค่าการเปลี่ยนแปลง และ HZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si:Al=13 เกิดไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น ๆ ขึ้น

G.Bonura et al (2014) [29] ศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CuZnO-ZrO₂ กับ HZSM-5 ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกันในอัตราส่วน 2:1 และวิธีการผสมมี 4 แบบ ได้แก่

ZZ-C คือ การผสมกันด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ภายใต้สภาวะ pH 8 และมีการให้รังสีอัลตราซาวด์

ZZ-D คือ การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-ZrO₂ ไว้ด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ไว้ด้านล่างให้แยกชั้นกันอยู่

ZZ-G คือ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการบดให้เป็นเนื้อเดียวกันระหว่าง CuZnO-ZrO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ZZ-M คือ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ ไม่ได้ใช้เครื่องมือช่วย นำมาผสมกันแล้วใส่ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์

ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง โดยสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 513 K ความดัน 3 เมกกะปาสกาล พบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแบบ ZZ-M ได้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด

G.Bonura et al. (2013) [30] ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂ ที่ผสมกับ HZSM-5 ในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยดูจากการผสมด้วยวิธีต่าง ๆ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณการผสมตัวเร่งระหว่าง Cu-ZnO-ZrO₂ กับ HZSM-5 พบว่า อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂ กับ H-ZSM-5 คือ 1:1 วิธีการผสมที่ดีที่สุดคือ นำตัวเร่งทั้งสองไปบดให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงนำมาอัดเม็ด เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 513 K ความดัน 3.0 MPa ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด

Xu Qing-Li et al. (2008) [31] ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์มีการกระจายตัวบนซีโอไลต์สูง การวิเคราะห์ด้วย IR พบว่า HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ไม่ได้เปลี่ยนชนิดของกรดและปริมาณของกรด แต่ยังเปลี่ยนบางส่วนของกรดบรอนสเตดไปเป็นกรดลิวอิส การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนียแสดงให้เห็นว่า จำนวนของกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ โดยเฉพาะกรดที่แรงจะลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของแคลเซียมออกไซด์ที่ใส่ลงไปเพื่อปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM-5 แคลเซียมออกไซด์เปลี่ยนกรดแก่ไปเป็นกรดอ่อนหรือทำให้กรดแก่น้อยลง เช่น ลดการกระจายตัวของกรด เป็นผลให้การเลือกเกิด (Selectivity) เป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น

B.J. Liaw et al. (2001) [32] สังเคราะห์เมทานอลจาก CO₂/H₂ บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuB โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuB และ x% Me-CuB ในสภาวะ 250 องศาเซลเซียส 30 บาร์ ที่ปรับปรุงด้วย Cr, Zr, และ Th เพื่อศึกษาการกระจายตัวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล พบว่าปริมาณที่เหมาะสมคือ 20% Me-CuB โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Zr-CuB เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (200-225 องศาเซลเซียส) และตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Cr-CuB เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (225-250 องศาเซลเซียส) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 20% Th-CuB เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจาก CO/H₂ ที่ปราศจาก CO₂

Akula Venugopal et al. (2009) [33] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al-M (M=Ga,La,Y,Zr) ที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับ γ -Al₂O₃ พบว่าเมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาแล้ว ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่ได้ค่าการเปลี่ยน (Conversion) ดีที่สุดคือตัวเร่งที่ทำการผสมธาตุ Y, Zr, La, Ga ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อผสมธาตุดังกล่าวลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะทำให้คอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ขนาดอนุภาคจะเล็กลง ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีขึ้น

K. Khandan et al. (2009) [34] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟร์และไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม โซเดียม เซอร์โคเนียม อะลูมิเนียม และซิงค์ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโกปี (AAS) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการตรวจสอบพื้นที่ผิว (BET) ผลของการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย แสดงให้เห็นว่าจำนวนของตำแหน่งที่มีเป็นความเป็นกรดอ่อนบนพื้นผิวของไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ซิงค์ และแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น ในขณะที่จำนวนของตำแหน่งที่มีความเป็นกรดปานกลาง (moderate acid site) เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมและอะลูมิเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจน ซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (activity) และค่าการเลือกเกิด (selectivity) สูงถึง 94% และ 99% ตามลำดับ

Jong Wook Bae et al. (2009) [35] ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเซอร์โคเนียมที่ใช้ในการปรับปรุงมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 0-5% โดยน้ำหนัก จากนั้นสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ด้วยแก๊สสังเคราะห์โดยมีอัตราส่วนของ ไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 0.93 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) และการโปรแกรมอุณหภูมิรีดักชันด้วยไฮโดรเจน และจากการทดสอบพบว่าผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) มีค่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 3% ของเซอร์โคเนียมออกไซด์นั้นต่ำที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ทำให้ค่าการกระจายตัวและพื้นที่ผิวของคอปเปอร์มากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย 3% เซอร์โคเนียมออกไซด์ มีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด

Ji Woo Jung et al. (2012) [36] ศึกษาผลของพื้นที่ผิวคอปเปอร์และตำแหน่งความเป็นกรด (acidic sites) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากชีวมวล โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$ ที่อัตราส่วน 0-5% โดยน้ำหนัก เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ในสภาวะอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดัน 4 เมกะปาสคาล จากการศึกษพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$ มีค่าพื้นที่ผิวของคอปเปอร์และค่าตำแหน่งความเป็นกรด (acidic sites) ที่สูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปรับปรุงด้วย 3% Zr-ferrierite มีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และค่าผลผลิตไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุดคือ 49.0% และ 28.5% ตามลำดับ

Faen Song et al. (2014) [37] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่จะใช้ในการปรับปรุงมีอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0-10%

โดยโมล แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณ
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่เหมาะสม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนมากขึ้น และมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่ดีขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผสมกับแก๊สอะลูมินา แล้วนำไปทดสอบกับเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกกะปาสคาล โดยสารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์ในอัตราส่วน คือ ไฮโดรเจน : คาร์บอนมอนอกไซด์ : คาร์บอนไดออกไซด์ : มีเทน เท่ากับ 52 : 24 : 23 : 1 พบว่าปริมาณของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา < 5 % โดยโมล ทำให้ค่าการกระจายตัวและพื้นที่ผิวของคอปเปอร์มากขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียมออกไซด์ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นสูงที่สุดที่ 3% เซอร์โคเนียมออกไซด์ แล้วหลังจากนั้นจะค่อย ๆ ลดลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

โครงการพิเศษนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจด้วยเทคนิคอย่างง่าย สะดวก และรวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะเตรียมสารและทำการทดลอง โดยสารที่สนใจศึกษา ได้แก่ เซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยโครงการพิเศษนี้ได้ทำการเตรียมสารจากคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ซิงค์ (II) ไนเตรต และเซอร์โคนิลไนเตรต ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ ตรวจสอบองค์ประกอบและผลึกของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD), ตรวจสอบโครงสร้างของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM), ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ เป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive Spectrometry: EDS), ตรวจสอบข้อมูลชนิดของตำแหน่งที่ว่างและปริมาณของตำแหน่งที่ว่างแต่ละชนิดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)

3.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 รายชื่อของสารเคมีและแหล่งที่มา

สารเคมี	แหล่งที่มา
คิวปริกไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์	บริษัท LobaChrmiePvt,Ltd. ประเทศอินเดีย
ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์	บริษัท Ajax FinechemPty,Ltd. ประเทศออสเตรเลีย
โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์	บริษัท Sigma- Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์
เซอร์โคนิลไนเตรตไฮเดรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	บริษัท Thermo Fisher Scientific Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 รายชื่อของสารเคมีและแหล่งที่มา (ต่อ)

สารเคมี	แหล่งที่มา
HZSM-5 zeolite (Si/Al=40)	บริษัท TOSOH CORPORATION
แก๊สไนโตรเจน (99.9% purity)	Praxair
แก๊สสังเคราะห์ (H ₂ /Ar/CO : 48/4/48)	TIG
แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน	Praxair

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) เตาเผา (Furnace) บริษัท ชวโชติ จำกัด. กรุงเทพมหานคร
- 2) ตู้อบ (oven) บริษัท ITS (THAILAND) CO., LTD. ประเทศไทย
- 3) เครื่องปั่นกวน บริษัท IKA Works (Asia), Sdn. Bhd. ประเทศมาเลเซีย
- 4) เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง บริษัท Mettler-Toledo GmbH ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 5) เครื่องกรองแบบลดความดัน Model No. WP6122050 บริษัท Millipore
- 6) กระดาษกรอง 5C (70 mm) บริษัท Macherey-Nagel GmbH&Co.KG ประเทศเยอรมัน
- 7) อ่างน้ำร้อน (water bath) บริษัท Memmert GmbH + Co.KG ประเทศเยอรมัน
- 8) เครื่องวัดค่ากรด-เบส (pH meter) บริษัท Metrohm Siam Ltd. ประเทศไทย
- 9) โถดูดความชื้น บริษัท Thermo Fisher Scientific Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 10) โกร่งบดสาร
- 11) เครื่องอัดความดัน บริษัท ชวโชติ จำกัด. กรุงเทพมหานคร
- 12) ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์

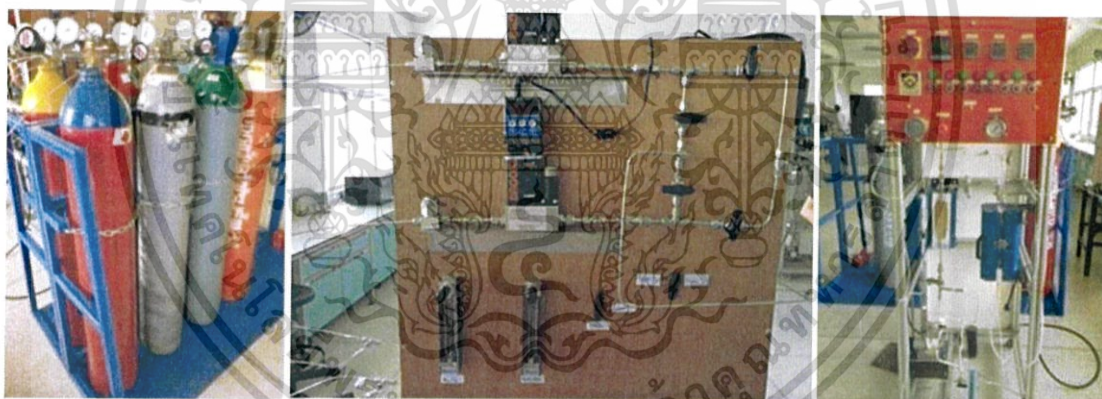
- 1) เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)
- 2) เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope-Energy dispersive Spectrometry: SEM-EDS)
- 3) เครื่องมือทดสอบคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโลหะออกไซด์ (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4) เครื่องมือวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดมethylเอเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography: GC)

3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์

- 1) ท่อพลาสติก
- 2) ถุงเก็บแก๊ส
- 3) เครื่องควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller) บริษัท BROOKS INSTRUMENT ประเทศอังกฤษ
- 4) เครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter) บริษัท KOJIMA INSTRUMENT INS. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 5) เครื่องควบคุมความดัน (Pressure regulator) บริษัท GO Regulator ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 6) เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 7) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์
- 8) อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermocouple)
- 9) เครื่องวัดความดัน (Pressure gauge)



(ก.) ถังบรรจุแก๊ส

(ข.) เครื่องควบคุมอัตราการไหลและวาล์ว

(ค.) แผงควบคุมปฏิกิริยา

รูปที่ 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ ประกอบด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (CuOZnO-ZrO_2) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากปฏิกิริยา



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% โดยน้ำหนัก ของ เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ($5\%\text{ZrO}_2\text{-CuOZnO}$) ปริมาณ 6 กรัม มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) ตั้งอ่างน้ำร้อน (water bath) ให้มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- 2) เตรียมสารละลายโดยชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 7.7585 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 350 มิลลิลิตร
- 3) เตรียมสารละลายโดยชั่งคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 8.6557 กรัม ชั่ง ชิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10.4142 กรัม และชั่งเซอร์โคเนียมไนเตรตไฮเดรต ($\text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.6068 กรัม ใส่บีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 350 มิลลิลิตร
- 4) เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ปริมาตร 350 มิลลิลิตรลงในกรวยแยก
- 5) เทสารละลายโลหะผสม ปริมาตร 350 มิลลิลิตรลงในกรวยแยก
- 6) จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

7) เติมน้ำปราศจากไอออน 300 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตร จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ โดยให้อัตราการหยดของสารละลายโลหะผสมคงที่ ระบบมีการควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ค่า pH 7 และปั่นกวนด้วยความเร็ว 600 รอบต่อนาที

8) ปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

9) ปิดฝาบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์ (Aluminium Foil) และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน

10) นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำที่ล้างตะกอนนั้นมีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของน้ำปราศจากไอออน

11) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

12) นำมาบดให้ละเอียด

13) ทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

14) นำมาบดให้ละเอียดอีกครั้ง

15) ทำซ้ำข้อ 1-14 ตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียม (IV)ออกไซด์ (ZrO_2) ดังตารางที่ 3.2 และตารางที่ 3.3

16) จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS และ TPR ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 น้ำหนักของสารที่ต้องชั่งตามอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

สาร	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3
CZ	9.1113 g.	10.9623 g.	-	7.8963 g.
1%ZCZ	9.0201 g.	10.8527 g.	0.1214 g.	7.8751 g.
3%ZCZ	8.8379 g.	10.6334 g.	0.3641 g.	7.8221 g.
5%ZCZ	8.3345 g.	10.2623 g.	0.6068 g.	7.7585 g.

ตารางที่ 3.3 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สาร	ความเข้มข้น (โมลาร์)			
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3
CZ	0.0377	0.0368	0	0.0745
1%ZCZ	0.0373	0.0365	0.0005	0.0743
3%ZCZ	0.0366	0.0357	0.0015	0.0738
5%ZCZ	0.0358	0.0350	0.0034	0.0732

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ($\text{ZrO}_2\text{-CuZnO}$) ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3.3.1
- 2) นำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ($\text{ZrO}_2\text{-CuZnO}$) ไปผสมกับซีโอไลต์ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ในอัตราส่วน 2:1 โดยมวล
- 3) นำไปบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 15-20 นาที
- 4) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมกันแล้วไปอัดเม็ด
- 5) จากนั้นนำไปบดให้เป็นเม็ดขนาดเล็กแล้วคัดขนาดให้ได้ 25-35 mesh
- 6) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปบรรจุไว้ในขวดเก็บสาร
- 7) ทำซ้ำข้อ 1 - 6 ตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO_2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

การวิเคราะห์เป็นการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ XRD เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบพื้นผิวของวัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบน โดยมุมเลี้ยวเบนจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกและระนาบที่รังสีตกกระทบ ดังนั้นเมื่อทราบมุมที่กระเจิงออกมาสามารถตรวจสอบได้ว่าเป็นเฟสของผลึกชนิดใด โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ของค่ามุมแบรกก์ โครงสร้างและขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD รุ่น LabX XRD-6100 X-ray diffractometer ดังรูปที่ 3.3 โดยใช้ค่า $\text{CuK}\alpha$ ที่มุม 2θ (2theta) ในช่วง 10-80 โดยการเปลี่ยนแปลงค่าของมุมอยู่ที่ 0.02 องศาต่อ 1 วินาที สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์มีลักษณะเป็นผง (powder) โดยทำให้ผิวด้านที่ต้องการทดสอบเรียบและปริมาณที่ใช้ในการทดสอบประมาณ 1 กรัม



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

การหาขนาดของผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum: FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ในสมการ (3.7)

$$\text{ขนาดผลึก (นาโนเมตร)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.7)$$

เมื่อ K คือ ค่าคงที่ซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างของผลึก ($K = 0.9$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ($\text{Cu, K}\alpha = 0.15405$ นาโนเมตร)

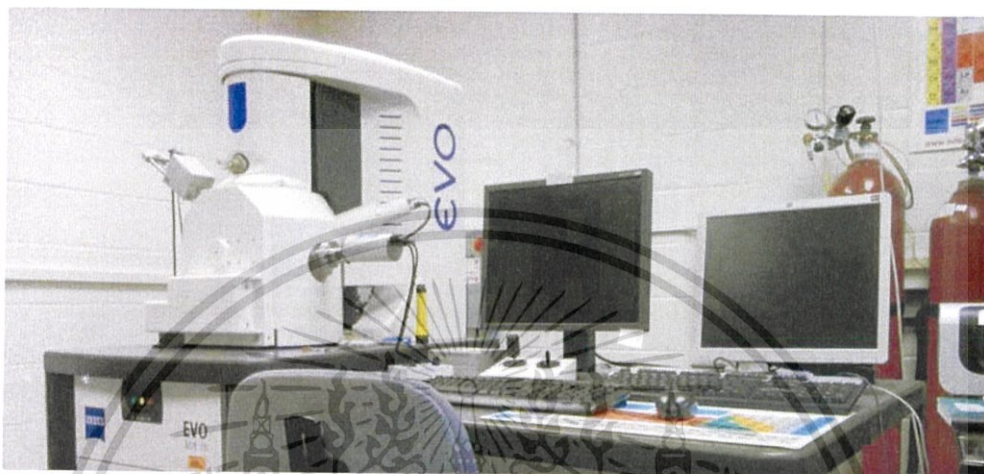
β คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน (Radians)

θ คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)

วิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา ใช้ในการศึกษาสัณฐานทางวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยาเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร



รูปที่ 3.4 เครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)

การวัดของเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา ก่อนที่จะนำไปตรวจวิเคราะห์ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ และ 5%ZCZ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการตรวจสอบไปติดไว้บนคาร์บอนเทปให้ทั่วทั้งแผ่น ติดคาร์บอนเทปกับแท่นวางสำหรับเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์ และนำไปเคลือบด้วยทองคำเพื่อให้การสะท้อนของลำแสงอิเล็กตรอนชัดเจน หลังจากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา โดยใช้เครื่องมือรุ่น ZEISS model EVO MA10 ทำการตรวจวิเคราะห์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า และ 10000 เท่า

3.4.3 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS)

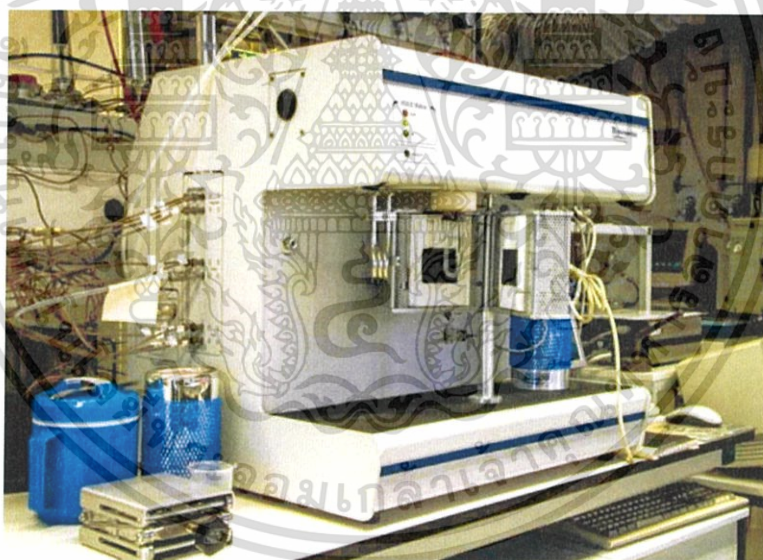
ตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุโดยใช้หลักการกระเจิงของอิเล็กตรอนในสารที่วิเคราะห์และปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา ซึ่งรังสีเอ็กซ์นั้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ โดยในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวกและอิเล็กตรอนที่มีประจุลบ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม การเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอมนั้นเป็นลักษณะของระดับชั้นพลังงาน ซึ่งแต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานที่ต่างกัน โดยระดับนอกสุดจะมีพลังงานต่ำสุด เมื่อมีการกระตุ้นโดยการให้อิเล็กตรอน เข้าไปชนกับอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกจากอะตอม ทำให้เกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้นไม่เสถียร เมื่ออิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกทำให้อะตอมต้องการความเสถียร อิเล็กตรอนวงนอกสุดจึงเข้าไปแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป เกิดการปล่อยพลังงานในรูปของรังสีเอ็กซ์ และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอ็กซ์ที่ถูกละ

ออกมานับจำนวนและพลังงานที่ถูกละปล่อยออกมา นำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมา ซึ่งธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกันไป ทำให้เราสามารถ
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์สารตัวอย่างได้ว่ามีองค์ประกอบของแต่ละธาตุในสารตัวอย่างเท่าไร ซึ่งในการวิเคราะห์ของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์นั้น ได้ทำการวิเคราะห์พร้อมกับการวิเคราะห์ของเครื่องตรวจสอบด้านสัณฐานวิทยา

3.4.4 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และการรีดักชันตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 0.1 กรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สฮีเลียม 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้ 7.8%แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สอาร์กอน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ดังนั้นต้องดักจับ (trap) น้ำด้วยไอของไนโตรเจนเหลว (อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียส) หรืออะซิโตน/น้ำแข็งแห้ง (อุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส) ปริมาณของไฮโดรเจนที่เหลือจากการรีดักชัน จะถูกวิเคราะห์ด้วยตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน



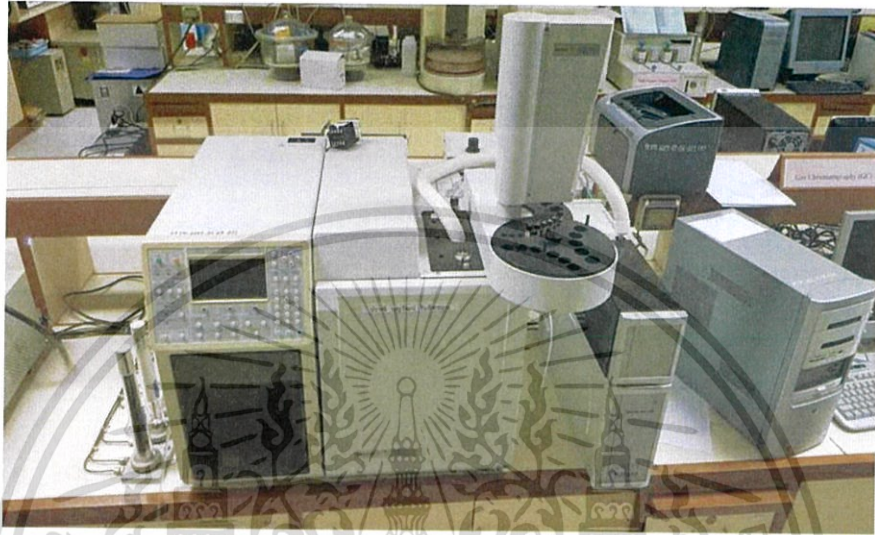
รูปที่ 3.5 เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Temperature programmed reduction: TPR)

3.4.5 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC)

ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องมือแก๊สโครมาโตกราฟี รุ่น Varian CP-3800 โดยวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ ชนิด Agilent J&W GC Columns รุ่น CP-Molsieve 5A และวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนด้วยเอกซาคีโตนดีเทคเตอร์ชนิด Flame ionized detector (FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด Agilent J&W GC Columns

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รุ่น HP-PLOT/Q ซึ่งจะให้ความร้อนกับดีเทคเตอร์ โดยใช้อุณหภูมิของ TCD คือ 120 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของ FID คือ 300 องศาเซลเซียส มีแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) เมื่ออุณหภูมิถึงจุดที่กำหนดจึงฉีดอากาศเข้าไป เพื่อทำความสะอาดภายในคอลัมน์ และวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ประมาณ 31 นาที

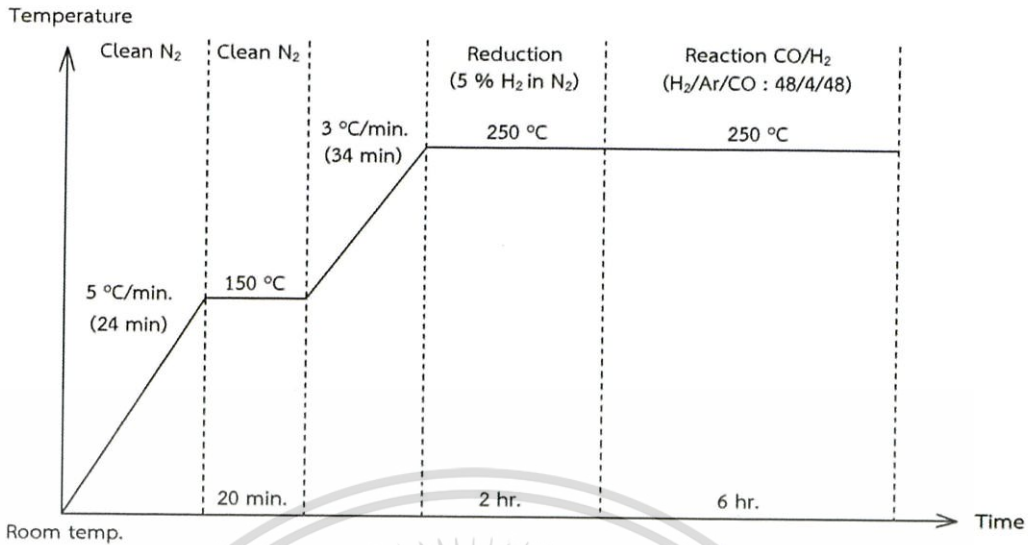


รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography: GC)

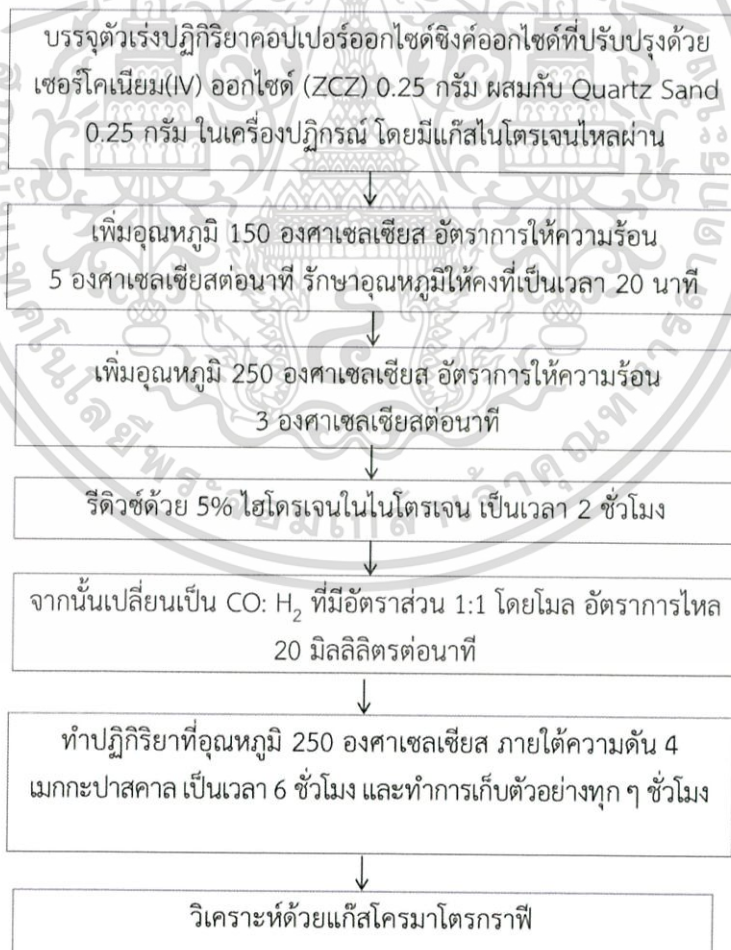
3.5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) เนื่องจากมีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวดูดซับภายในเครื่องแบบคงที่ เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบที่ง่ายที่สุด จึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ โดยมี Quartz Sand เป็นตัวช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดการอุดตันภายในเครื่องปฏิกรณ์อันเป็นสาเหตุให้เกิดความดันสูง ที่เกิดจากการไหลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หยุดนิ่ง โดยมีขั้นตอนต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 3.8 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

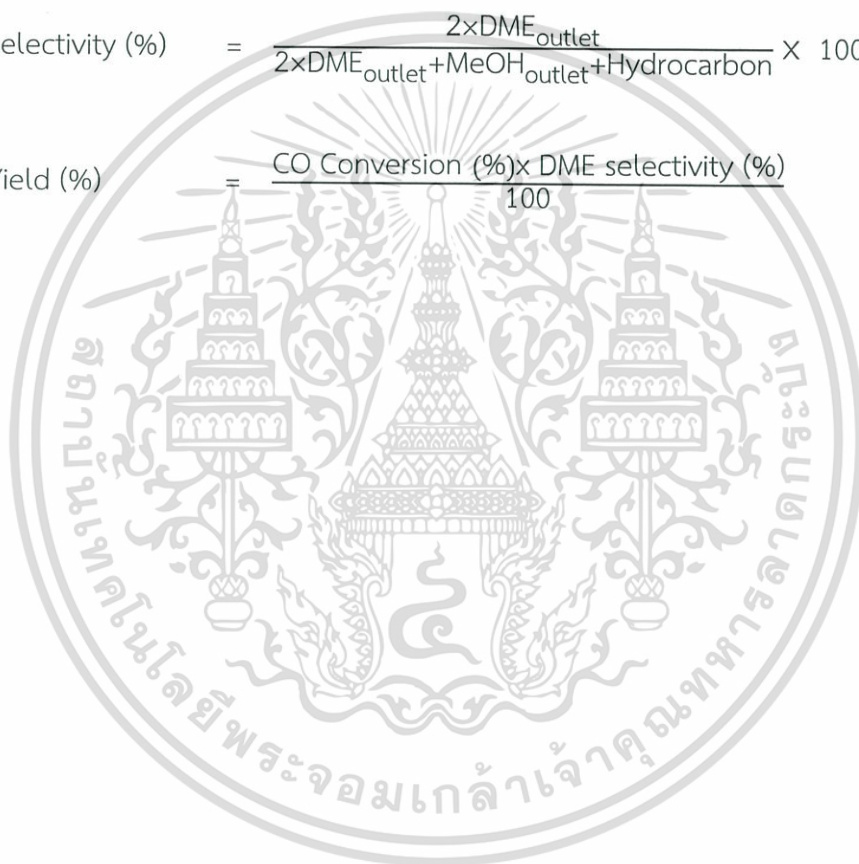
3.6 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

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

$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{DME selectivity (\%)} = \frac{2 \times \text{DME}_{\text{outlet}}}{2 \times \text{DME}_{\text{outlet}} + \text{MeOH}_{\text{outlet}} + \text{Hydrocarbon}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{DME Yield (\%)} = \frac{\text{CO Conversion (\%)} \times \text{DME selectivity (\%)}}{100} \quad (3.10)$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้เป็นงานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ), ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (1%ZCZ), ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (3%ZCZ), และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (5%ZCZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อใช้ในการสังเคราะห์โพลีเมทิลเอทิลเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีตรวจสอบสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (Energy dispersive X-ray analysis: EDX) วิเคราะห์สมบัติของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) วิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed reduction: H₂-TPR) และสุดท้ายได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบเพื่อใช้สังเคราะห์โพลีเมทิลเอทิลเทอร์

4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ), คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZCZ) จากสารตั้งต้นคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และเซอร์โคเนียม (IV) ไนเตรตไฮเดรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ตกตะกอนร่วมกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) พบว่า หลังจากการตกตะกอนร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์คาร์บอเนต (CuCO_3) ผสมกับซิงค์คาร์บอเนต (ZnCO_3) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ไนเตรตไฮเดรต จะเกิดตะกอนสีฟ้าเนื่องจากเป็นสีของคอปเปอร์ ตะกอนของคอปเปอร์คาร์บอเนต (CuCO_3) ซิงค์คาร์บอเนต (ZnCO_3) และเซอร์โคเนียม (IV) คาร์บอเนต (ZrOCO_3) จะเป็นตะกอนที่ผสมรวมกันหลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทำการเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนตเป็นสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาสีดำ ซึ่งเกิดจากการเผา แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ) ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ผลิตภัณฑ์*	น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต (%)
	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
CZ	6.8876	5.5116	6.0000	91.86
1%ZCZ	7.0319	5.9347	6.0000	98.91
3%ZCZ	6.9969	5.9831	6.0000	99.72
5%ZCZ	7.7373	5.8647	6.0000	97.74

*ทำการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ควบคุม pH ที่ 7 มีการปั่นกวนที่ 600 รอบต่อนาที

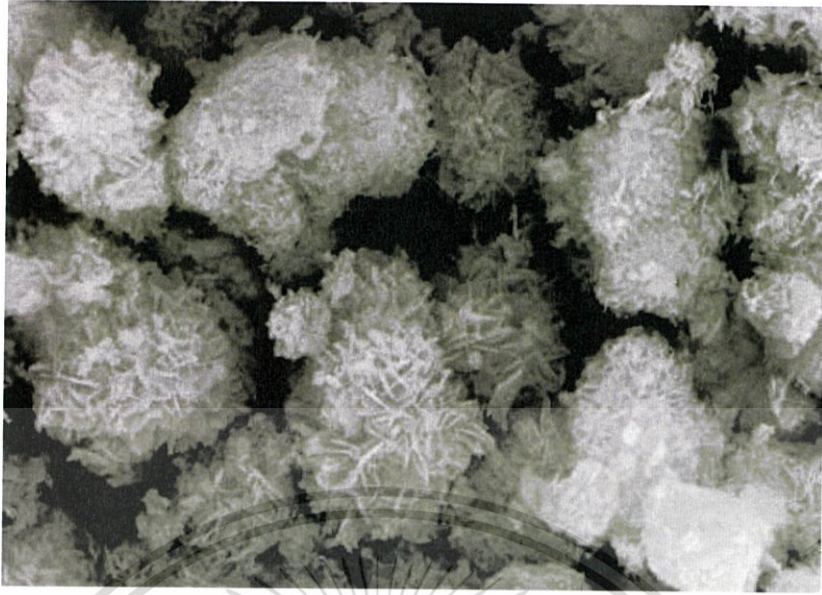
จากตารางที่ 4.1 พบว่า การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ได้ร้อยละผลผลิตเป็น 91.86, 98.91, 99.72 และ 97.74 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ การที่ร้อยละผลผลิตหายไปเนื่องมาจากขั้นตอนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้จริงน้อยกว่าร้อยละผลผลิตที่ได้ตามทฤษฎี โดยขั้นตอนการกรองและล้างตะกอนนั้นต้องใช้น้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในการล้างตะกอนเพื่อกำจัดโซเดียมไอออน เนื่องจากโซเดียมไอออนมีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ในขั้นตอนนี้ได้สูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาไปด้วย

เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ แล้วนำไปผสมกับซีโอไลต์ชนิดไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) เพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป

4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การตรวจสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM)

จากการศึกษาด้านสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZ ที่วิเคราะห์ด้วย SEM จะมีลักษณะของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นก้อนรูปร่างไม่แน่นอน การกระจายตัวของอนุภาคไม่เป็นระเบียบ และความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีความชัดเจนและจับกลุ่มกันเป็นก้อน ไม่กระจายตัว ดังรูปที่ 4.1

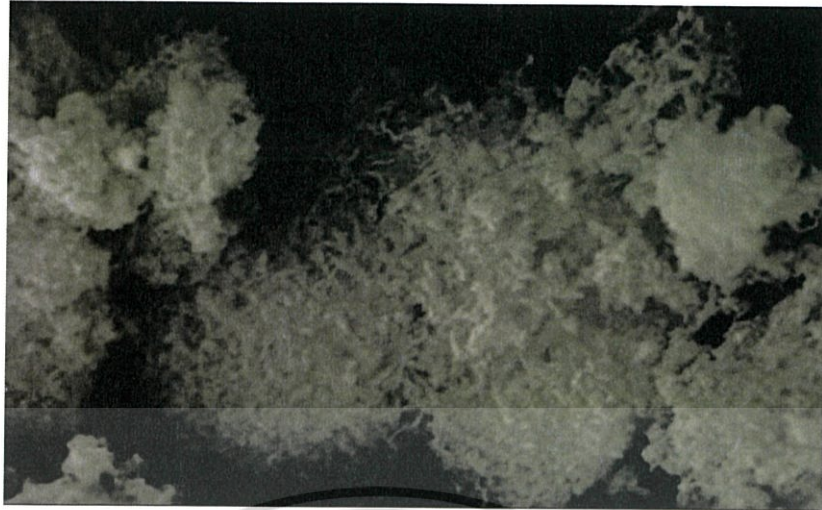


รูปที่ 4.1 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่กำลัษขยาย 5000 เท่า

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZCZ ที่กำลัษขยาย 5000 เท่า ในรูปที่ 4.2 เมื่อปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ จะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจับตัวกันการกระจายตัวไม่เป็นระเบียบ มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างอนุภาค เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ เมื่อเพิ่มกำลัษขยายเป็น 10000 เท่า ในรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZCZ มีการจับตัวเป็นก้อน

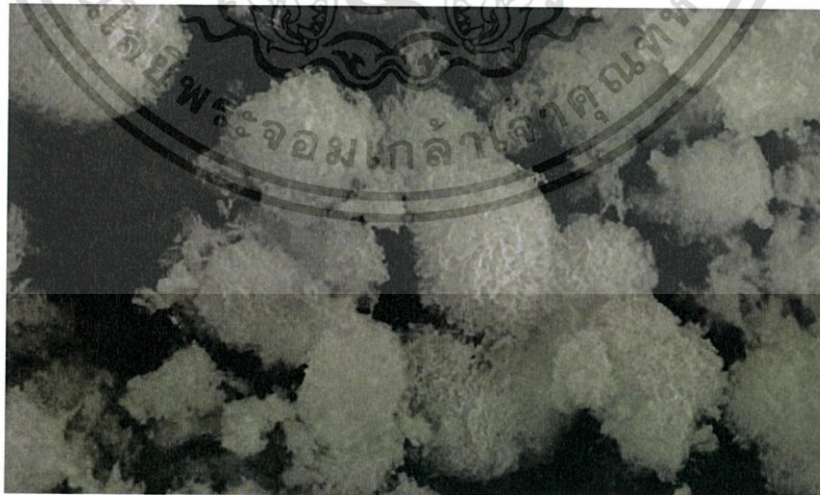


รูปที่ 4.2 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1% เอกสารนี้เป็นเอกสารของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลัษขยาย 5000 เท่า อนุภาคให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



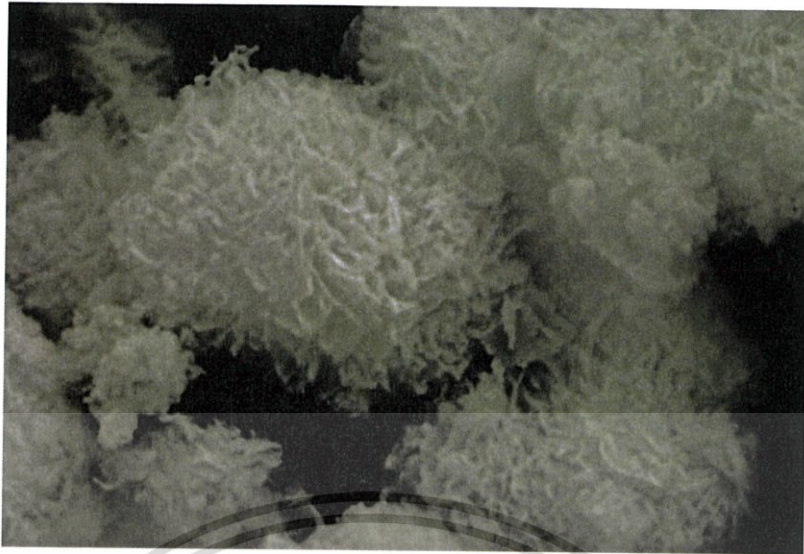
รูปที่ 4.3 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์สังกะสีที่ปรับปรุงด้วย 1% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZnO เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM พบว่า มีรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลมจับตัวกันเป็นกลุ่ม ความเป็นผลึกลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ในรูปที่ 4.4 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZnO มีความไม่เป็นระเบียบและที่กำลังขยาย 10000 เท่า ในรูปที่ 4.5 จะเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมและความเป็นผลึกจะเห็นได้ชัดเจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZnO ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวของออกไซด์สังกะสีและเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่ดีกว่า



รูปที่ 4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์สังกะสีที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

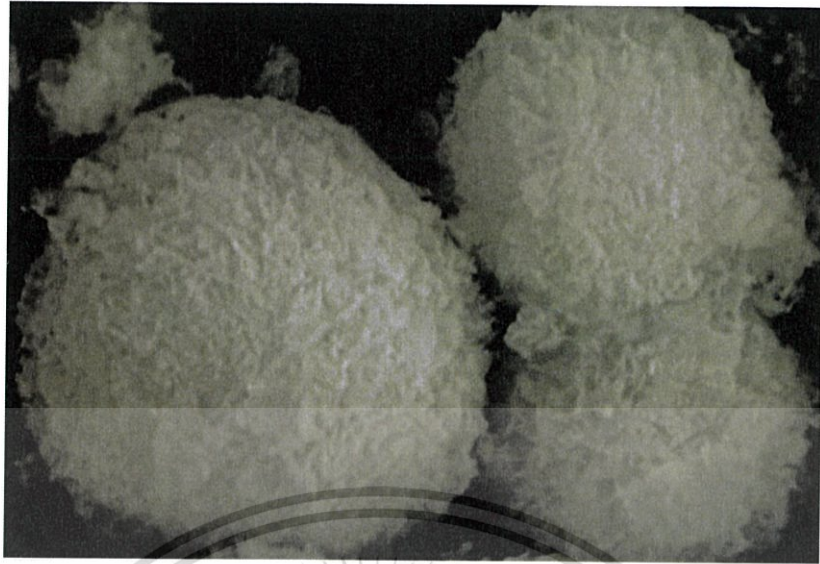


รูปที่ 4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ ที่ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM พบว่ามีลักษณะของอนุภาคเป็นทรงกลมเกาะกลุ่มกันหนาแน่น การกระจายของอนุภาคจะไม่เป็นระเบียบ และความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ในรูปที่ 4.6 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ จะเห็นว่า ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ ลดลง และเมื่อเปลี่ยนกำลังขยายเป็น 10000 เท่า ในรูปที่ 4.7 พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากปริมาณเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มีมากเกินไป ส่งผลให้จับตัวรวมกันการกระจายตัวจึงลดลง



รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% เอกสารนี้เป็นเอกสารของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 5000 เท่า อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ กำลังขยาย 10000 เท่า

จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด พบว่ารูปร่างมีลักษณะเป็นทรงกลม เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการตกตะกอนร่วม เกิดตะกอนอย่างช้า ๆ ทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กลง เนื่องจากใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่ถูกเจือจางจากการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความเข้มข้นที่ต่ำลง ร่วมกับการปั่นกววนที่เกิดขึ้นส่งผลทำให้ตะกอนเกิดการกระจายตัว ไม่จับตัวรวมกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และเมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กส่งผลให้พื้นที่ผิวของอนุภาคมีมากขึ้น และการนำเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ มาทำการตกตะกอนร่วมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่ดีขึ้น เนื่องจากผลของเทคนิค SEM พบว่า ความเป็นผลึกลดลง และเมื่อปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่ปริมาณมากไปส่งผลให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ลดลง จากการจับตัวกันเองของเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Akula Venugopal [33]

4.2.2 การตรวจสอบหาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS)

จากการวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่างคอปเปอร์ไนเตรตซิงค์ไนเตรต และโซเดียมคาร์บอเนต โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์วัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรมิเตอร์ (EDS) เมื่อวิเคราะห์แล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมมีอัตราส่วนของธาตุที่ประกอบอยู่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังตารางที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่แต่งขึ้นเพื่อใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าปริมาณองค์ประกอบภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

ELEMENTS		%WEIGHT	%WEIGHT IN THEORY	%ATOMIC
1% ZCZ	CuO	50.26	49.5	51.03
	ZnO	49.34	49.5	48.69
	ZrO ₂	0.40	1.00	0.28
3% ZCZ	CuO	48.77	48.5	49.60
	ZnO	47.80	48.5	47.60
	ZrO ₂	3.43	3.00	2.54
5% ZCZ	CuO	47.23	47.5	48.76
	ZnO	46.73	47.5	46.89
	ZrO ₂	6.04	5.00	4.34

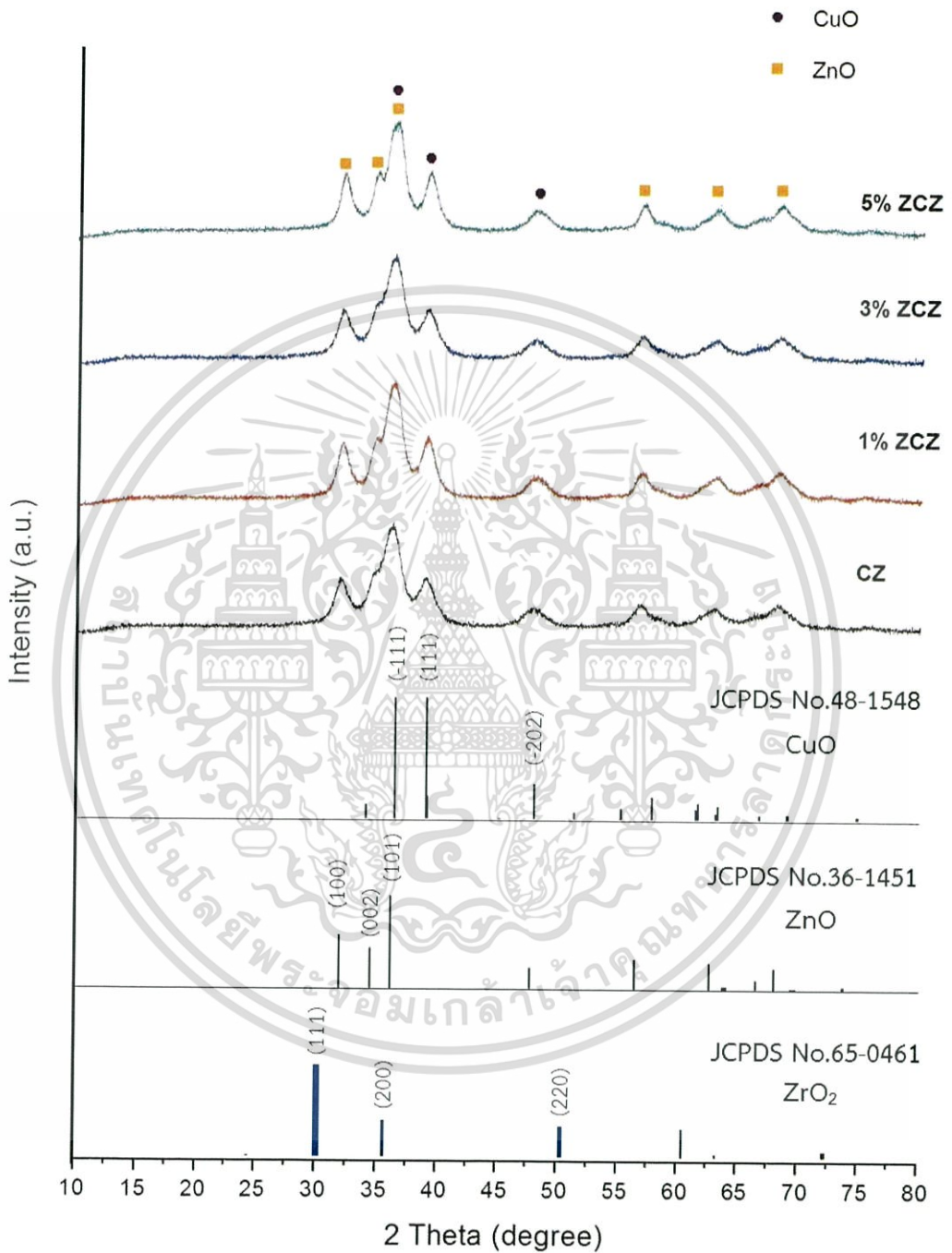
จากตารางที่ 4.2 พบว่า ปริมาณของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับปริมาณทางทฤษฎี ทำให้สามารถสรุปได้ว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่สามารถใช้เป็นปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้

4.2.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

รูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZCZ) ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบตำแหน่งที่แสดงผลของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มุม 2θ (2theta) เท่ากับ 35.7712° , 38.7384° และ 47.7876° ตามลำดับ แสดงถึงระนาบ (-111), (111) และ (-202) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wensheng [38] ที่มีผลการวิจัยที่ใกล้เคียงกับที่ได้ศึกษาและใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Tenorite (CuO, JCPDS no. 48-1548, $a = 4.6697 \text{ \AA}$, $b = 3.4121 \text{ \AA}$, $c = 5.128 \text{ \AA}$) ส่วนตำแหน่งที่แสดงซิงค์ออกไซด์ที่มุม 2θ (2theta) เท่ากับ 31.8933° , 34.3385° , 35.9822° , 56.6612° , 62.6185° และ 68.0426° ตามลำดับ แสดงถึงระนาบ (100), (002), (101), (103) และ (112) [38] จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ พบว่าเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์มากขึ้น ทำให้ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yanqiao Zhao [39] อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์ดังกล่าวไม่พบตำแหน่งของระนาบผลึกเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ซึ่งอาจแสดงให้เห็นว่าเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ที่สังเคราะห์มีปริมาณที่น้อยมากหรือตำแหน่งที่แสดงผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์ถูกบดบังจากตำแหน่งของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive Spectrometry: EDS) จากตารางที่ 4.2 ทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจากการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีการนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) ดังนั้นความคมชัดของตำแหน่งจึงเด่นชัดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตำแหน่งที่ได้มีการแสดงผลที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งมาตรฐาน



รูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS No.48-1548), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS No.36-1451) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂, JCPDS No.65-0461)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

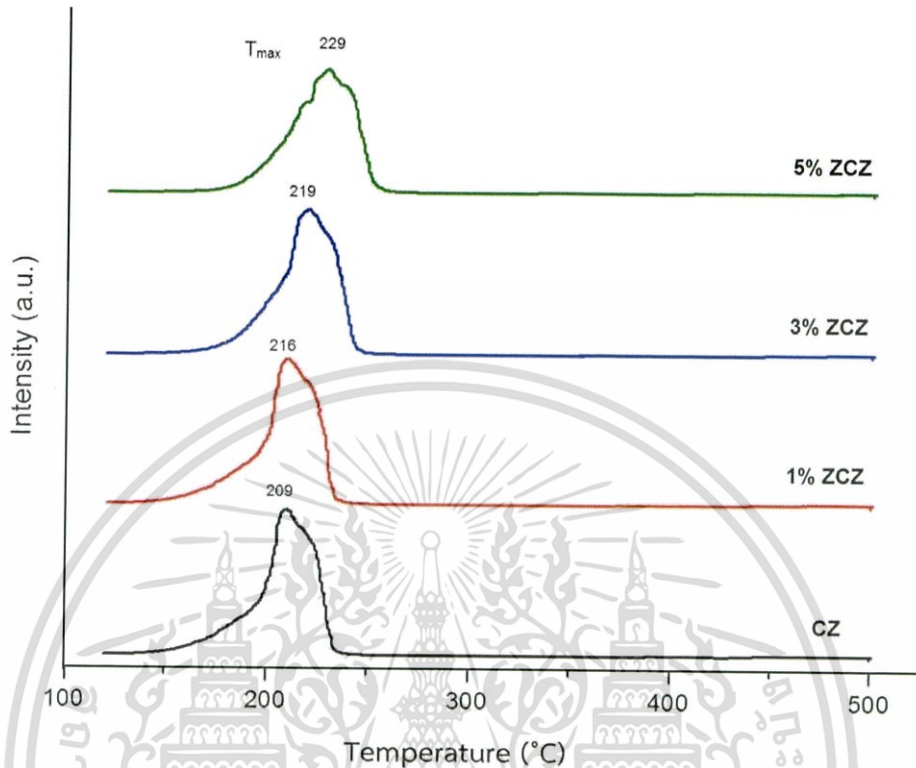
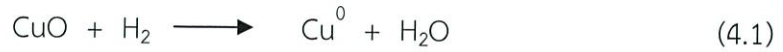
นอกจากนั้นผลการวิเคราะห์ยังสามารถคำนวณขนาดผลึกจากสมการ Scherrer โดยตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา ZCZ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ผลึกมีขนาดเล็กลงซึ่งมีค่าเท่ากับ 21.4, 18.2, 9.8 และ 24.2 นาโนเมตร ตามลำดับ ตามปริมาณเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเหมาะสมจะมีอัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ช่วยเพิ่มพื้นผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะขนาดผลึกที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ขนาดผลึกที่เล็กลงอาจทำให้มีพื้นผิวที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยที่ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ จะมีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากเซอร์โคเนียมเข้าไปทำให้คอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ ขนาดผลึกของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มากเกินไป ทำให้จับตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (aggregation) และเข้าไปทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง ขนาดของผลึกจึงมีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Faen Song [40]

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกของ CuO (นาโนเมตร)
CZ	21.4
1%ZCZ	18.2
3%ZCZ	9.8
5%ZCZ	24.2

4.2.4 การวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)

ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนหรือความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่ง ที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลในส่วนของปฏิกิริยารีดักชันทดสอบได้ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา มีตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยในช่วงแรกจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวสูง ส่วนการเกิดรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปนั้น อาจเกิดจากการที่ผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์จะแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกคือความสามารถในการเปลี่ยน Cu²⁺ เป็น Cu⁺ และขั้นตอนที่สองคือการรีดิวซ์ เพื่อเปลี่ยน Cu⁺ เป็น Cu⁰ เนื่องจากโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของ Cu⁰ ถือเป็นสถานะที่ว่องไวที่สุดต่อการทำปฏิกิริยา โดยสมการในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์แสดงในสมการที่ 4.1 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Johan [41]



รูปที่ 4.9 แสดงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ และ 5%ZCZ มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเท่ากับ 209, 216, 219 และ 229 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่า อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่สูงขึ้นแสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยา (interaction) ของเซอร์โคเนียออกไซด์กับคอปเปอร์ออกไซด์ที่อาจจะมีการรวมตัวกันหรือมีการสะสมบนพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yanqiao Zhao [39] สังเกตได้จากเทคนิคด้านสัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM) พบว่าลักษณะพื้นผิวมีความแตกต่างไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมและในส่วนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) พบว่า การเกิดอันตรกิริยา (interaction) เนื่องจากปริมาณเซอร์โคเนียที่ใช้ในการปรับปรุง น้อยมาก ซึ่งอาจส่งผลให้มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันลดลงเช่นกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สูงที่สุด ทำให้การทดสอบปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิที่ 250 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สมบูรณ์

4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดสอบสภาพเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทำได้โดยวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้คอลัมน์ชนิดแคปิลลารี (Capillary column) และดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) และ Flame ionized detector (FID)

ตารางที่ 4.4 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5, 1%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5, 3%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5 และ 5%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5

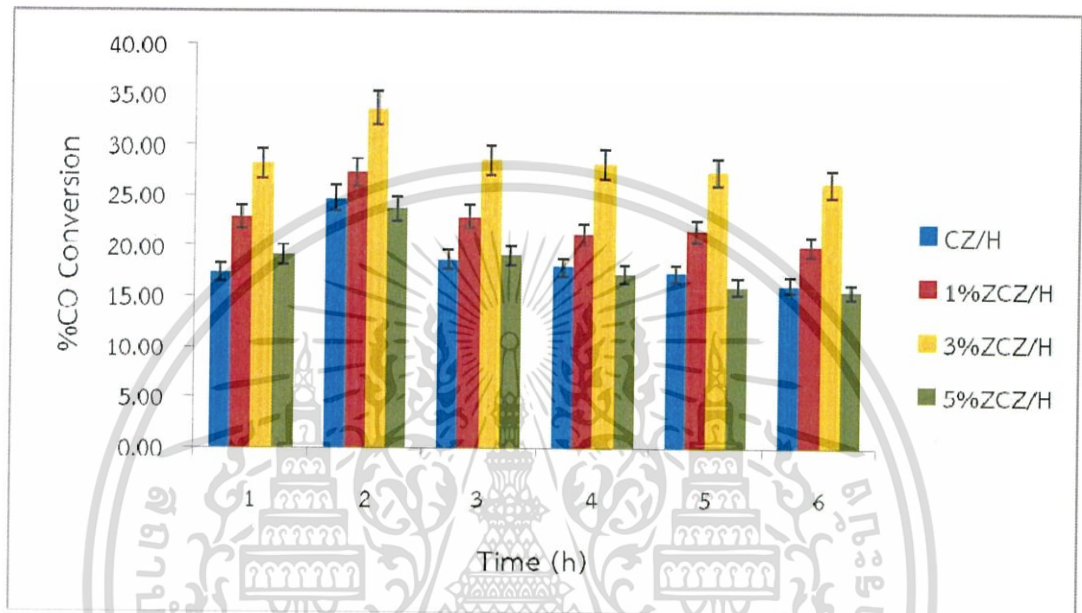
ตัวเร่งปฏิกิริยา*	ค่าการเปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)			ค่าผลผลิต DME (%)
		DME	CH ₃ OH	By Products	
CZ/H	18.70	96.01	0.66	3.33	17.99
1%ZCZ/H	22.65	95.45	2.53	2.02	21.65
3%ZCZ/H	28.73	95.79	1.05	3.16	27.55
5%ZCZ/H	18.47	92.34	5.58	2.08	17.08

*สภาวะในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊ส (CO/H₂/Ar = 48/48/4) 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม CuZnO/HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H และ 5%ZCZ/H ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยมีอัตราส่วนระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 (CO/H₂/Ar = 48/48/4) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ที่อัตราส่วน CuZnO/HZSM-5 2:1 โดยน้ำหนัก แสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H มีค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เท่ากับ 28.73 จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H มีขนาดเล็กที่สุด ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมาก การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์มาก การเข้าทำปฏิกิริยาจึงทำได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ และนอกจากนี้สภาวะในการทำปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิสูงจึงทำให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูง และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ/H มีค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุด เท่ากับ 18.47 จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ/H มีขนาดใหญ่ที่สุด ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวน้อยกระจายตัวของอนุภาค

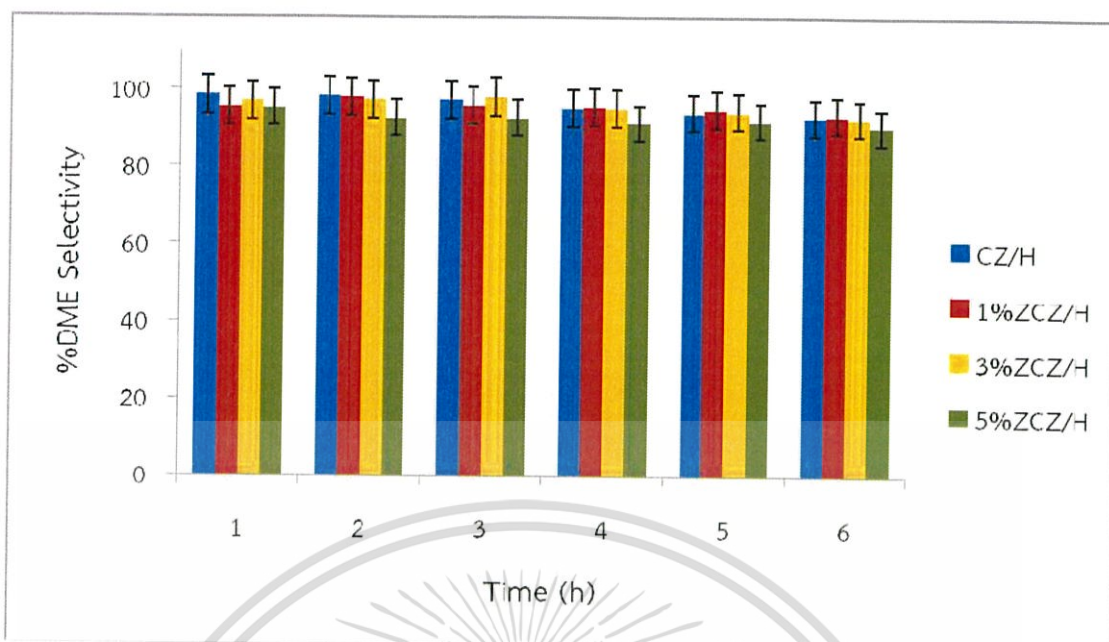
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์ลดลง การเข้าทำปฏิกิริยาจึงทำได้ไม่ดีเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ และจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค H_2 -TPR แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิการรีดิวซ์สูง ส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Renfeng [42] และค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H, และ 5%ZCZ/H เท่ากับ 96.01, 95.45, 95.79 และ 92.34 ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-HZSM-5 (CZ/H), 1%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5 (1%ZCZ/H), 3%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5 (3%ZCZ/H) และ 5%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5 (5%ZCZ/H)

รูปที่ 4.10 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H และ 5%ZCZ/H พบว่า ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาและเข้าสู่สมดุล เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง สังเกตเห็นว่าหลังจากชั่วโมงที่ 2 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากอัตราการเกิดเมทานอลต่ำกว่าอัตรา การเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (Dehydration reaction) เป็นผลมาจากไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาไม่ดำเนินไปข้างหน้า ดังนั้นค่าร้อยละของการเปลี่ยนจึงลดลงตามเวลา เมื่อเวลามากขึ้น ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง แต่เวลา 6 ชั่วโมง ปริมาณเมทานอลมีมากเกินไปจึงทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ ดังนั้นค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จึงค่อนข้างคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของคุณปวีณ์สุดา เนตรวงศ์ [43]



รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-HZSM-5 (CZ/H), 1% ZrO_2 -CuZnO/HZSM-5 (1%ZCZ/H), 3% ZrO_2 -CuZnO/HZSM-5 (3%ZCZ/H), และ 5% ZrO_2 -CuZnO/HZSM-5 (5%ZCZ/H)

รูปที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H และ 5%ZCZ/H พบว่า ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มลดลง ซึ่งจะสังเกตเห็นว่าชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะมีการเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 40 บาร์ ในระหว่างที่เพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แก๊สสังเคราะห์ จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่สะสมอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ [42] แต่หลังจากชั่วโมงที่ 2 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เคลื่อนที่ ทำให้ระบบมีการสะสมความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อเวลาผ่านไปผลึกของคอปเปอร์จะหลอมรวมตัวกัน ทำให้มีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิว active น้อยลง [43]

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในโครงการพิเศษนี้ได้นำเสนอเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ในอัตราส่วน 1%, 3% และ 5% โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ ไดมethylเอเทอร์จาก แก๊สสังเคราะห์ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Scanning electron microscopy: SEM), การหาปริมาณองค์ประกอบของธาตุ (Energy dispersive Spectrometry: EDS), การหาขนาดผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) การวิเคราะห์โปรแกรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR) และการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์ ได้ผลการวิจัยเป็นดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และเซอร์โคเนียม (IV) ไนเตรตไฮเดรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ตกตะกอนกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) พบว่าเกิดตะกอนสีฟ้าของคอปเปอร์ หลังจากนั้นก็นำไปเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนตให้เป็นสารประกอบออกไซด์ จะได้ตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะ เป็นสีดำ

เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ เป็น 5.5116 กรัม, 5.9347 กรัม, 5.9831 กรัม และ 5.8647 กรัม ตามลำดับ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปผสมกับไฮโดรเจน ซีโอลเอ็มไฟว์ (H-ZSM5) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ใช้วิธีการผสมทางกายภาพ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์

5.2 สรุปผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์

1) จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์องค์ประกอบของสาร พบว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ มีปริมาณของเซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ เป็น 0.40%, 3.43% และ 6.04% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีความใกล้เคียงกับปริมาณทางทฤษฎี จึงสามารถใช้ปริมาณนี้แทนในการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ได้ ผลจากการพิสูจน์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์จะส่งผล

ให้ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ลดลง เนื่องจากอนุภาคของเซอร์โคเนียม
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดที่นำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(IV) ออกไซด์เข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ และทำให้เพิ่มการกระจายตัวของเซอโรโคเนียม (IV) ออกไซด์ที่เข้าไปผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์

2) เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า เมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ด้วยเซอโรโคเนียม (IV) ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ แต่เซอโรโคเนียม(IV)ออกไซด์ไม่แสดงตำแหน่งในการตรวจสอบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากมีปริมาณที่น้อยมากจึงไม่ปรากฏตำแหน่ง และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ มีค่าเท่ากับ 21.4, 18.2, 9.8 และ 24.2 นาโนเมตร ตามลำดับ การเติมเซอโรโคเนียม (IV) ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ขนาดของผลึกเล็กลง โดยที่ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ มีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากเซอโรโคเนียมเข้าไปทำให้คอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%ZCZ เมื่อปริมาณเซอโรโคเนียม (IV) ออกไซด์ที่มากเกินไป ทำให้เซอโรโคเนียม (IV) ออกไซด์จับตัวกันและเข้าไปทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง ผลึกจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น

3) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ, 1%ZCZ, 3%ZCZ, และ 5%ZCZ มีค่าอุณหภูมิในการรีดักชันเท่ากับ 209, 216, 219 และ 229 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อุณหภูมิที่สูงขึ้นเนื่องจากเกิดอันตรกิริยา (interaction) การรวมตัวกันหรือมีการสะสมบนพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์

4) จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยปริมาณเซอโรโคเนียม(IV)ออกไซด์ที่เหมาะสม ทำให้การสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ได้ดียิ่งขึ้น แสดงให้เห็นได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลผลิตของโดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่ง CZ/H, 1%ZCZ/H, 3%ZCZ/H และ 5%ZCZ/H มีค่าร้อยละผลผลิตเท่ากับ 18.70, 22.67, 28.70 และ 18.47 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H มีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เนื่องจากการปรับปรุงด้วยเซอโรโคเนียม(IV)ออกไซด์ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้ขนาดผลึกเล็กลง พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%ZCZ/H ทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

5.3 ข้อเสนอแนะ

ในโครงการพิเศษต่อไปควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO) ที่ทำการปรับปรุงด้วยโลหะตัวอื่น ๆ เพื่อศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการเอ็บซุ่มแบบเปียก (Impregnation) เนื่องจากใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน ขั้นตอนในการสังเคราะห์มีหลายขั้นตอน และความเข้มข้นของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพื่อให้เกิดการตกตะกอนที่สมบูรณ์ และเปลี่ยน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดหรือใช้อัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินา ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เนื่องจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ahmad Reza Keshavarz, MehranRezaei, FereydoonYaripour. “Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis”. *Powder technology*, vol 199, 2010. pp. 176-179.
- [2] Yingying Zhu, Shurong Wang, XiaolanGe, Qian Liu, ZhongyangLuo, Kefa Cen. “Experimental study of improved two step synthesis for DME production”. *Fuel Processing Technology*, vol 91, 2010. pp. 424-429.
- [3] Jung-Han Yoo, Hoo-Gon Choj, Chan-Hwa Chung, Sung Min Cho. “Fuel cells using dimethyl ether”. *Journal of Power Sources*, vol 163, 2006. pp. 103–106.
- [4] MingtingXu, Jack H. Lunsford, D. Wayne Goodman, Alak Bhattacharyya. “Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts”. *Applied Catalysis A : General*, vol 149, 1997. pp. 289-301.
- [5] Solange R. Blaszowski and Rutger A. van Santen. “The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons”. *J. Am. Chem. Soc*, vol 118, 1996. pp. 5152-5153.
- [6] Niken Taufiqurrahmi, Abdul Rahman Mohamed, Subhash Bhatia. “Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil”. *Chemical Engineering Journal*, vol 163, 2010. pp. 413–421.
- [7] เซอร์โคเนียม. ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ มหาวิทยาลัยรังสิต. [Online]. Available: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [8] คณิต วัฒนวิเชียร. ห้องปฏิบัติการวิจัยเครื่องยนต์สันดาปภายในภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [9] Ohno Y., Komoto M., and Adachi Y. “New-Alternative Fuel Technology for Clean Environment and Sustainable Development”. *International Development Engineering Society*, Japan, 1998.
- [10] สุกัญญา การวิไลโรจนกุล และสุนทร จันท์ราษฎร์. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล”. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2551.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Masayuki otake. "Production technologies for DME, Industrial and pre-industrial processes". *DIA Research MartechInc*, 2005.
- [12] Yaripour F., Vaghaei F., Schmidt I. and Perregaard J. "Catalytic dehydration of methanol To dimethyl ether (DME) over solid catalysts". *Catalysis communications*, vol 6, 2005. pp. 147-152.
- [13] ชนิกันต์ วงศ์นาง และรณชัย เนตรหาญ. "ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล เพื่อได้ ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต". สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2549.
- [14] M.R Sun Kou, S Mendioroz, P Salerno, V Muñoz. "Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion". *Applied Catalysis A: General*, vol 240, 2003. pp. 273-285.
- [15] AndrejaMus̃ic, Jurka Batista, JanezLevec. "Gas-phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO₂ based catalysts, zeolites, and phosphates". *Applied Catalysis A: General*, vol 165, 1997. pp. 115-131.
- [16] Z. Azizi, M. Rezaeimaneh, T. Tohidian, M. Rahimpour, Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chem. Eng. Process.* 82 (2014) 150-172.
- [17] Sameh M. K. Aboul-Fotouh . "Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified γ -alumina catalysts". *Journal of Fuel Chemistry and Technology.* vol 42. 2014. pp.350-356.
- [18] [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_dioxide
- [19] Cheng Yang, Zhongyi Ma, Ning Zhao, Wei Wei, Tiandou Hu, Yuhan Sun. "Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst". *Journal of Catalysis Today.* vol 115. 2006. pp.222-227.
- [20] ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. สมบัติและโครงสร้างของซีโอไลต์. [Online]. Available: <http://chem.flas.kps.ac.th/01403443/01403443-REPORT-STRUCTURE-ZEOLITE.pdf>
- [21] C. Perego, P. Villa. "Catalyst preparation methods". *Journal of Catalyst Today*, vol 34. 1997. Pp. 281-305.
- [22] เฉลิมชัย ชัยเจริญเมือง. "การพัฒนาระบบสเปรย์ไพโรลิซิสสำหรับการสังเคราะห์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน". มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. หน้า 25-39.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [23] พลังงานความคิด. พลังงานทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมัน. [Online]. Available: [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).
- [24] นานาเทคโนโลยี. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ออนไลน์มหาวิทยาลัยมหิดล.[Online].Available:<http://www.il.mahidol.ac.th/emedial/nano/Page/Unit4-5.html>.
- [25] ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์. เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งและจุลวิเคราะห์. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ[Online].Available : <https://www.mtec.or.th/mcu/phcl/index.php/th/2014-09-04-06-23-37/14-uncategorised/41-sem-th>
- [26] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม. การวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์. คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. [Online]. Available: <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction>
- [27] อาทิตย์ อัสวสี. “การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอนุกรม”. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2557.
- [28] V.V. Ordonsky, M. Cai, V. Sushkevich, S. Moldovan, O. Ersen, C. Lancelot, V. Valtchev, A.Y. Khodakov “The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas”. *Applied Catalysis A: General*, vol 486. 2014. pp. 266–275.
- [29] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, A. Mezzapica, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri “Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation”. *Catalysis Today*, vol 228. 2014. pp. 51–57.
- [30] G.Bonura, M.Cordaro, L.Spadaro, C.Cannilla, F.Arene, F.Frusteri. “Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation ”. *Appline Catalyst B: Environmental*, vol 140-141. 2013. pp. 16-24.
- [31] Xu Q.L., Li T.C., Yan Y.J. “Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether”. *J. Fuel Chem. Tech.*, vol 36. 2008. pp. 176-180.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [32] B.J.Liaw, Y.Z.Chen. "Liquid-phase synthesis of methanol from CO₂/H₂ over ultrafine CuB catalysts". *Applied Catalysis A: General*, vol 206. 2001. pp. 245-256.
- [33] Akula Venugopal, Jelliarko Palgunadi, jungkwang Deog, Oh-Shim Joe, Chae-Ho Siin. "Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga,La,Y,Zr) and γ -Al₂O₃:The role of modifier". *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol 302. 2009. pp. 20-27.
- [34] K. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati. "Dehydration of methanol to Dimethyl ether Employing modified H-ZSM-5 catalysts". *Iranian J. Chem. Eng.*, vol 6. 2009. pp. 3-11.
- [35] Jong Wook Bae, Suk-Hwan Kang, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun. "Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content". *Applied Catalysis B: Environmental*. vol 90. 2009. pp.426-435
- [36] Ji Woo Jung, Yeong Jun Lee, Soong Ho Um, Pil J. Yoo. "Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas". *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 126. 2012. pp. 1-8.
- [37] G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripor. "Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas". *Journal of Catalysis Communications*. vol 8. 2007. pp. 598-606.
- [38] Wensheng, N., Hangyan, S., and Huazhang, L. "Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis A: General*. 211 (2001): 153-157
- [39] Yanqiao Zhao, JixiangChen, Jiyan Zhang. "Effects of ZrO₂ on the Performance of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation". *Journal of Natural Gas Chemistry*. 16 (2007) 389-392
- [40] Faen Song, Yisheng Tan, Hongjuan Xie, Qingde Zhang, Yizhuo Han. "Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂(x)/ γ -Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effect of Zr-loading". *Fuel Processing Technology*. 126 (2014) 88-94

- [41] Johan, A., Magali, B., Ignacio, M, C., and José, L, G, Fierro. “Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part I. catalyst preparation and characterization”. *Applied Catalysis A: General*. 253 (2003): 201-211
- [42] ปวีณส์สุดา เนตรวงศ์. “ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์”. สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2555.
- [43] Renfeng, N., Hong, L., Saiyong, P., Lina, W., Jinhua, F., and Zhaoyin, H. “core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether”. *Fuel* 96 (2012): 419-425



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

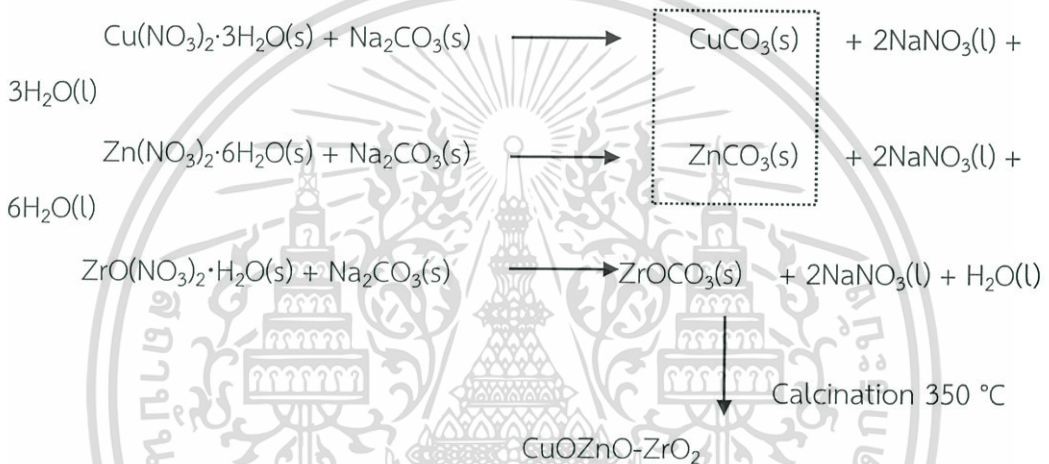
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO: CZ) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO₂-CuO/ZnO:ZCZ)

สมการเคมี



การคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	241.60 g/mol.
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	297.48 g/mol.
มวลโมเลกุลของโซเดียมคาร์บอเนต (Na ₂ CO ₃)	105.99 g/mol.
มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนียม (IV) ไนเตรตไฮเดรต (ZrO(NO ₃) ₂ ·H ₂ O)	249.25 g/mol.
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO)	160.94 g/mol.
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	79.55 g/mol.
มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	81.41 g/mol.
มวลโมเลกุลของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (ZrO ₂)	123.22 g/mol.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO) 6 กรัม

การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{CuO} & 79.55 \text{ g.} \quad \text{จาก } 241.60 \text{ g.} \\ \text{CuO} & 3.00 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{3.00 \times 241.60}{79.55} = 9.1113 \text{ g.} \end{array}$$

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

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

การคำนวณน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่ต้องชั่ง

จากสมการเคมี จะได้ว่า



$$\text{Mol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{9.1113}{241.60} = 0.0377 \text{ mol.}$$

$$\text{Mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{10.9623}{297.48} = 0.0368 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Na}_2\text{CO}_3 &= \text{Mol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.0377 \text{ g.} + 0.0368 \text{ g.} \\ &= 0.0745 \text{ g.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{CO}_3 & 1 \text{ mol.} \quad \text{จาก } 105.99 \text{ g.} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & 0.0745 \text{ mol.} \quad \text{จะได้ } \frac{0.0745 \times 105.99}{1} = 7.8963 \text{ g.} \end{array}$$

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 5% ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ (5%ZrO₂-CuO/ZnO) 6 กรัม

การคำนวณน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ที่ต้องชั่ง

$$\begin{array}{ll} \text{CuO} & 79.55 \text{ g.} \quad \text{จาก } 241.60 \text{ g.} \\ \text{CuO} & 2.85 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{2.85 \times 241.60}{79.55} = 8.6557 \text{ g.} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{ll} \text{ZnO} & 81.41 \text{ g.} \quad \text{จาก } 297.48 \text{ g.} \\ \text{ZnO} & 2.85 \text{ g.} \quad \text{จะได้ } \frac{2.85 \times 297.48}{81.41} = 10.4142 \text{ g.} \end{array}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในมหาวิทยาลัยเท่านั้น ไม่ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณน้ำหนักเซอร์โคเนียม(IV)ไนเตรตไฮเดรต($ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$)ที่ต้องชั่ง

ZrO_2 123.22 g.

จาก 249.25 g.

ZrO_2 0.30 g.

จะได้ $\frac{2.85 \times .25}{123.22} = 0.6068$ g.

การคำนวณน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่ต้องชั่ง

$MolCu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O = \frac{8.6557}{241.60} = 0.0358$ mol.

$MolZn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = \frac{10.4142}{297.48} = 0.0350$ mol.

$MolZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O = \frac{0.6068}{249.25} = 0.0024$ mol.

$Mol Na_2CO_3 = Mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + Mol Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + MolZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$
 $= 0.0358$ mol. + 0.0350 mol.+ 0.0024 mol.
 $= 0.0732$ mol.

Na_2CO_3 1 mol. จาก 105.99 g.

Na_2CO_3 0.0745 mol. จะได้ $\frac{0.0732 \times 105.99}{1} = 7.7585$ g.

ตารางที่ ก.1 แสดงการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

% ZrO_2 (กรัม)	$ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (กรัม)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (กรัม)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (กรัม)	Na_2CO_3 (กรัม)
0	0	9.1113	10.9623	7.8963
1	0.1214	9.0201	10.8527	7.8751
3	0.3641	8.8379	10.6334	7.8221
5	0.6068	8.6557	10.4142	7.7585

2. การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี

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

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคือเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)

สัดส่วนโมล		มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น		มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์	
Cu	Zn	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	CuO	ZnO
1	1	241.60	297.48	79.55	81.41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับทำวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)

สัดส่วนโมล		น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)		น้ำหนักรวมทางทฤษฎีรวม (กรัม)
Cu	Zn	CuO	ZnO	
1	1	3.00	3.00	6.00

ตารางที่ ก.4 ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO₂-CuO/ZnO)

มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น			มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	ZrO(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	ZrO ₂ -CuOZnO
241.60	297.48	249.25	160.95

ตารางที่ ก.5 ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO₂-CuO/ZnO)

% ZrO ₂ -CuOZnO	น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)			น้ำหนักรวมทางทฤษฎีรวม (กรัม)
	CuO	ZnO	ZrO ₂	
1	2.97	2.97	0.06	6.00
3	2.91	2.91	0.18	6.00
5	2.85	2.85	0.30	6.00

3. การคำนวณร้อยละผลผลิต (%Yield)

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

ตารางที่ ก.6 ผลการคำนวณร้อยละผลผลิตคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม(IV) ออกไซด์ (ZrO₂-CuO/ZnO)

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต (%)
	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
CuOZnO	6.8876	5.5116	6.0000	91.86
1% ZrO ₂ -CuOZnO	7.0319	5.9347	6.0000	98.91
3% ZrO ₂ -CuOZnO	6.9969	5.9831	6.0000	99.72
5% ZrO ₂ -CuOZnO	7.7373	5.8647	6.0000	97.74

ภาคผนวก ข

ข้อมูลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

สภาวะของการทำปฏิกิริยา

สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์คาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนต่ออาร์กอน (CO/H₂/Ar) คือ 48/48/4

อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 20 มิลลิลิตรต่อนาที

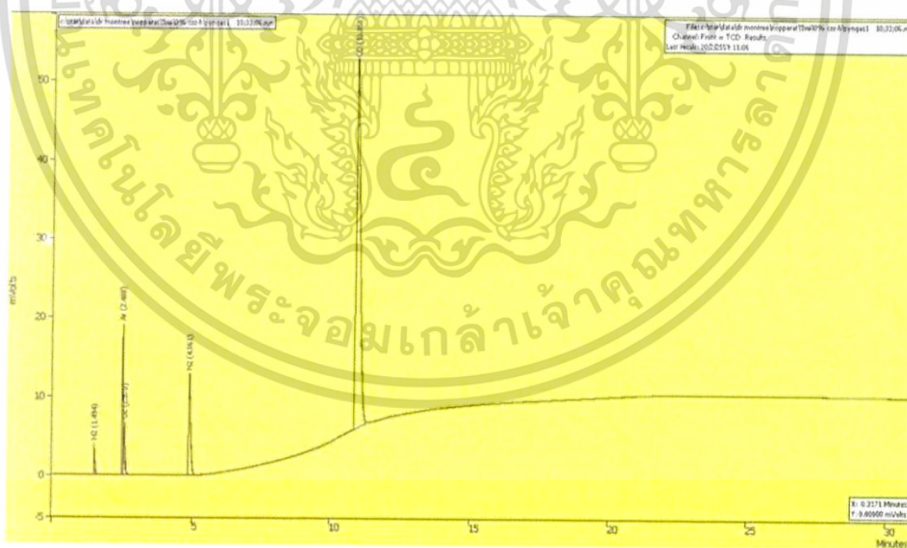
อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ปริมาณ 0.25 กรัม เป็น 2:1 โดยน้ำหนัก

อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ต่อ Quartz sand 0.25 กรัม

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 250 องศาเซลเซียส

ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ 4 เมกะปาสกาล

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Thermal conductivity detector (TCD) และ Flame ionized detector (FID)



รูปที่ ข.1 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด (Thermal conductivity detector: TCD)

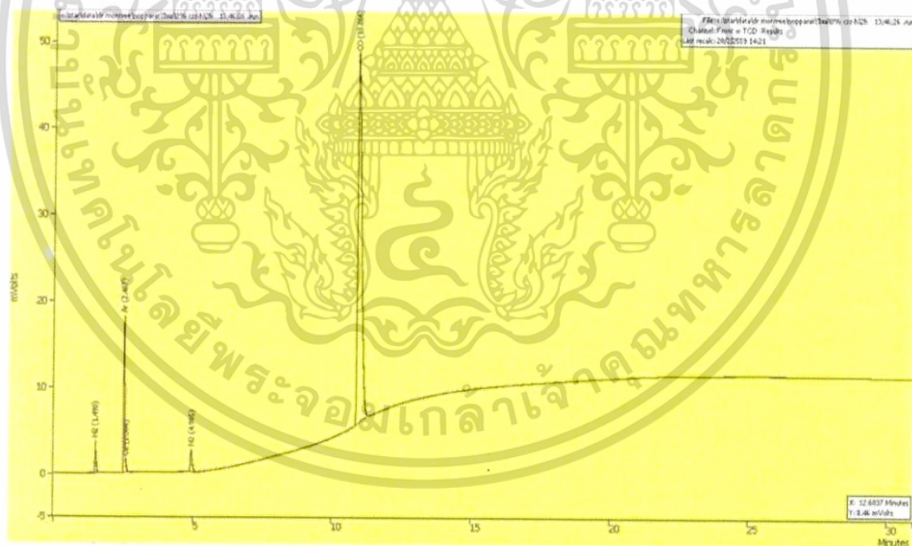
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 แสดงรายละเอียดของ รูปที่ ข.1

Peak name	Result	Ret. time	Area
H ₂	1.6090	1.494	9459
Ar	6.6924	2.488	39343
O ₂	2.8515	2.570	16763
N ₂	10.8119	4.861	63560
CO	78.0352	10.851	458747

ตารางที่ ข.2 แสดงอัตราส่วนของแก๊สตั้งต้น (แก๊สสังเคราะห์)

ครั้งที่	Ar	CO	CO/Ar
1	39250	452505	11.53
2	39928	482022	12.07
3	40339	487550	12.09
AVG	39839.0	474025.7	11.90



รูปที่ ข.2 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ในช่วงเวลาที่ 2

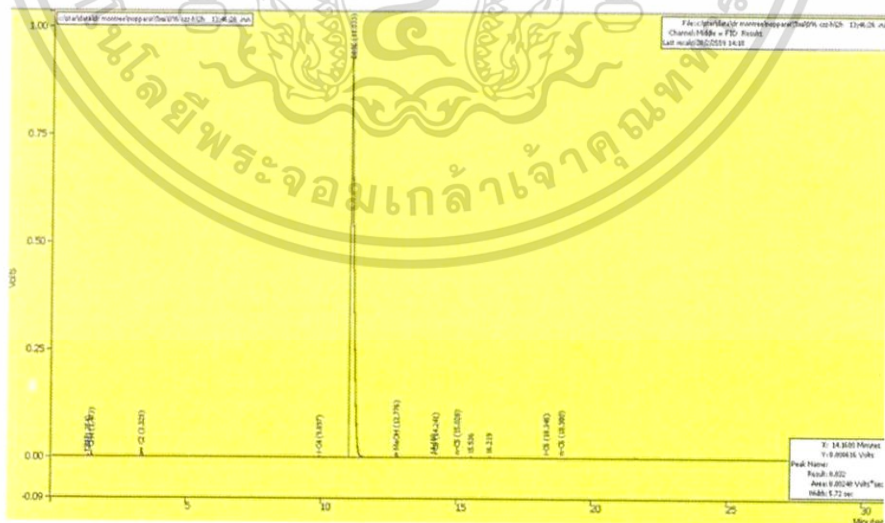
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.3 แสดงรายละเอียดของรูปที่ ข.2

Peak name	Result	Ret. time	Area
H ₂	1.7511	1.490	8322
Ar	9.8680	2.487	46897
O ₂	0.1740	2.568	827
N ₂	2.6179	4.905	12441
CO	85.5890	10.866	406753

ตารางที่ ข.4 แก๊สผลิตภัณฑ์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง

ชั่วโมง	แก๊สผลิตภัณฑ์			สัดส่วนแก๊ส
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar
1	42314	402837	1657.8	9.52
2	46897	406753	1499	8.67
3	43017	403314	1523	9.38
4	44785	423751	1603.2	9.46
5	41958	399793	1871	9.53
6	40642	392686	2080.7	9.66

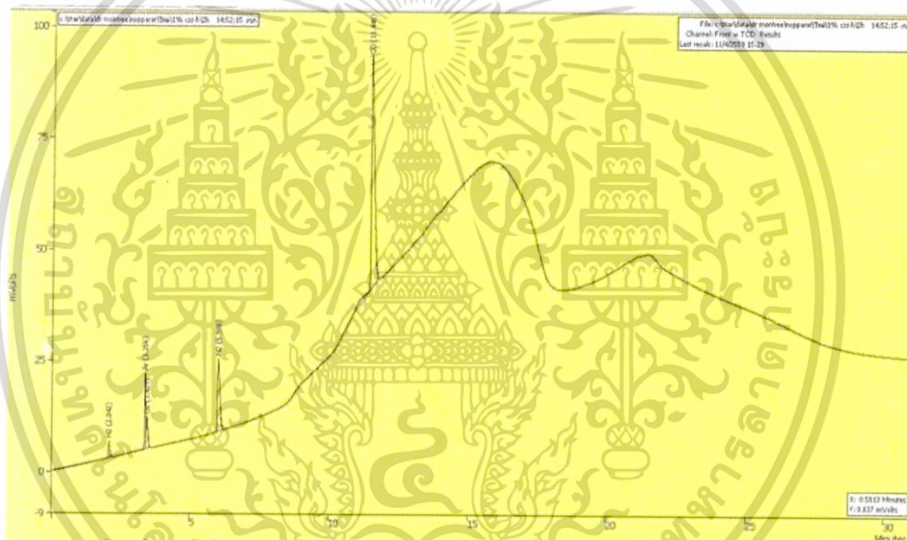


รูปที่ ข.3 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Flame ionized detector (FID) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.5 แสดงร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ทั้ง 6 ชั่วโมง

ชั่วโมง	%Conversion	%Selectivity
1	17.40	98.58
2	24.75	98.31
3	18.65	97.34
4	17.90	95.17
5	17.33	93.88
6	16.17	92.79
Avg.	18.70	96.01



รูปที่ ข.4 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ (1%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2

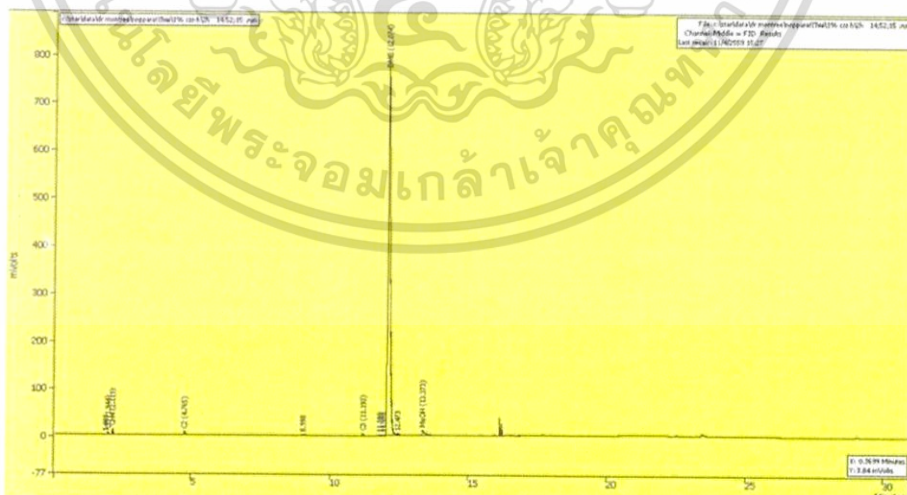
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.6 แสดงรายละเอียดของ รูปที่ ข.4

Peak name	Result	Ret. time	Area
H ₂	0.4039	2.042	2348
Ar	7.4357	3.356	43222
O ₂	4.3963	3.439	25555
N ₂	15.3761	5.988	89379
CO	72.3880	11.440	420780

ตารางที่ ข.7 แก๊สผลิตภัณฑ์ Thermal conductivity detector (TCD) จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง

ชั่วโมง	แก๊สผลิตภัณฑ์			สัดส่วนแก๊ส
	Ar	CO	CO ₂	
1	40339	370219	1657.8	9.18
2	40339	348780	1499	8.65
3	40339	369764	1523	9.17
4	39928	374469	1603.2	9.38
5	39750	370625	1871	9.32
6	39750	378336	2080.7	9.52

รูปที่ ข.5 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Flame ionized detector (FID) ของสารผลิตภัณฑ์ (ไดเมทิลอีเทอร์) ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจน ซีโอลเอ็มไพร์ (1%ZrO₂-CuZnO/HZSM-5) ในชั่วโมงที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับอาจารย์ผู้สอนเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.8 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงด้วย 1% เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์บนไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไพร์ ทั้ง 6 ชั่วโมง

ชั่วโมง	%CO Conversion	%DME Selectivity
1	22.85	95.46
2	27.32	98.00
3	22.94	95.70
4	21.16	95.49
5	21.62	94.78
6	19.99	93.25
Avg.	22.65	95.45



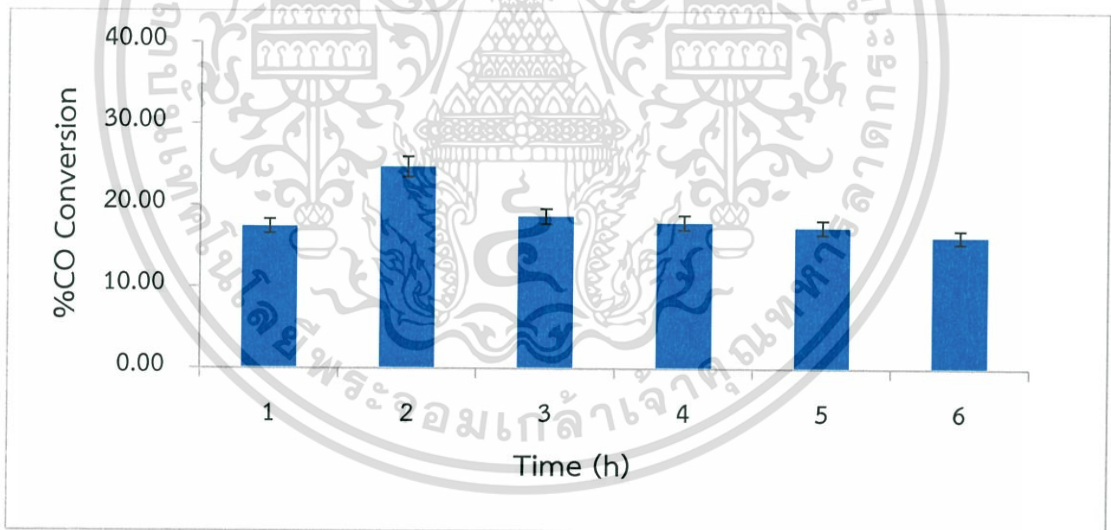
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ ค.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโคบอลต์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

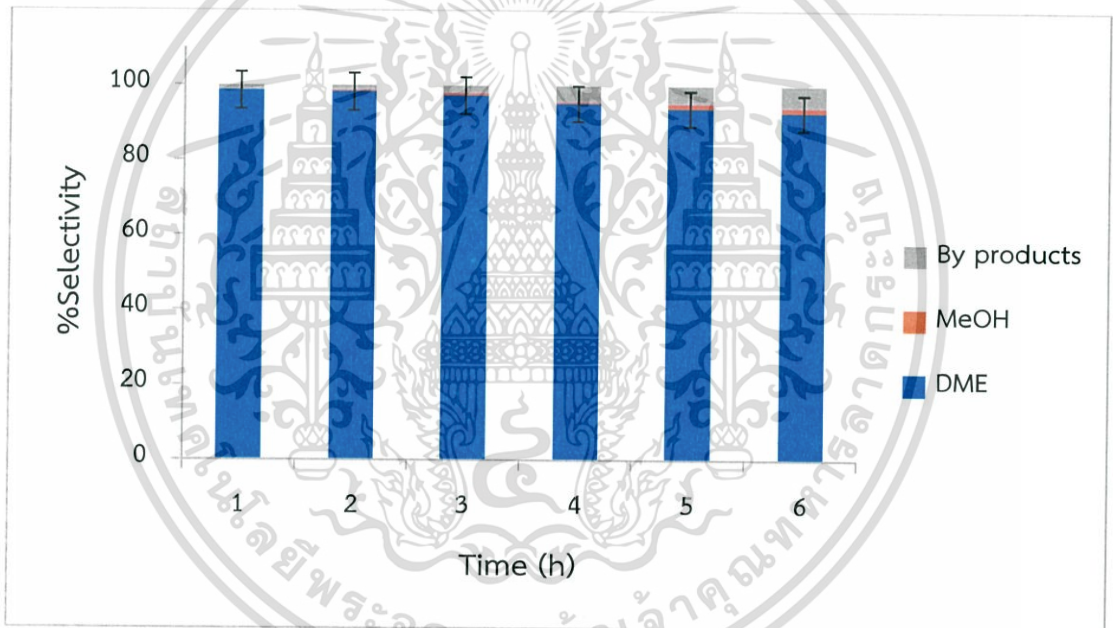
Time (h)	%CO Conversion
1	17.40
2	24.75
3	18.65
4	17.90
5	17.33
6	16.17



รูปที่ ค.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโคบอลต์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ ค.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	98.58	0.08	1.34
2	98.31	0.30	1.39
3	97.34	0.58	2.08
4	95.17	0.42	4.41
5	93.88	1.24	4.88
6	92.79	1.32	5.89

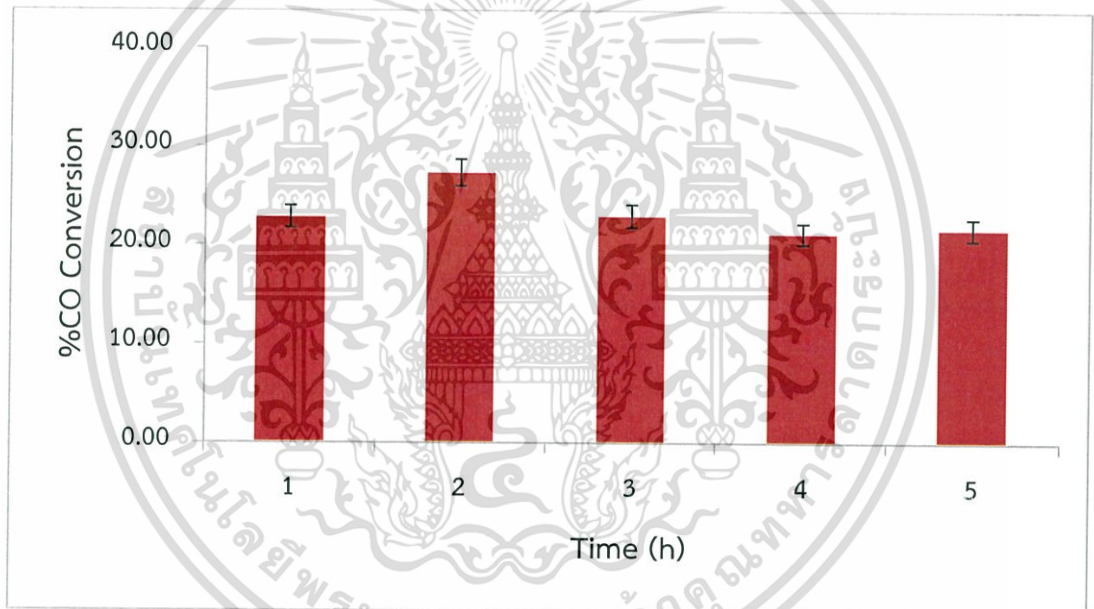


รูปที่ ค.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	22.85
2	27.32
3	22.94
4	21.16
5	21.62
6	19.99

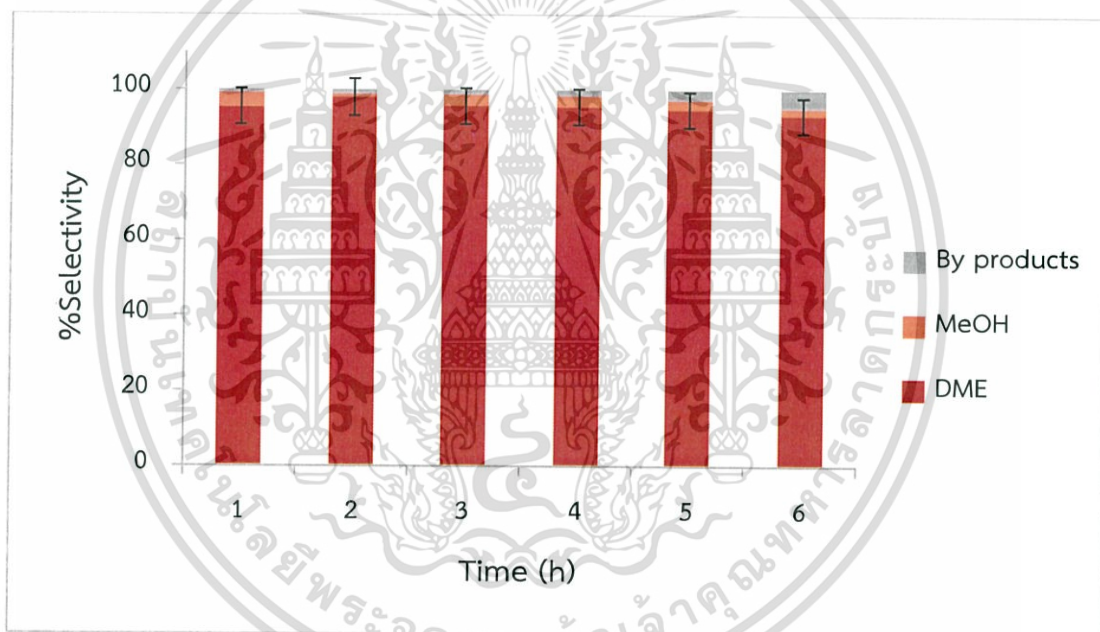


รูปที่ ค.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.4 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	95.46	3.77	0.77
2	98.00	0.85	1.15
3	95.70	3.10	1.20
4	95.49	3.01	1.50
5	94.78	2.52	2.70
6	93.25	1.93	4.82

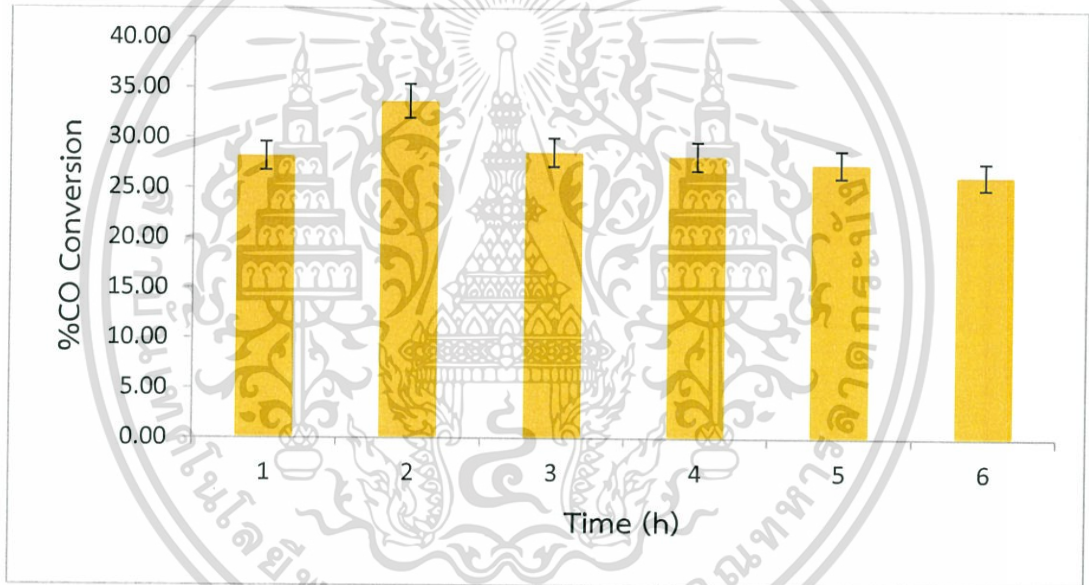


รูปที่ ค.4 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 1%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	28.18
2	33.67
3	28.58
4	28.21
5	27.45
6	26.30



รูปที่ ค.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

ตารางที่ ค.6 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	97.05	1.38	1.57
2	97.32	1.16	1.52
3	98.18	0.23	1.59
4	95.23	1.21	3.56
5	94.24	1.10	4.66
6	93.06	1.26	6.18

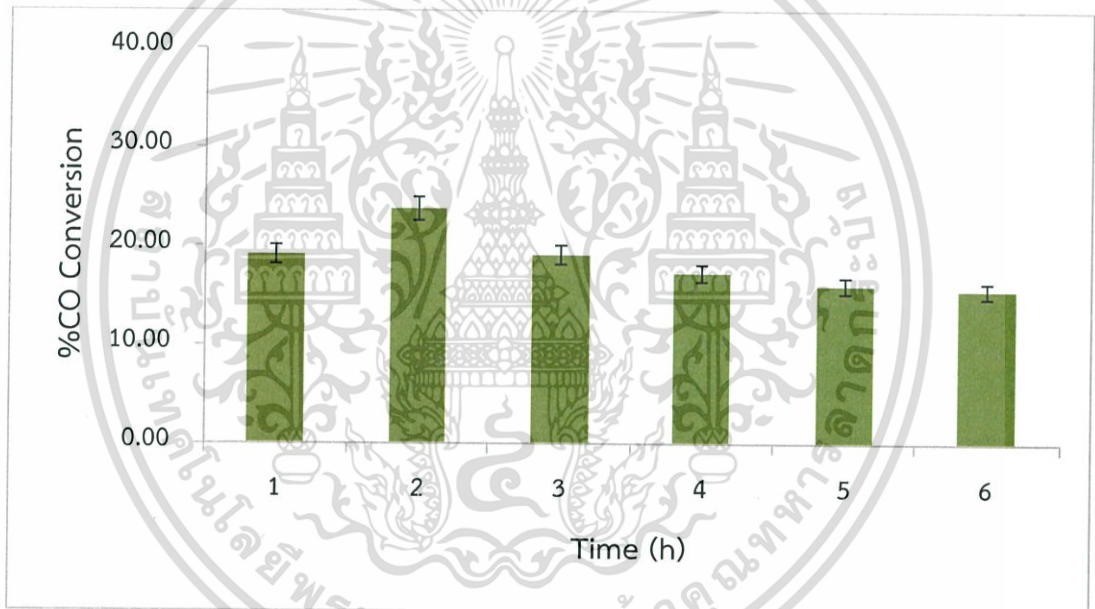


รูปที่ ค.6 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 3%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5%ของเซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%CO Conversion
1	19.14
2	23.76
3	19.10
4	17.27
5	16.02
6	15.54

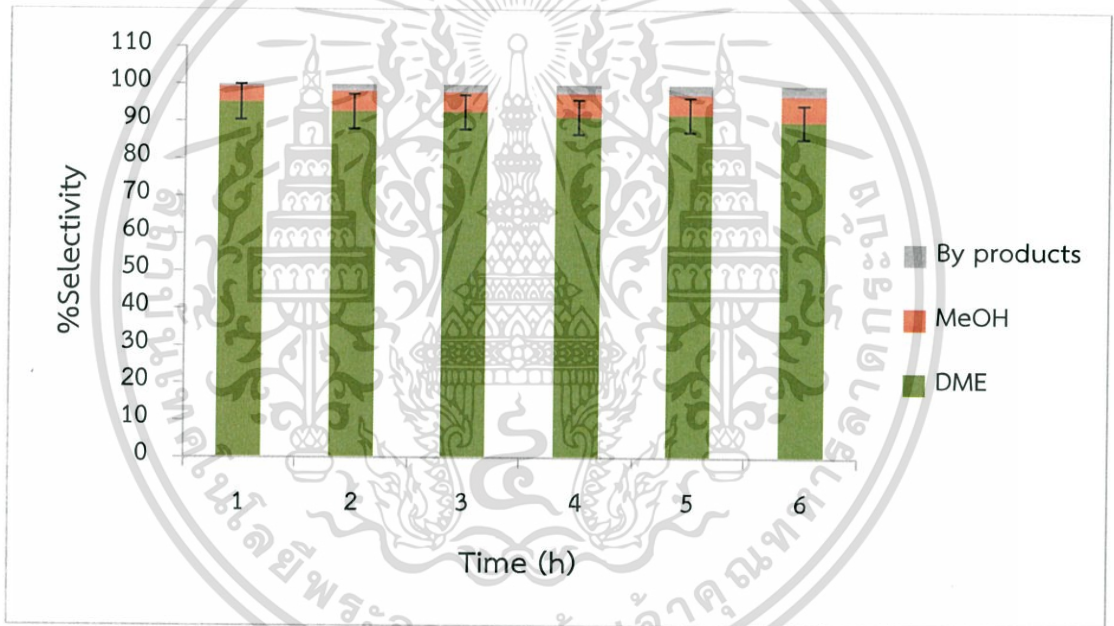


รูปที่ ค.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.8 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	%Selectivity		
	DME	MeOH	By products
1	95.25	4.10	0.65
2	92.71	5.42	1.87
3	92.62	5.27	2.11
4	91.28	6.32	2.40
5	91.98	5.40	2.62
6	90.17	6.97	2.86



รูปที่ ค.8 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย 5%เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์

1. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1

■ ชั่วโมงที่ 1

ข้อมูล:

ขาเข้า	$P = 0.99 \text{ atm}$	ขาออก	$P = 0.99 \text{ atm}$
	$V_{in} = 20.88 \text{ mL/min}$		$V_{out} = 20.88 \text{ mL/min}$
	$R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$		$R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$
	$T = 303 \text{ K}$		$T = 303 \text{ K}$

จากความสัมพันธ์ : $PV = nRT$, $n = \frac{PV}{RT}$

การคำนวณ:

ขาเข้า

$$n_{\text{syngas}} = \frac{0.99 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} = 0.00079633 \text{ mol/min}$$

$$\begin{aligned} n_{in} &= \text{Syngas's standard peak area} \times n_{\text{syngas}} \\ &= 11.53 \times 0.00079633 \text{ mol/min} \\ &= 0.009177874 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

ขาออก

$$n_{\text{syngas}} = \frac{0.99 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} = 0.00079633 \text{ mol/min}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{out}} &= \text{Syngas's standard peak area of each hours} \times n_{\text{syngas}} \\ &= 19.52 \times 0.00079633 \text{ mol/min} \\ &= 0.00758177 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

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

$$= \frac{0.009177874 - 0.00758177}{0.009177874} \times 100$$

$$\% \text{CO Conversion} = 17.40\%$$

ตารางที่ ง.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	Syngas's peak area	n_{out}	% CO Conversion
1	9.52	0.00758117	17.40
2	8.67	0.00690680	24.75
3	9.38	0.00746611	18.65
4	9.46	0.00753476	17.90
5	9.53	0.00758772	17.33
6	9.66	0.00769416	16.17
ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง			18.70

2. การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

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

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

■ ชั่วโมงที่ 1

ข้อมูล:	ขาเข้า	P = 0.99 atm	ขาออก	P = 0.99 atm
		V _{in} = 20.88 mL/min		V _{out} = 20.88 mL/min
		R = 0.08206 L·atm/K·mol		R = 0.08206 L·atm/K·mol
		T = 303 K		T = 303 K

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

(*All product = CO₂, C₁, C₂, C₃, C_{4i}, C_{4n}, DME, MeOH, C_{5i}, C_{5n}, C_{6i}, C_{6n})

$$\begin{aligned} \text{All product} &= \frac{\text{CO}_2 + \text{C}_1 + \text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_{4i} + \text{C}_{4n} + \text{DME} + \text{MeOH} + \text{C}_{5i} + \text{C}_{5n} + \text{C}_{6i} + \text{C}_{6n}}{\text{Standard peak (STD)}} \\ &= \frac{0 + 8099 + 43339 + 0 + 9954 + 0 + 5623896 + 9534 + 1196 + 2389 + 0 + 0}{76113320} \\ &= \frac{5698407}{76113320} \\ &= 0.07486741 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} 2\text{DME} &= \left[\frac{\left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 303 \text{ K}} \right] \times \frac{5623896}{76113320}}{0.07486741} \right] \times 2 \\ &= 0.00157183 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

$$C_i = \left[\frac{\left[\frac{PV}{RT} \right] \times \frac{\text{Area peak}}{\text{Standard peak (STD)}}}{\text{All product}} \right] \times \text{number of carbons}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{MeOH} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{9534}{76113320} \right] \times 1$$

$$= 0.00000133 \text{ mol/min}$$

$$\text{CO}_2 = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 1$$

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

$$\text{C}_1 = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{8099}{76113320} \right] \times 1$$

$$= 0.00000113 \text{ mol/min}$$

$$\text{C}_2 = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{43339}{76113320} \right] \times 2$$

$$= 0.00001211 \text{ mol/min}$$

$$\text{C}_3 = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 3$$

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

$$\text{C}_{4i} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{9954}{76113320} \right] \times 4$$

$$= 0.00000556 \text{ mol/min}$$

$$\text{C}_{4n} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 4$$

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

$$\text{C}_{5i} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{1196}{76113320} \right] \times 5$$

$$= 0.00000461 \text{ mol/min}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$C_{5n} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 20.88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{2389}{76113320} \right] \times 5$$

$$= 0.00000012 \text{ mol/min}$$

$$C_{6i} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 0.02 \frac{\text{L}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 6$$

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

$$C_{6n} = \left[\frac{0.9 \text{ atm} \times 0.02 \frac{\text{L}}{\text{min}}}{0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 303 \text{ K}} \times \frac{0}{76113320} \right] \times 6$$

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

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

$$= \frac{0.00157183 \text{ mol/min}}{0.07486741 \text{ mol/min}} \times 100$$

$$\% \text{ DME Selectivity} = 98.58\%$$

ตารางที่ ง.2 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ต่อไฮโดรเจนซีเอสเอ็มไฟว์ 2:1 ทั้ง 6 ชั่วโมง

Time (h)	Area peak ($\times 10^{-6}$)										%DME Selectivity	
	C ₁	C ₂	C ₃	C _{4i}	C _{4n}	C _{5i}	C _{5n}	C _{6i}	C _{6n}	MeOH		DME
1	1.13	12.11	0.00	5.56	0.00	0.84	1.67	0.00	0.00	1.33	1571.83	95.58
2	0.00	10.14	0.00	6.13	0.00	1.25	1.52	2.55	0.53	4.76	1565.18	98.31
3	0.03	11.56	0.00	10.46	0.00	2.06	1.80	6.49	0.72	9.25	1549.65	97.34
4	0.04	19.03	0.00	23.72	0.00	12.61	2.80	11.93	0.81	6.73	1530.24	95.17
5	0.04	17.41	0.00	24.64	0.00	14.01	2.30	17.99	1.68	19.84	1502.31	93.88
6	0.04	21.07	0.00	31.20	0.00	16.60	2.72	20.78	2.07	21.17	1488.28	92.79
	ค่าเฉลี่ย 6 ชั่วโมง										96.01	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้