

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (CZA) และซีโอไลต์ชนิด
HZSM-5 เจือโครเมียม เพื่อใช้ในกระบวนการผลิต DME

PREPARATION OF OXIDE CATALYST (CZA) HZSM-5
ZEOLITE DOPED CHROMIUM FOR DME PROCESSING



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (CZA) และซีโอไลต์ชนิด
HZSM-5 เจือโครเมียม เพื่อใช้ในกระบวนการผลิต DME

PREPARATION OF OXIDE CATALYST (CZA) HZSM-5
ZEOLITE DOPED CHROMIUM FOR DME PROCESSING



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... **149309**
รับ เดือน ปี **12 011 2561**

b. 1288 2744
.....
.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ในเพียงการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PREPARATION OF OXIDE CATALYST (CZA) HZSM-5 ZEOLITE DOPED CHROMIUM FOR DME PROCESSING



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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (CZA) และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5
 เจือโครเมียม เพื่อใช้ในกระบวนการผลิต DME
 Preparation of Oxide Catalyst (CZA) HZSM-5 Zeolite
 Doped Chromium for DME Processing

ชื่อนักศึกษา นางสาวมลทิพย์ ภูเจริญ รหัสนักศึกษา 55050560
 นางสาวสุนันท์พร งามขำ รหัสนักศึกษา 55050837
 นางสาวอภิญญา วิชานนท์ รหัสนักศึกษา 55050864

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
 ภาควิชา เคมี
 ปีการศึกษา 2558
 อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สามารถ คงทวีเลิศ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
 โครงการพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต
 (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

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

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Preparation of Oxide Catalyst (CZA) HZSM-5 Zeolite Doped Chromium for DME Processing		
Student	Miss Kamontip	Poocharoen	Student ID 55050560
	Miss Sunanporn	Ngamkham	Student ID 55050837
	Miss Apinya	Wichanon	Student ID 55050864
Degree	Bachelor of Science (Industrail Chemistry)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2015		
Advisor	Dr.Samart	Kongtaweelert	

Abstract

Oxide catalysts (CZA) was prepared by Co-precipitation method between $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ and $(\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ with Na_2CO_3 . control pH = 7 and a temperature of 70 °C in a ratio of Cu:Zn:Al 6:3:1. Then it was calcined at 350 °C for 3 hours for the formation of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ or CZA. HZSM-5 catalyst was improved by doped Cr on HZSM-5 in a ratios of 0, 1, 3 and 5 %(w/w) at incipient wetness impregnation method, It was further calcined at temperature of 400 °C for 5 hours. Characterization with TGA to know appropriate degradation of temperature is 350 °C. For Analysis with technique FT-IR before calcination CZA, it revealed a peak of CO_3 , After calcination CZA, CO_3 were lost and found peak of oxide. Technique SEM-EDX of HZSM-5 catalyst and HZSM-5 doped Cr in percentage of a quantity 1, 3 and 5(%w/w) was show an average particle size of 1.7388, 2.0711, 2.4216 and 2.4948, respectively. The compound chemical of HZSM-5 catalyst doped Cr by XRF technique was displayed that HZSM-5 doped with Cr 1, 3 and 5 (%w/w) were 1.01, 2.66 and 4.79, respectively. With an acidity technique, TPD was show that HZSM-5 doped Cr in percentage of a quantity of 1, 3 and 5(%w/w) had weak acidity, it was decreased were 0.326, 0.310 and 0.281 mmol/g respectively. And then, doped Cr 5(%w/w) increased of 0.308 mmol/g. The increased strong acidity were 0.614, 0.617, 0.649 and 0.655 mmol/g, respectively.

Keywords : CZA,Chromium,Zeolite HZSM-5,DME,Catalyst

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ และการช่วยเหลือจากหลายๆฝ่าย ที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

ขอขอบคุณ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยนี้เป็นอย่างสูง ที่ได้เสียสละเวลา เพื่อเสนอแนะแนวทางในการดำเนินงานวิจัย ให้คำปรึกษาเมื่อเกิดปัญหาระหว่างการดำเนินงาน ขอขอบคุณท่าน คณะกรรมการสอบงานวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ ที่ได้กรุณาเสียสละเวลาตรวจสอบและแก้ไขข้อผิดพลาด และชี้แนะแนวทางการดำเนินงานวิจัยที่ถูกต้อง ตลอดจนปัญหาอื่นๆ ที่นักศึกษาสอบถาม ข้อเสนอแนะและแนวคิดต่างๆที่ เป็นประโยชน์ทำให้งานวิจัยฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ตลอดทั้งเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่เอื้ออำนวยสถานที่ วัสดุอุปกรณ์ และเอกสารที่เกี่ยวข้องในการ ดำเนินงานวิจัย รวมถึงช่วยประสานงานให้ความสะดวกในด้านต่างๆ

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ ภาควิชาเคมี รวมถึงผู้ที่เกี่ยวข้องในการดำเนินงานวิจัยทุกท่านที่ช่วยเหลือให้ คำปรึกษาชี้แนะและเป็นที่กำลังใจในการดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ด้วยคุณงามความดีอันใดที่ล่วงพ้นที่เกิดจากงานวิจัยฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา และทุกท่านซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ที่คอยเป็นที่กำลังใจเกื้อหนุนสนับสนุนอยู่เคียงข้างกัน เสมอมา

กมลทิพย์
สุนันท์พร
อภิญา
ภูเจริญ
งามข้า
วิชานนท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไโดเมทิลอีเทอร์.....	4
2.1.1 กระบวนการผลิตเมทานอล	4
2.2 เมทานอล (methanol)	5
2.2.1 กระบวนการผลิตเมทานอล	5
2.3 การสังเคราะห์ไโดเมทิลอีเทอร์	7
2.3.1 การสังเคราะห์ไโดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์	8
2.3.2 การสังเคราะห์ไโดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน	9
2.3.3 การสังเคราะห์ไโดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล	11
2.4 การนำไโดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์	13
2.4.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน.....	13
2.4.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง	13
2.4.3 เซลล์เชื้อเพลิง	14
2.5 ผลกระทบของไโดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม	16
2.6 ซีโอไลต์	16
2.6.1 สมบัติทั่วไป	16
2.6.2 การทำงานของซีโอไลต์	17
2.6.3 โครงสร้างของซีโอไลต์	17
2.6.4 ชนิดของซีโอไลต์	18
2.6.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
2.6.6	ขั้นการริเริ่มเกิดผลึก (Nucleation).....	20
2.6.7	ขั้นการเลี้ยงผลึก (Crystal Growth).....	20
2.6.8	ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์.....	21
2.6.9	Si/Al ratio.....	21
2.6.10	ความเป็นเบส (pH).....	22
2.6.11	Template.....	22
2.6.12	ประโยชน์ของซีโอไลต์ในชีวิตประจำวัน.....	22
2.6.13	ตัวแลกเปลี่ยนประจุ.....	22
2.6.14	ตัวดูดซับ.....	23
2.6.15	ประโยชน์อื่นๆ.....	23
2.7	โครเมียม.....	24
2.7.1	ลักษณะเฉพาะ.....	24
2.7.2	ประโยชน์ของโครเมียม.....	25
2.7.3	การปนเปื้อนสิ่งแวดล้อมและความเป็นพิษ.....	26
2.8	การเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.8.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	27
2.8.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	27
2.8.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์.....	27
2.9	การพิสูจน์เอกลักษณ์.....	28
2.9.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA).....	28
2.9.2	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR).....	28
2.9.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	29
2.9.4	การวิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอกซ์ (XRF).....	29
2.9.5	โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (TPD).....	30
2.10	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	35
3.1	สารเคมี.....	35
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์.....	35
3.2.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียม (CZA).....	35
3.2.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด (HZSM-5).....	36
3.2.3	เครื่องมือในการวิเคราะห์สาร.....	36
3.3	วิธีการทดลอง.....	36
3.3.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CZA).....	37
3.3.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด (HZSM-5).....	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.3 การทดสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....	38
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	39
4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียม (CZA)	39
4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	39
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยการดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วงอินฟราเรดด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	40
4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด (HZSM-5)	42
4.2.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 ที่เจือโครเมียม ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)	42
4.2.2 ผลการตรวจสอบปริมาณสารของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 ที่เจือโครเมียม ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM-EDX)	47
4.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือ โครเมียม ด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)	48
4.2.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นกรด ด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการ คายซับ (Temperature-Programmed Desorption; TPD)	50
บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ	54
5.1 สรุปผลการทดลอง	54
5.2 ข้อเสนอแนะ	55
เอกสารอ้างอิง	56
ภาคผนวก	59
ภาคผนวก ก จำนวนปริมาณตัวเร่งออกไซด์	60
ภาคผนวก ข จำนวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด	62

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	4
2.2 สมบัติของเมทานอล	5
2.3 สมการการเกิดปฏิกิริยาและค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์.....	8
2.4 สมการการเกิดปฏิกิริยาและค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา Methane Reforming.....	10
2.5 ประสิทธิภาพและการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ	15
2.6 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น	16
2.7 การเปรียบเทียบชนิดของซีโอไลต์	21
4.1 การเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิต่างๆของ CZA	40
4.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม.....	47
4.3 เปรียบเทียบสัดส่วน Al : Si : Cr ที่เจือลงบน HZSM-5	48
4.4 องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-51	48
4.5 องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-53	49
4.6 องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-55	49
4.7 ค่า Acid site ของ HZSM-5 เจือโครเมียม	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	7
2.2	9
2.3	10
2.4	11
2.5	12
2.6	13
2.7	15
2.8	18
2.9	20
2.10	24
2.11	26
2.12	28
2.13	29
2.14	29
2.15	30
4.1	39
4.2	40
4.3	41
4.4	41
4.5	42
4.6	43
4.7	43
4.8	44
4.9	44
4.10	45
4.11	45
4.12	46
4.13	46
4.14	47
4.15	50
4.16	51
4.17	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
CZA	คอปเปอร์ ซิงค์ อลูมิเนียม
DME	ไดเมทิลอีเทอร์
HZSM-5	ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิด HZSM-5
HZSM-51	ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เจือโครเมียมร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก
HZSM-53	ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เจือโครเมียมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
HZSM-55	ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เจือโครเมียมร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

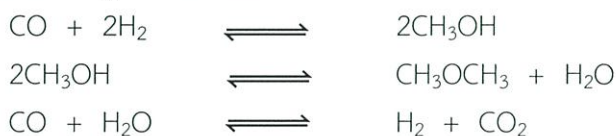
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา [1 2]

ในปัจจุบันพลังงานนับว่ามีความสำคัญ เนื่องจากมีความต้องการในการใช้สูงขึ้นทุกปี ในขณะที่มีพลังงานอยู่จำนวนจำกัด ดังนั้นจึงมีการหาวิธีที่จะใช้พลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดนี้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดและรักษาสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไป ไดมethylอีเทอร์เป็นสารที่ไม่มีมลพิษจึงสามารถใช้เป็นทางเลือกใหม่ของการใช้เชื้อเพลิงได้ทางหนึ่ง โดยที่สามารถผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติ หรือ ถ่านหิน ไดมethylอีเทอร์เป็นแก๊สที่ไม่มีสี มีจุดเดือดที่ -25.1 องศาเซลเซียส และสมบัติต่างๆคล้าย LPG การนำ ไดมethylอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์นั้น มีหลายรูปแบบ เช่น นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสะอาดโดยใช้แทนน้ำมันดีเซลที่ใช้ในรถยนต์หรือรถบรรทุก เนื่องจากมีค่าซีเทนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่างๆ ต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ไม่มีควัน เนื่องจากในไดมethylอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนและไม่เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า จากการที่ไดมethylอีเทอร์มีสมบัติต่างๆ คล้ายกับ LPG นี้เอง จึงสามารถใช้เป็นแก๊สหุงต้มได้ โดยไม่มีปัญหาของภาชนะบรรจุเพราะสามารถใช้ร่วมกันได้

ในการสังเคราะห์ไดมethylอีเทอร์นั้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือ สังเคราะห์แบบสองขั้นตอนและสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว การสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน ทำโดยสังเคราะห์เมทานอลจาก แก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบไปด้วย แก๊สไฮโดรเจน และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย ทองแดงและสังกะสี ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นทำการตั้งน้ำออกจากเมทานอล เรียกว่ากระบวนการ Dehydration โดยปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือ



การสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวเป็นเทคโนโลยีใหม่ไม่จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล จึงสามารถลดต้นทุนและเวลาการผลิตลงได้มาก กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินชีวมวลหรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ มาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอลและตั้งน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียวแล้วแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย จากการศึกษาของงานวิจัย พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง สังกะสี และอลูมิเนียม มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์สูง ค่าการเลือกเกิด DME สูง เทคโนโลยีนี้ได้ผ่านการทดสอบในโรงงานต้นแบบขนาดกำลังผลิต 50 ตันต่อวัน และการสังเคราะห์ไดมethylอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์สามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบ 2 ขั้นตอนนั้น มีความยุ่งยาก ใช้เวลานาน และ ต้นทุนการผลิตสูง ประกอบกับสารละลายเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกายและระบบประสาทตา จึงได้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์อย่างต่อเนื่อง เพื่อลดเวลาและต้นทุนการผลิตให้น้อยลง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาในการเกิด DME ให้เร็วขึ้น โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ (CZA) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล [3] ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส pH เท่ากับ 7 และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม ในปริมาณร้อยละ 1 (HZSM-51) 3 (HZSM-53) และ 5 (HZSM-55) โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการชุบเปียกแบบพอดี้ (Incipient Wetness Impregnation) ผสมด้วยคลื่นอัลตราซาวด์และนำไปเผาแคลไซน์ โดยควบคุมอุณหภูมิ ทำการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ และ สันฐานวิทยาในตัวเร่งปฏิกิริยา CZA และ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5, HZSM-51, HZSM-53 และ HZSM-55

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA และ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์
2. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 โดยเจือโครเมียม
3. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA และ HZSM-5

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ คอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ CZA โดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยตัวแปรที่ต้องทำการศึกษามีดังนี้
 - สารตั้งต้นที่ใช้คือ คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และอลูมิเนียมไนเตรต ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
 - สารช่วยตกตะกอนคือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)
 - อัตราส่วนโดยโมลของ Cu:Zn:Al คือ 6:3:1
 - ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอนคืออุณหภูมิในการทำตกตะกอน 70 องศาเซลเซียสและค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 7
 - อุณหภูมิในการเผา คือ 350 องศาเซลเซียส
2. ศึกษาการปรับปรุง HZSM-5 ด้วยโครเมียม (Cr) โดยวิธีการชุบเปียกพอดี้ ตัวแปรที่ต้องการ ศึกษา มีดังนี้
 - สารตั้งต้นที่ใช้คือ HZSM-5 (Zeolite HZSM-5) Series HSZ-800-840 NHA ผลิตโดย TOSOH
 - โครเมียมในกรดไฮโดรคลอริก อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเจือด้วยเซอร์โคเนียม คือ ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก สภาวะที่ใช้ในการผสมคือ อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ผสมทำในเครื่องอัลตราซาวด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- อุณหภูมิในการเผาคือ 400 องศาเซลเซียส
- 3. ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์ได้ดังนี้
 - ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermo Gravimetric Analysis (TGA)
 - ตรวจสอบองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
 - ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)
 - ตรวจสอบปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)
 - ตรวจสอบความเป็นกรด ด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่มีอนุภาคขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดี ด้วยวิธี Co-precipitation
2. โครเมียมที่เจือลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จะช่วยให้อนุภาคกระจายตัวได้ดี และปรับปรุงสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5
3. สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ HZSM-5 และเพิ่ม selectivity ในการผลิต DME ได้โดยการเจือโครเมียมลงไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดมethylอีเทอร์ (Dimethyl Ether) [4]

มีชื่อย่อเป็น DME หรือชื่ออื่นๆ เช่น Methoxymethane, Oxybismethane, Methyl ether หรือ Wood Ether เป็นแก๊สกลุ่มอีเทอร์ไร้สีและมึกลิ่นอ่อนๆ สามารถละลายน้ำได้ มีสูตรทางเคมีเป็น CH_3OCH_3 หรือเขียนเป็น $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ถือได้ว่า DME เป็นสารประกอบอีเทอร์โมเลกุลเล็กที่สุด DME ปรากฏอยู่ในอุตสาหกรรมกลุ่มการทำสเปรย์แบบแอโรซอล ซึ่งถูกนำมาแทนที่การใช้สารกลุ่มซีเอฟซี (CFC; Chlorofluorocarbons) ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2506 เพื่อให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและบรรยากาศของโลกมากขึ้น นอกจากนี้ด้วยคุณสมบัติที่เป็นแก๊สเย็นนี้เอง DME จึงมักจะถูกนำไปใช้ในการทดลองและการศึกษาที่เกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกับวัสดุที่อุณหภูมิต่ำมาก (Cryogenic) อีกด้วย DME เป็นพลังงานที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลากหลายชนิด เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือสารชีวภาพต่างๆได้ โดยผ่านกระบวนการเคมีเพื่อสังเคราะห์เมทานอลหลังจากนั้นจึงนำไปผ่านกระบวนการแยกน้ำ (Dehydration) เพื่อให้ได้ DME

2.1.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของ DME

สมบัติทางกายภาพของ DME มีความใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเหลว เช่น โพรเพน (Propane) และบิวเทน (Butane) มีค่าซีเทนอยู่ในช่วง 55-60 ซึ่งมีความมากกว่าน้ำมันดีเซลเล็กน้อย การเผาไหม้ของ DME จึงดีกว่าดีเซล DME จะอยู่ในสถานะแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ในการนำ DME ไปใช้งานสามารถทำให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ -25 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ หรือเมื่อถูกอัดที่ความดันประมาณ 6 เท่าของความดันบรรยากาศ (6 bar) ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [5]

	ดีเอ็มอี*	มีเทน	โพรเพน (แก๊สหุงต้ม)	น้ำมันดีเซล**	เมทานอล
โครงสร้างทางเคมี	CH_3OCH_3	CH_4	C_3H_8	C10-C20	CH_3OH
ค่าซีเทน	55-60	0	5	40-55	5
ค่าพลังงานความร้อน (kcal/kg)	6,900	12,000	11,100	10,000	4,800
ความถ่วงจำเพาะ (20°C)	0.67	0.42	0.49	0.832 (10°C)	0.79
จุดเดือด (°C)	-25	-161	-42	180-370	65

หมายเหตุ: ปริมาณกำมะถัน* 0 ppm (1 ส่วนใน 1 ล้านส่วน) **350 ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 เมทานอล (methanol) [6]

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ (methyl alcohol) มีสูตรโครงสร้างแบบย่อ CH_3OH เป็นของเหลวใส ระเหยง่าย เป็นพิษ นิยมใช้เป็นตัวทำละลาย และใช้เป็นเชื้อเพลิง ในธรรมชาติเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์จากการสลายสารอาหารแบบไม่ใช้ออกซิเจนของแบคทีเรียหลายชนิด ซึ่งเมทานอลจะระเหยออกสู่อากาศภายนอกแล้วสลายตัวได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ หากเราเผาเมทานอลกับอากาศจะได้คาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ ดังสมการด้านล่างนี้



ซึ่งเปลวไฟที่ได้จากการเผาเกือบจะมองไม่เห็นเลย ดังนั้นจึงควรระมัดระวังหากมีการใช้เมทานอล เป็นเชื้อเพลิง นอกจากนี้เมทานอลยังใช้ผสมเอทานอล เพื่อไม่ให้สามารถรับประทานได้ (Denatured Alcohol)

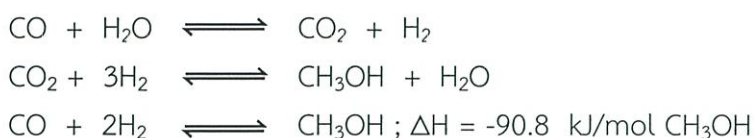
ตารางที่ 2.2 สมบัติของเมทานอล [6]

สูตรเคมี	CH_3OH
มวลต่อหนึ่งโมล	32.05 g/mol
ลักษณะทางกายภาพ	colorless liquid
ความหนาแน่น	0.7918 g/cm ³ , liquid
จุดหลอมเหลว	-97 °C, -142.9 °F (176 K)
จุดเดือด	64.7 °C, 148.4 °F (337.8 K)
ความสามารถละลายได้ในน้ำ	Fully miscible
ความหนืด	0.59 mPa·s at 20 °C
Dipole moment	1.69 D (gas)

2.2.1 กระบวนการผลิตเมทานอล

ในอดีตเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดจากการกลั่นไม้ (Wood Spirit) ซึ่งมีปริมาณน้อยมาก ไม่สามารถผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้ หลังจากนั้น การผลิตเมทานอลในอุตสาหกรรมเริ่มต้นในประเทศเยอรมันโดยบริษัทบัพ (BASF) ซึ่งใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320-380 องศาเซลเซียส และความดัน 350 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งรู้จักกันในชื่อ กระบวนการความดันสูง แต่ในปัจจุบันการผลิตในอุตสาหกรรมนั้น จะใช้เทคโนโลยีของบริษัทไอซีไอ (ICI) ซึ่งเป็นกระบวนการความดันต่ำใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ออกไซด์ที่ความดัน 50-80 บาร์ และอุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่าง คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งรู้จักกันในชื่อแก๊สสังเคราะห์ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) ดังแสดงในปฏิกิริยา โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250-280 องศาเซลเซียสเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

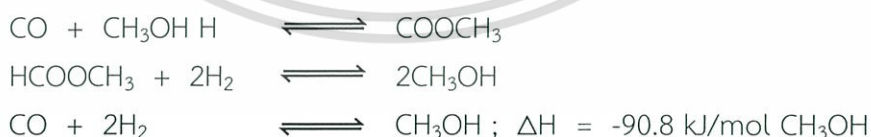
เซลเซียส และความดัน 60-80 บรรยากาศ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของ ทองแดงและสังกะสี โดยอาจมีออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



กระบวนการที่ได้รับความนิยมอีกกระบวนการหนึ่ง คือ การผลิตเมทานอลจากแก๊สผสมระหว่าง แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 80 บาร์ ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถลดภาวะเรือนกระจกที่เกิดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้นั้นสามารถหาได้ง่าย เช่น ในบรรยากาศ จากแก๊สที่ปล่อยจากโรงไฟฟ้า เป็นต้น อย่างไรก็ตามจากปฏิกิริยาจะมีน้ำเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ด้วยทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ เป็นสารตั้งต้นและน้ำที่เกิดขึ้นทำให้ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอีกด้วย

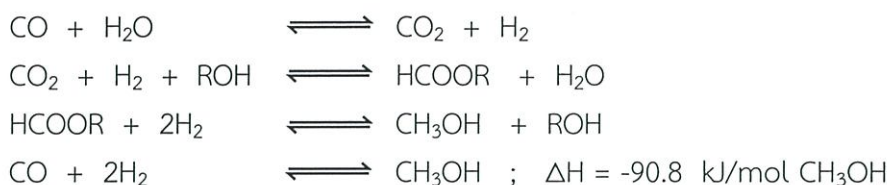


นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยกระบวนการอื่นๆ อีกหลากหลายกระบวนการ ซึ่งเป็นเพียงการทดลองในห้องปฏิบัติการ เช่น การผลิตเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ (RONa) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยಾವิวิพันธ์ ภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และความดัน 10 บรรยากาศ เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมาก เนื่องจากอุณหภูมิและความดันที่ต่ำมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 90 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลสูงถึงร้อยละ 99 แต่มีข้อเสียแก๊สสังเคราะห์ที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง (ทำให้มีต้นทุนในการผลิตสูงมาก) กล่าวคือต้องไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อน เนื่องจากจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังว่องไวต่อน้ำที่อาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ทำให้กระบวนการนี้ยังไม่สามารถพัฒนาสู่การผลิตในขนาดอุตสาหกรรมได้



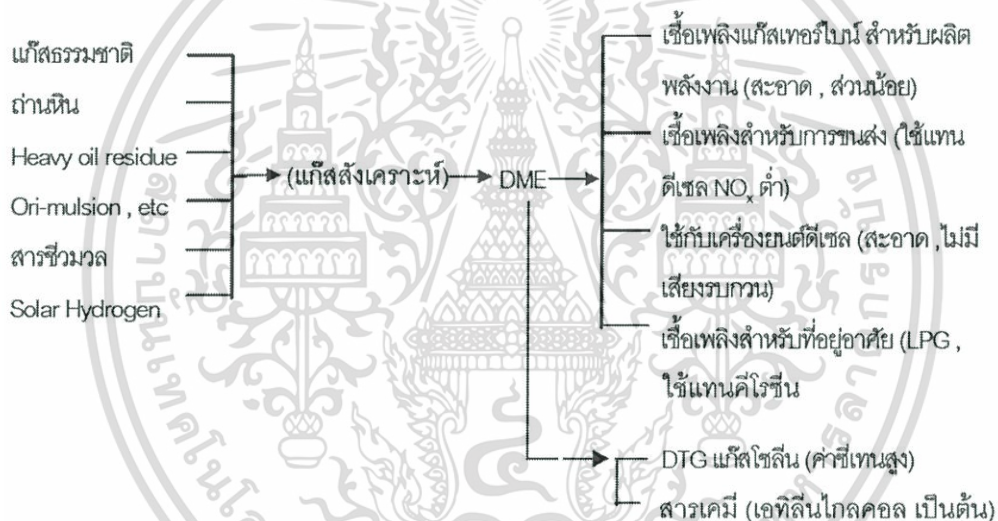
กระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยಾವิวิพันธ์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง) เมทานอลถูกผลิตภายใต้ความดัน 30-50 บรรยากาศและอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ทำให้สามารถนำแก๊สสังเคราะห์ที่มีอยู่ทั่วไปมาใช้ในการผลิตได้ มีค่าการเปลี่ยนร้อยละ 50 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลร้อยละ 99 โดยเมทานอลเกิดจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ดังแสดงในสมการด้านล่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [7]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถดำเนินการโดยมีสารตั้งต้นมาจากแก๊สสังเคราะห์ คือ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะได้มาจาก ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และ สารชีวมวล เป็นต้น ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในพวก Gas Turbine ใช้แทนน้ำมันดีเซล ใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล ใช้แทน LPG และนอกจากนี้ยังสามารถใช้แทน Gasoline ได้ เนื่องจากมีค่า Octane number สูง โดยที่ค่า Octane number นี้เป็นตัวบอกรถึงความสามารถในการต้านทานการน็อกของเครื่องยนต์



รูปที่ 2.1 สารตั้งต้นและการนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [7]

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ สามารถนำมาได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel Processing ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ อาจเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้นของเหลว และแก๊ส โดยมีจุดประสงค์หลักคือ เพื่อนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงและการใช้ในการพลังงานต่างๆ โดยกระบวนการ Fuel Processing นั้นจะแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนใหญ่ คือ

1. ขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน (Primary Conversion)
2. ขั้นตอนในการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (Purification)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) เช่น มีเทน เมทานอล เป็นต้น โดยกระบวนการที่สำคัญ คือ Steam Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สเอทิลีนเป็นอีกสารที่สงวนไว้สำหรับการแข่งขันเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อคุณผู้ใดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนได้จากของแข็ง เช่น ถ่านหิน และสารชีวมวล โดยการผ่านกระบวนการ Gasification กระบวนการทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas) การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมการการเกิดปฏิกิริยาและค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [7]

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา	ค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา (kcal/mol-DME)
(2.1) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 (\text{DME}) + \text{CO}_2$	-58.8
(2.2) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 (\text{DME}) + \text{H}_2\text{O}$	-49.0
(2.3) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} (\text{methanol})$	-43.4
(2.4) $2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 (\text{DME}) + \text{H}_2\text{O}$	-5.6
(2.5) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-9.8

หมายเหตุ: (2.1), (2.2) การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ (H_2 , CO)

(2.3) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

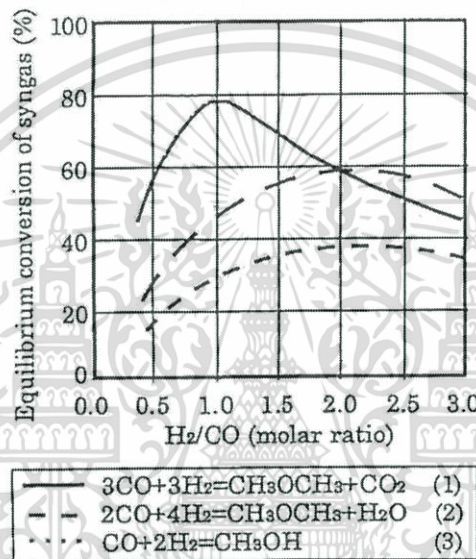
(2.4) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล

(2.5) Shift reaction

ปฏิกิริยา 2.1 และ 2.2 เป็นปฏิกิริยาแสดงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยปฏิกิริยาที่ 2.1 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 ส่วน ปฏิกิริยาที่ 2.2 อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้น เท่ากับ 2 แต่ในทางปฏิบัติจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยาที่ 2.3 2.4 และ 2.5 เกิดขึ้นในขณะเดียวกันด้วยปฏิกิริยา 2.3 ซึ่งมีสารตั้งต้นคือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน เท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละโมเลกุล ดังปฏิกิริยา 2.4 น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา 2.4 จะถูกเปลี่ยนให้เป็นไฮโดรเจนดังแสดงในปฏิกิริยา 2.5 แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา 2.3 ซึ่งมีความสำคัญ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้ด้วยกันจะได้ปฏิกิริยา 2.1 นั้นเอง ถ้าหากปฏิกิริยา 2.5 หรือ Shift reaction เกิดช้า ปฏิกิริยา 2.3 และ 2.4 สามารถรวมกันเป็นปฏิกิริยา 2.2 ได้ ดังนั้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถผลิตได้จากทั้งปฏิกิริยา 2.1 และ 2.2 ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้านั่นเอง รูปที่ 2.2 แสดงค่าการเปลี่ยนที่สมดุล (equilibrium conversion) ของแก๊สสังเคราะห์ (CO conversion รวม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของงานวิจัยที่ออกจากรศกช.เท่านั้น มิอนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ขออนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับ H_2 conversion) ที่ขึ้นกับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้น (H_2/CO) สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้งสองแบบ คือปฏิกิริยาที่ 2.1 2.2 และปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลตั้งปฏิกิริยาที่ 2.3 พบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุด คือที่อัตรา ส่วนของ H_2/CO มีค่าสอดคล้องกับ Stoichiometric ของสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นๆ โดยปฏิกิริยาที่ 2.1 อัตราส่วนของ H_2/CO ที่ให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุดอยู่ที่ $H_2/CO = 1$ ปฏิกิริยาที่ 2.2 และ 2.3 อัตราส่วนของ $H_2/CO = 2$ จะให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุด และจะเห็นว่าที่อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ จะให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุดมากกว่าที่ $H_2/CO = 2$ ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ H_2/CO ป้อนเข้า เท่ากับ 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากให้ค่าการเปลี่ยนสูง



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ 280 องศาเซลเซียส, 50 atm [7]

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินนับเป็นการใช้ถ่านหินให้เป็นประโยชน์โดยการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงซึ่งให้พลังงานมากขึ้น โดยการนำถ่านหินที่ได้มาทำแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้แก๊สสังเคราะห์ คือ แก๊สไฮโดรเจน และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมีอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 0.5 - 1 เราสามารถปรับเปลี่ยนให้ $H_2/CO = 2$ ได้ก่อนที่จะนำมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ แต่อุปกรณ์คอนเวอร์เตอร์ของการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในการเกิดปฏิกิริยา 2.2 มีราคาสูงกว่าในการเกิดปฏิกิริยา 2.1 ดังนั้นในการเลือกผลิตไดเมทิลอีเทอร์จึงผลิตจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 1 เนื่องจากให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่มากกว่าและราคาถูกกว่า

2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน

สำหรับทางอุตสาหกรรมนั้นมีการนำมีเทนที่สกัดมาจากถ่านหิน หรือจากแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากมีเทนมีพลังงานความร้อนในตัวเอง จึงสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปในบรรยากาศที่มีออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยเกิดปฏิกิริยาได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการใช้ป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ กระบวนการนี้เรียกว่า Auto Thermal Reforming ดังแสดงในตารางที่ 2.4 และ รูปที่ 2.3

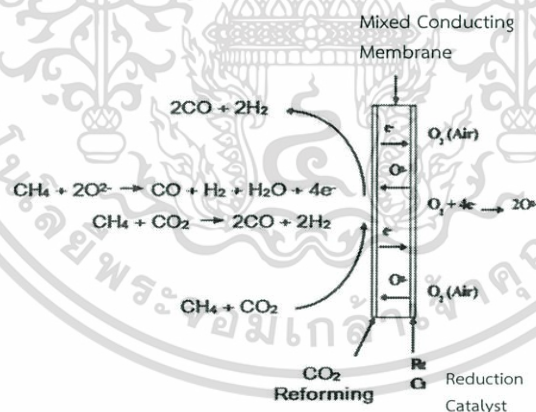
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 สมการการเกิดปฏิกิริยาและค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา Methane Reforming [7]

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา	ค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา (kcal/mol-CH ₄)
(2.6) CH ₄ + O ₂ → CO + H ₂ + H ₂ O	-65.8
(2.7) CH ₄ + CO ₂ → 2CO + 2H ₂	+59.7
(2.8) 2CH ₄ + O ₂ + CO ₂ → 3CO + 3H ₂ + H ₂ O	-6.1

หมายเหตุ: ปฏิกิริยา (2.6) เป็นปฏิกิริยา partial oxidation ของมีเทน
ปฏิกิริยา (2.7) เป็นปฏิกิริยา carbon dioxide reforming

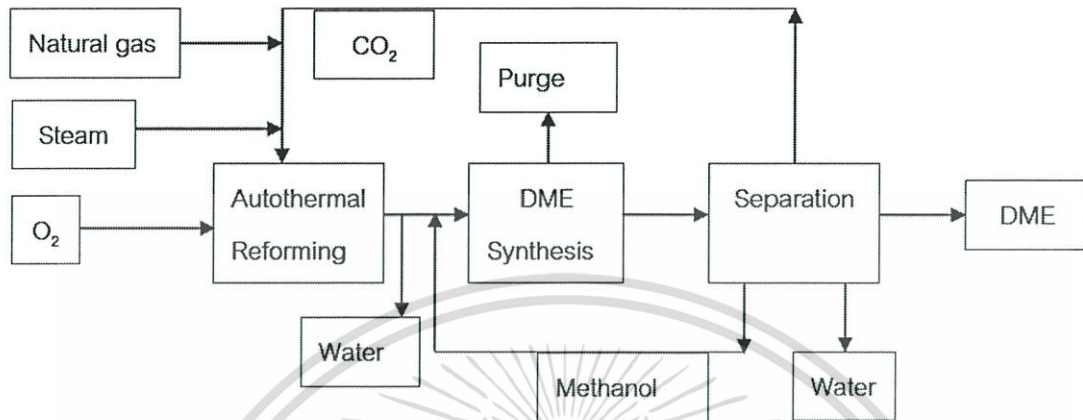
เนื่องจากปฏิกิริยา Reforming นั้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนซึ่งต้องมีการป้อนความร้อนเข้าสู่ระบบตลอดเวลาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่วนปฏิกิริยา Partial Oxidation นั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งต้องมีการนำความร้อนออกจากระบบตลอดเวลาเช่นกัน ดังนั้นจึงได้มีแนวคิดที่จะทำปฏิกิริยาทั้งสองเกิดพร้อมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียวเพื่อประหยัดพลังงานที่ใช้ในระบบ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในระบบนี้เรียกว่า Auto-Thermal Reactor โดยจะเกิดปฏิกิริยา Partial Oxidation ก่อนเพื่อนำความร้อนที่ได้นั้นมาใช้ในปฏิกิริยา Reforming ต่อไป



รูปที่ 2.3 การเกิดปฏิกิริยา Auto-Thermal Reforming ของมีเทน [7]

ปฏิกิริยา Carbon dioxide reforming จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนระหว่าง H₂/CO เท่ากับ 1:1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ จะมีความเหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer Tropsch) เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดต่างๆ เพื่อใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมและการสังเคราะห์สารออกซิเจนต (Oxygenated Chemicals) ทั้งยังสามารถเป็นการแก้ปัญหาปรากฏการณ์เรือนกระจกอันเนื่องมาจากแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศได้อีกทางหนึ่ง โดยที่ปฏิกิริยาที่ 2.6 และ 2.7 สามารถรวมกันเป็นปฏิกิริยา 2.8 โดยจะเห็นว่าอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เท่ากับ 1 ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเอทิลีนเป็นเอทิลีนที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูญาติเนาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดเมทิลอีเทอร์ต่อไปได้กระบวนการนี้มีข้อดีคือสามารถใช้แก๊สธรรมชาติที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ผสมมากกว่าร้อยละ 50 ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออก ซึ่งกระบวนการนี้มีราคาแพง รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ หรือมีเทน



รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ [7]

แก๊สธรรมชาติหรือมีเทนจะเกิด Auto-Thermal Reforming โดยแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นำกลับมาใช้ใหม่จากกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยกระบวนการนี้จะให้แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำ ออกมาที่อัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 1 จากนั้นจะทำการแยกน้ำออกก่อนผ่านเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมทานอล น้ำและไดเมทิลอีเทอร์ ผ่านเข้าสู่กระบวนการแยกโดยใช้คอลัมน์กลั่นเพื่อแยกไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักออกมา เมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับเข้าไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อไป ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกนำกลับเข้าไปในกระบวนการ Auto Thermal Reforming

2.3.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สารผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นเล็กน้อย มีฤทธิ์กัดกร่อน และทำลายระบบประสาท สามารถเป็นอันตรายได้หากเข้าสู่ร่างกาย เมทานอลสามารถเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ โดยวัดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วยค่าซีเทนซึ่งเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ หากมีค่าซีเทนสูงแสดงว่ามีการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์อย่างสมบูรณ์ จึงเกิดคาร์บอนไดออกไซด์น้อย ไม่มีควันดำและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แต่สำหรับเมทานอลจะมีค่าซีเทนต่ำ คือประมาณ 5 จึงไม่นิยมใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ แต่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สโซลีน เป็นต้น ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัย โดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าซีเทนสูงกว่าและสามารถนำมาผลิตในอุตสาหกรรมได้ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล หรือเมทิลแอลกอฮอล์ เป็น แอลิฟาติกแอลกอฮอล์มีโครงสร้างคือ CH_3OH ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดังแสดงในสมการที่ (2.9) $2CH_3OH(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g)$ (2.9)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดเมทิลอีเทอร์ให้มีความเหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เพื่อไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารโอลิฟินส์ เปลี่ยนเป็นสารอะโรมาติกตามปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 คือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่ถูกใช้ในการศึกษานี้ โดยใช้อัตราส่วนของ SiO_2 ต่อ Al_2O_3 อยู่ ที่ 30 50 80 และ 150 อัตราส่วนนี้แสดงให้เห็นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญในการกำหนดการกระจายของผลิตภัณฑ์และอายุของตัวเร่งปฏิกิริยาในที่นี่เราจะมองไปที่ HZSM-5 ซึ่งใช้อัตรา ส่วน SiO_2 ต่อ Al_2O_3 เท่ากับ 150 เนื่องจาก HZSM-5 ให้ค่าการเลือกเกิดของโอลิฟินส์สูง โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีพื้นที่ผิว 425 ตารางเมตรต่อกรัมและภายในโครงสร้างประกอบด้วยช่องว่างมากมาย ซึ่งมีขนาด $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ และมีช่องว่างที่เป็นโพรงขนาด $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$ เมื่อทดลองที่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและอัตราการป้อนของไดเมทิลอีเทอร์อยู่ที่ 20 h^{-1} พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดโอลิฟินส์เบา ($\text{C}_2\text{-C}_4$) สูงถึงร้อยละ 60 โดยน้ำหนักและหลังจากปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ดำเนินการเป็นเวลา 200 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดิมและไม่มีการเปลี่ยนแปลงการกระจายของผลิตภัณฑ์

2.4 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [7]

2.4.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

ในประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศ ยังมีการใช้ถ่านไม้และฟืน เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้ม ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นมลภาวะทางอากาศ ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมภายหลัง จึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าสามารถใช้ไดเมทิลอีเทอร์แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวเป็นอย่างมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 2.5 ทำให้มีแนวคิดในการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวในการอัดตัวให้เป็นของเหลวได้ง่ายเนื่องจากแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดที่ต่ำกว่าไดเมทิลอีเทอร์ โดยแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด 42.1 องศาเซลเซียส ส่วนไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือด 25 องศาเซลเซียส ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถอัดตัวเป็นของเหลวโดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่ายกว่า ด้วยสมบัติที่คล้ายคลึงกันและไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถผลิตใช้แทนโรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

2.4.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว จึงสามารถนำไดเมทิลอีเทอร์มาเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลว โดยไม่จำเป็นต้องทำการปรับปรุงเครื่องยนต์หรือถังบรรจucheื้อเพลิง แม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์มีค่าความร้อนสูติต่อน้ำหนักเป็น 28.90 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 65 ของโพรเพนที่มีค่าความร้อนสูติต่อน้ำหนักเป็น 91.25 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อเทียบกับในขนาดของปริมาณของถังบรรจู่ที่เท่ากันแล้วค่าความร้อนที่ได้จะเป็นร้อยละ 85 ของโพรเพน เนื่องจากในสถานะของเหลวไดเมทิลอีเทอร์มีความหนาแน่นมากกว่าโพรเพน 1.37 เท่า แต่ไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว ทำให้เอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่า จึงมีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ เห็นได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีความมากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 40-55 ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากนี้ค่าซีเทนที่สูงกว่าแล้ว ยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์ และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ ออกไซด์และการลดปริมาณการเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน จะเห็นได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์นั้นช่วยลดการเกิดฝุ่นละออง ซัลเฟอร์ออกไซด์และไนโตรเจนออกไซด์ที่มีผลกระทบต่อ สิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงอาจเรียกไดเมทิลอีเทอร์ว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งได้ จากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษา และทดลองใช้จริงในการขนส่งของรถยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

1.ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน

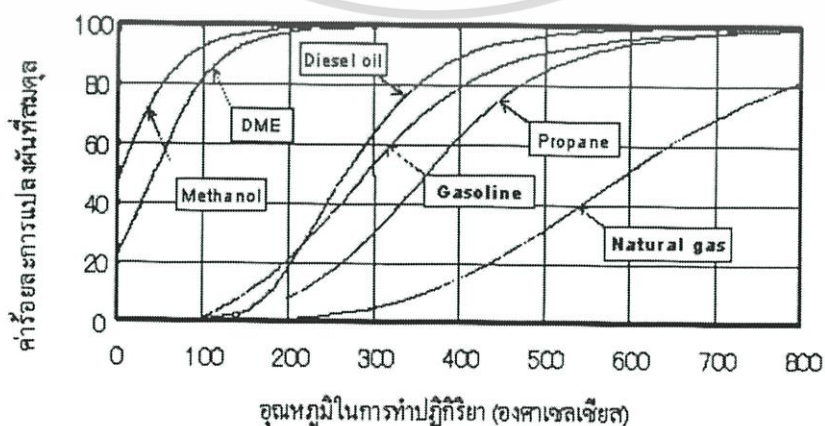
2.การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน

3.ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30

4.ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

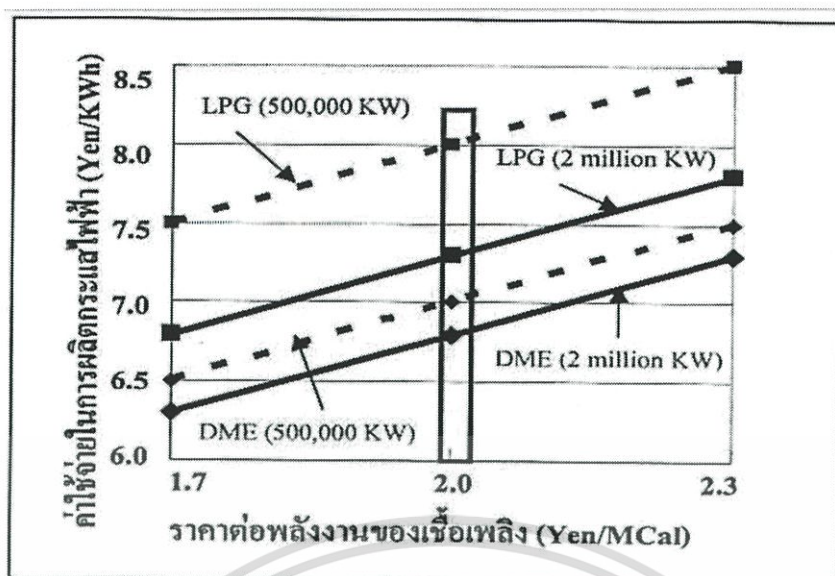
2.4.3 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนอีกชนิดหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรง โดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิงทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้เกิดขึ้น หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนเกิดขึ้น การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้ มีเทน เมทานอล เอทานอล และน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมาก แม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอล ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่น ๆ ที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างโดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [7]

จากรูปที่ 2.7 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่กำลังการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีเผาไหม้ถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ตารางที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด คือ ถ่านหิน แก๊สปิโตรเลียมเหลว และ โดเมทิลอีเทอร์

ตารางที่ 2.5 ประสิทธิภาพและการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้โดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ [7]

	Coal fired	Oil fired	LNG (BTG)	LNG (GTCC)	DME (BGT)	DME (GTCC)
ประสิทธิภาพการผลิตพลังงาน (LHV-base)	38%	38%	38%	49%	38%	49%
คาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยจากโรงไฟฟ้า (กรัมของคาร์บอนต่อกิโลวัตต์ ชั่วโมง)	244.47	189.52	144.98	112.43	171.09	132.69
ร้อยละเทียบกับการใช้ถ่านหิน	100	78	59	46	70	54
คาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมดที่ปล่อยออกมา	258.43	197.32	164.76	127.77	213.91	165.89
ร้อยละเทียบกับการใช้ถ่านหิน	100	76	64	49	83	64

หมายเหตุ: LPG: Liquid Natural Gas, GTCC: Gas Turbine Combined Cycle, BGT: Biomass

Gasification Technology, LHV: Lower Heating Value

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม [7]

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็ยังเป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global Warming) ดังแสดงดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.6 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น [7]

สาร	ค่าความสารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	30 ปี	500 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.7 ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่นๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรก เท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้ว่าจะผ่านไปนานถึง 500 ปี ก็ยังไม่สามารถสลายตัว อีกทั้งยังไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือเห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ทำให้โลกอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้ เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบเกี่ยวกับปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน

2.6 ซีโอไลต์ [8-9]

2.6.1 สมบัติทั่วไป

ซีโอไลต์ คือ สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอม เท่ากับ 1×10^{-10} เมตร) นอกจากซิลิคอน(หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆ และยังมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถดื่มให้เดือดระเหยออกไปได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การจัดประเภทซีโอไลต์ กำหนดจากลักษณะองค์ประกอบของโพรงและช่องว่างเหล่านั้นจากโครงสร้างที่เฉพาะตัวของซีโอไลต์ จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายอย่าง ซึ่งแต่เดิมนักจะถูกนำไปใช้เพียงในด้านสมบัติ Molecular Sieve ปัจจุบันพบว่า ซีโอไลต์ มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ซีโอไลต์ประเภทที่มีการแทนที่ตำแหน่งของอะตอม Si ด้วย Al หรือธาตุอื่นๆ ซึ่งทำให้ ซีโอไลต์ มีสมบัติเป็น acid catalyst ลักษณะและขนาดของโพรงและช่องว่างต่างๆ ที่มีอยู่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในโพรง ซีโอไลต์ มี selectivity สูง ทำให้สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของ ซีโอไลต์ มีความเฉพาะตัวและเป็นที่น่าสนใจความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ ซีโอไลต์ นอกจากจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการยึดจับ guest และการถ่ายเทโปรตอนแล้วยังขึ้นกับความสามารถในการแพร่ของโมเลกุล guest ในโพรงซีโอไลต์ อีกด้วยนอกจากนี้ยังพบอีกว่าเมื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยไอออนของโลหะจะทำให้ซีโอไลต์ มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาพิเศษมากขึ้น ซึ่งไอออนโลหะที่ใส่เข้าไปจะเป็นชนิดเดียวหรือหลายชนิดที่เรียกว่า cocation ก็ได้

ซีโอไลต์นั้นอาจเกิดขึ้นตามธรรมชาติในรูปของแร่ธาตุ มีการทำเป็นเหมือนซีโอไลต์ในพื้นที่หลายแห่งของโลก หรืออาจสังเคราะห์ขึ้นได้โดยกระบวนการทางเคมี เพื่อประโยชน์ทางการค้า ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะเจาะจง รวมทั้งอาจมีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในห้องปฏิบัติการเพื่อประโยชน์ในการศึกษาลักษณะทางเคมีของซีโอไลต์เองด้วย

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึกความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะทำให้ นำซีโอไลต์ไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป

2.6.2 การทำงานของซีโอไลต์

จะทำงานในลักษณะปฏิกิริยาเคมี โดยการแลกเปลี่ยนไอออน หรือปฏิกิริยาแบบขั้วไฟฟ้าเมื่อใส่ซีโอไลต์ลงในน้ำ ซีโอไลต์จะแสดงตัวเป็นประจุลบหรือขั้วลบ แล้วไปจับกับสารพวกที่มีประจุบวกหรือขั้วบวก ที่ละลายอยู่ในน้ำ เช่น แอมโมเนียม และซัลเฟต หรือโลหะหนัก เป็นต้น

2.6.3 โครงสร้างของซีโอไลต์

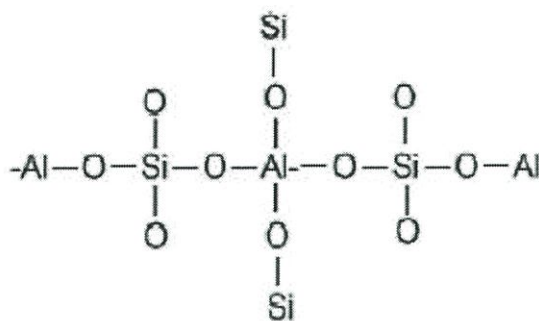
โครงสร้างซีโอไลต์แบ่งออกเป็น

1. โครงสร้างปฐมภูมิ SiO_4 และ AlO_4 แต่ละหน่วย จะจัดเรียงตัวในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedron) เชื่อมต่อกันโดยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางส่วนอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่จุดยอดมุมสามเหลี่ยมทรงสี่หน้า

2. โครงสร้างทุติยภูมิ จะเกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิแต่ละหน่วยมาเชื่อมต่อกันโดยอาศัยจุดยอดมุมทั้งสี่เป็นจุดเชื่อมต่อ เพื่อให้ได้เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้น โครงสร้างที่เกิดจากโครงสร้างขั้นปฐมภูมิมาเชื่อมต่อกันเป็นวงขนาดเล็กในรูปแบบต่างๆ กัน เช่น สี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม และแปดเหลี่ยมโดยเป็นวงเดียว หรือวงซ้อนก็ได้ เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ

3. โครงสร้างรูปทรงหลายหน้า เมื่อนำโครงสร้างทุติยภูมิมาเชื่อมต่อกัน จะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่ ซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ทำให้คุณสมบัติของซีโอไลต์นั้นๆ มีคุณสมบัติแตกต่างกันไปด้วย องค์ประกอบอีกส่วนหนึ่งของซีโอไลต์คือไอออนบวก ซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุลบที่เกิดจากอะลูมิเนียมในรูปทรงหลายหน้า เมื่ออะลูมิเนียมที่มีประจุบวกสามเข้ามาแทนที่

ซิลิกอนที่มีประจุบวกในทรงสี่หน้าจึงจำเป็นต้องมีประจุบวกจากภายนอกเข้ามาดุลประจุ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นกรด



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์ [9]

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นแบบเปิดประกอบด้วยช่องว่าง และการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลจำนวนมาก ซึ่งมีแคทไอออน และโมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ภายใน โดยสามารถแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น Ion Exchange นำไปใช้ขบวนการ Water Softening และ Water Treatment นอกจากนี้โลหะอื่นๆ เช่น ตะกั่ว พรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน ยังมีคุณสมบัติเป็น Resersible Dehydration ซึ่งเป็น Molecular Sieve ที่ทำให้มีคุณสมบัติต่างจากการดูดซับอื่น และยังแสดงคุณสมบัติเป็นสารดูดซับที่ดี สามารถแยกแก๊สและไอของผสม เช่น แอมโมเนีย ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ด้วย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติทางเคมี และกายภาพแตกต่างกัน

โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์จะมีความสัมพันธ์กับสมบัติต่างๆ ดังนี้

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

2.6.4 ชนิดของซีโอไลต์

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

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (Mineral zeolite or Naturally occurring zeolite) ซึ่งส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโน หรือไดวาเลนต์เบส (mono and divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น Faujasite Erionite Offretite Chabazite Clinoptilolite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่อนุญาตให้拿去ใช้เพื่อประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

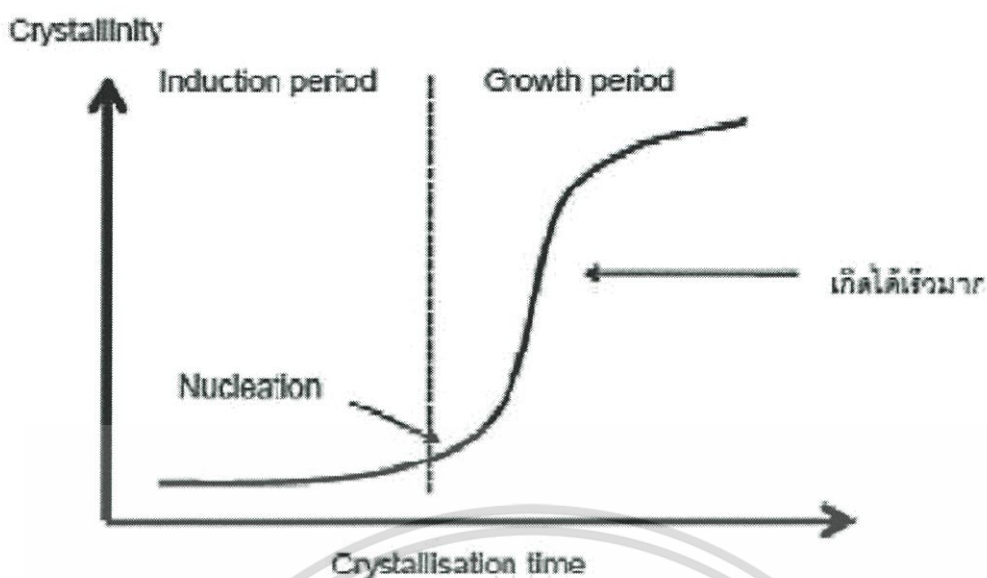
เป็นต้น ซีโอไลต์ธรรมชาติเดิมนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้างในทางอุตสาหกรรมใช้เป็น Filter ใน อุตสาหกรรมกระดาษ หลังจากได้ค้นพบคุณสมบัติการเป็น Molecular Sieves และ Ion Exchange จึงได้นำมาใช้เป็น Molecular Sieves Adsorbent ในอุตสาหกรรมแยกแก๊สธรรมชาติและแยก แอมโมเนียในขบวนการกำจัดน้ำทิ้ง

2. ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (Synthetic Zeolite) เกิดจากการทำ ปฏิกิริยาเบสิกออกไซด์ต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ ของซีโอไลต์ที่มีน้ำผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดได้ตั้งแต่เป็นเจล (gelatin) จนถึงรูปที่เป็นรูพรุน (Porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (Sandlike) ได้แก่ Zeolite A, Zeolite Y, Zeolite F, Zeolite M เป็นต้น

2.6.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ปัจจุบันการสังเคราะห์ซีโอไลต์ มีหลายวิธีการ เช่น การใช้ Microwave ในการให้ความร้อน การใช้สารละลายที่มีฟลูออไรด์ การสังเคราะห์โดยไม่ใช้น้ำ เป็นต้น การสังเคราะห์แบบดั้งเดิม ใช้ สารละลายเบสเป็นตัวกลาง บาร์เรอร์ (Barrer, 1950s) สังเคราะห์เลียนแบบซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติ นำไปสู่การสังเคราะห์ซีโอไลต์ใหม่ ๆ ที่มีชนิด โครงสร้าง และอัตราส่วนธาตุต่างๆตามที่เราต้องการ กระบวนการก่อผลึกจะเกิดในระบบปิด (Autogeneous Pressure) ผ่านการเป็นเจลของสารประกอบ ภายใต้สมดุลการเป็นสารละลายและเจล เรียกว่ากระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Process) เมื่อนำ สารละลายหรือเจลของซิลิกา มาผสมกับสารละลายอะลูมินา ในสภาวะเบสที่มีการปั่นกวน จะได้เจล ผสม Aluminosilicate Gel ที่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนและหรือความดันจะเกิดการ เปลี่ยนแปลงผ่านกระบวนการ Hydrolysis และ Condensation ในช่วงแรกบางส่วนจะเกิด Hydrolysis อยู่ในรูปสารละลายโดยอยู่ในรูปของผสมของ Monomer และ Oligomer เป็นเจลที่ไม่ เสถียร (Unstable Gel) โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างตลอดเวลา เป็นเจลสัณฐาน Amorphous Gel การจัดเรียงตัวใหม่จะให้ Aluminosilicate Gel ที่เป็นระเบียบมากขึ้น เรียกว่า เจลกึ่งเสถียร (Metastable Gel) ที่สภาวะนี้สำคัญอย่างยิ่งในการก่อผลึก โดยสามารถเกิด Condensation ไปเป็น unstable Gel Hydrolysis ไปเป็น Primary Building Unit ซึ่งทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated Solution) Condensation เป็น Secondary Building Units ที่เป็น Precursor ในการเกิดผลึกซีโอไลต์

ในการสังเคราะห์จำเป็นต้องควบคุมองค์ประกอบทางเคมี ความเป็นเบส อุณหภูมิ และความดัน หากอุณหภูมิสูงเกินไป สารละลายจะมีประจุสูง ละลายน้ำได้ดี Aluminosilicate Species จะ เสถียรในรูปสารละลายและไม่เกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ หากควบคุมให้เกิด Metastable Gel มากก็จะมี โอกาสเปลี่ยนไปเป็น SBUs มากขึ้น ทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ เรียกช่วงแรกนี้ว่า ช่วงเหนียวนำ (Induction Period) หลังจากนั้นจึงเกิด ช่วงก่อผลึก (Growth Period)



รูปที่ 2.9 แสดงกราฟการเกิดผลึก [9]

Growth ได้ผลึกขนาดใกล้เคียงกัน โครงสร้างจะถูกกำหนดจากชั้น Nucleation ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง และมีขนาดผลึกใหญ่อาจมี องค์ประกอบทางเคมีของผลึกที่ผิวแตกต่างจากในเนื้อผลึกได้ เนื่องจากการตกผลึกจะถูกเหนี่ยวนำจากองค์ประกอบที่มี Al อยู่จึงอาจมีปริมาณ Al ในเนื้อผลึกมากกว่าที่บริเวณผิวนอก เมื่อผลึกขนาดใหญ่ขึ้น จะมีค่า Free Energy of Formation ค่อย ๆ ลดลง Si/Al ต่ำ Free Energy สูง และลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อผลึกโตขึ้น Si/Al สูง หรือการสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิสูง และรูปผลึกที่มีพื้นที่ผิวสูง เช่น เข็ม จะมี free Energy สูงกว่ารูปผลึกเหลี่ยม ในช่วงท้ายของขั้น Crystal growth ผลึกจะหยุดโตเมื่อปริมาณ Aluminosilicate Species ถูกใช้ไปในการเกิดผลึกจนหมด แต่หาก Free Energy of Formation ถูกใช้ไปจนหมด แล้วยังเหลือ Aluminosilicate Species อยู่อาจนำไปสู่การ Nucleation ใหม่ได้

2.6.6 ขั้นการริเริ่มเกิดผลึก (Nucleation)

เมื่อ Aluminosilicate Gel เข้าสู่สภาพ Metastable Gel แล้ว Zeolite Precursors ในรูปที่ 2.9 SBUs เริ่มจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างขนาดเล็ก Nucleation Alumina Species มีบทบาทสำคัญอย่างมากสำหรับซีโอไลต์ Si/Al ต่ำ Alumina Species จะเหนี่ยวนำไอออนบวกในสารละลายให้เกิดการรวมตัวและจัดเรียงโครงสร้างให้มีขนาดใหญ่ขึ้น Si/Al สูง การตกผลึกจะเหนี่ยวนำโดย Template ในสถานะที่อุณหภูมิและความดันสูง สารละลายอึดตัวเร็วยิ่งขึ้นช่วงเวลา Induction จะลดลงเกิด nucleation ได้เร็วที่อุณหภูมิต่ำ สารละลายมีความหนืดสูง การจัดเรียงตัวของ Aluminosilicate Species ช้า อัตราการเกิด nucleation จึงต่ำ Nuclei ไม่เสถียร สามารถถูก hydrolysis กลับไปใน solgel ได้ ในช่วงนี้ การโตของผลึกจะช้า จนถึงระดับ ขนาดวิกฤต (Critical Size) จึงจะเสถียรอยู่ได้

2.6.7 ขั้นการเลี้ยงผลึก (Crystal Growth)

เมื่อ Nuclei มีขนาด critical size พลังงานการเกิดสูงมาก (Free Energy of Formation) และเกิดการเติบโตของผลึกอย่างรวดเร็ว โดยการลำเลียง aluminosilicate species ในเจลไปยัง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลาย ในสภาวะที่เหมาะสมจะไม่เกิด Nucleation ในขั้นตอน crystal ขนาดผลึกไม่เท่ากัน ทำให้ซีโอไลต์ที่ได้ไม่บริสุทธิ์ และอาจมี Amorphous Aluminosilicate ปน การตกผลึกที่สมบูรณ์จะเกิดได้เมื่อการ nucleation ให้ nuclei มี critical size ใกล้เคียงกัน และเกิดขึ้น crystal growth ในเวลารวดเร็ว รวมทั้ง ใช้ aluminosilicate species จนหมดในช่วงท้ายการสังเคราะห์ หากอัตราการเติบโตของผลึก (Crystal Growth) ช้ากว่าอัตราการริเริ่ม (Nucleation Rate) มากจะทำให้เกิด nucleation ขึ้นภายหลังและมีการกระจายของขนาดผลึก

การลดเวลาการตกผลึกทำได้โดย การบ่ม (Aging) เจลของผสมก่อนตกผลึก โดยปั่นกวนเจลเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำโดยไม่ให้ความร้อนเป็นเวลานาน อาจใช้ aging 6-24 ชม. สำหรับการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ Si/Al ต่ำ ที่อุณหภูมิ 80-120 องศาเซลเซียส สำหรับ Si/Al สูง อาจใช้เวลามากกว่า 1 สัปดาห์ การ Aging จะทำให้ Metastable Gel เกิดได้ดี เมื่อให้ความร้อน การ Nucleation เกิดได้เร็ว จำนวน Nuclei มาก เร่งการโตได้อีกทาง

2.6.8 ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ (Synthesis Variables)

- อัตราส่วน Si ต่อ Al Si/Al ratio
- ความเป็นเบส Basicity
- สารเติมเพลท Template
- อุณหภูมิและเวลา Temperature and Time

2.6.9 Si/Al ratio

- เจลที่มี Si/Al ratio ต่ำ จะเกิด โครงสร้างแบบ Cage Structure เช่น Zeolite A
- Si/Al ratio สูง มักจะเกิด โครงสร้าง Channel Structure เช่น ZSM-5 Ferrierite

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบชนิดของซีโอไลต์ [9]

ชนิด	โครงสร้าง	Si/Al
Zeolite A	LTA	1-1.25
Alpha	LTA	2-3
Ferrierite	FER	6-12
Zeolite Y	FAU	1.5-3
Gmelinite GME 3-4	GME	3-4
ZSM-20	FAU	3.5-5
ZSM-5	MFI	15-infinity
EU-1	Novel	50-2500
SSZ-23	CHA	250-750
Beta	BEA	12-infinity

ซีโอไลต์ Si/Al ต่ำ จะตกผลึกได้เร็วกว่า ซีโอไลต์ Si/Al สูง เนื่องจาก alumina species ในเจลก่อให้เกิด interaction ระหว่าง negative charge กับ ไอออนบวก เช่น Zeolite A (Si/Al 1) ที่ 80-100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการตกผลึก 1-2 ชั่วโมง ในขณะที่ Zeolite Y ที่ 100-110 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการตกผลึก 12-48 ชั่วโมง สำหรับพวก Si/Al สูงจะเกิดการตกเรียงตัวของ silica เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

species รอบสารก่อผลึก (Template) ในกรณีนี้ alumina species จะขัดขวางการจัดเรียงตัวของ template ทำให้ตกผลึกช้า เช่น Silicalite (Si/Al ∞) ที่ 150-180 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการตกผลึก 2-3 วัน ในขณะที่ ZSM-5 (Si/Al 15) ใช้เวลา 5-7 วัน

2.6.10 ความเป็นเบส (pH)

เบสจะสลายพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding) ของหมู่ Silanol : Si-OH และเร่งให้เกิดปฏิกิริยา Hydrolysis เพื่อให้เกิด Si-O-Si และ Al-O-Al ความเป็นเบสควบคุมการเกิด Meta-stable Gel และการก่อผลึกหากสูงเกินไป จะทำให้ซิลิกาละลายได้ดีเกินไปจนไม่ก่อผลึก ในกรณีที่ความเข้มข้นเบสเท่ากัน หากใช้ Si/Al ต่างกัน จะได้โครงสร้างแตกต่างกัน ในกรณีที่ความเป็นเบสต่างกัน จะไม่ทำให้ซีโอไลต์เปลี่ยนโครงสร้าง แต่จะมีขนาดเล็กลง เมื่อความเป็นเบสสูงขึ้น เนื่องจากสารละลายเข้าสู่ภาวะอิมมัตวียิ่งยวด และ Metastable Gel ได้เร็ว ทำให้มีอัตรา Nucleation สูง และเกิด Nuclei มาก ทำให้ผลึกมีขนาดเล็กจำนวนมาก เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่ pH ต่ำ ที่ pH ต่ำ จำนวน nuclei เกิดได้น้อย Aluminosilicate Species ที่เหลือจึงไปเลี้ยง Nuclei ให้โตขึ้น ทำให้ผลึกมีขนาดใหญ่ ตัวอย่างเช่นการสังเคราะห์ HZSM-5 ที่ pH 13 จะใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่าได้ผลึกเล็กกว่า การสังเคราะห์ที่ pH 12 เป็นต้น หากใช้ pH สูงไป ผลึกจะมี Si/Al น้อยกว่าที่ควรจะเป็น หากความเป็นเบสสูงเกินไปผลึกจะไม่เสถียร และละลายกลับมาเป็น Aluminosilicate Species เช่นการสังเคราะห์ zeolite A

2.6.11 Template

สารเหนียวน้ำให้เกิดผลึก Template คือสารไอออนบวกมี 2 ชนิดคือ สารเทมเพลตอนินทรีย์ (Inorganic Template) และสารเทมเพลตอินทรีย์ (Organic Template)

2.6.12 ประโยชน์ของซีโอไลต์ในชีวิตประจำวัน

ลักษณะสำคัญที่ทำให้ซีโอไลต์กลายเป็นสารสารพัดประโยชน์ก็คือ โครงสร้างที่เป็นรูพรุนอย่างเป็นระเบียบของซีโอไลต์ ซึ่งอาจใช้เป็นตัวกรองสารที่ต้องการ โดยโมเลกุลที่เล็กกว่าขนาดโพรงซีโอไลต์ ก็จะสามารถผ่านไปได้ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถผ่านออกมา และโมเลกุลที่ต้องการซึ่งมีขนาดพอดีกับโพรงซีโอไลต์ก็จะถูกกักไว้ภายในโพรง แต่ในการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในการกลั่นปิโตรเลียมให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆนั้น ปัจจัยสำคัญมีใช้เรื่องขนาดของโพรงซีโอไลต์อย่างเดียวแต่ยังมีสมบัติทางเคมีของอะตอมที่อยู่รอบๆโครงสร้างผลึกที่มีส่วนทำให้เกิดผลที่ต้องการด้วยเช่นในบางกรณีที่เราต้องการทำให้สารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ (ในกระบวนการปิโตรเคมี) แยกออกกลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลงเพื่อให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ นั้นเอง โดยสรุปแล้วการใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์จะถูกกำหนดด้วยสมบัติพื้นฐานในระดับโมเลกุลของสารซึ่งมีอยู่สามด้านหลักๆด้วยกันได้แก่ เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) เป็นตัวดูดซับ (adsorption) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) หากความเป็นเบสสูงเกินไปผลึกจะไม่เสถียร และละลายกลับมาเป็น aluminosilicate species เช่น การสังเคราะห์ zeolite A

2.6.13 ตัวแลกเปลี่ยนประจุ

เนื่องจากประจุบวกของโลหะที่เกาะกับซีโอไลต์นั้นเกาะอยู่อย่างหลวมๆ มันจึงพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนกับโลหะอื่น เมื่ออยู่ในสารละลายได้ ด้วยหลักการนี้จึงสามารถประยุกต์ใช้กับการลดความเอนกสารเป็นเอนกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระด้างของน้ำ (น้ำที่ไม่กระด้าง หรือน้ำอ่อน นั้น เมื่อเติมสารซัลฟอกลงไป ก็จะเกิดฟองมากมาย หรือจะจำง่าย ๆ ว่า น้ำ กระด้างฟอกสบู่ไม่เป็นฟองก็ได้) โดยโลหะอัลคาไล เช่น โซเดียม หรือ โพแทสเซียม ที่เกาะกับซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียม ซึ่งเป็นประจุของ โลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง และมีการนำซีโอไลต์มาใช้ลดความกระด้างของน้ำแทน ฟอสเฟตในผงซักฟอก เนื่องจากฟอสเฟตนั้นถือว่าเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ด้วยหลักการแลกเปลี่ยนประจุนี้ ทำให้สามารถใช้ซีโอไลต์ในการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถใช้กำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) จากไอเสียเครื่องยนต์ให้กลายเป็นแก๊สไนโตรเจน และ แก๊สออกซิเจนที่ปลอดภัย (อุปกรณ์นี้เรียกว่า แคทาลิติกเวอร์เตอร์ ที่บังคับติดไว้ที่ท่อไอเสียของ รถยนต์รุ่นใหม่ ๆ ทุกคัน) และขจัดไอโซโทปกัมมันตรังสีของซีเซียม และสตรอนเชียมจากกากนิวเคลียร์ ได้อีกด้วย

2.6.14 ตัวดูดซับ

การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับนั้น ใช้ทั้งในกระบวนการดึงน้ำออก (Dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) และการแยกสาร (Seperation) ซึ่งซีโอไลต์นั้นมีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาตามรูปร่างอันเป็นหลักการพื้นฐานของกระบวนการดูดซับระดับโมเลกุล โดยสามารถเลือกให้มีการเลือกดูดซับเฉพาะบางโมเลกุล ส่วนการทำให้แห้งนั้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่มีประจุบวกสามารถดูดซับน้ำได้ดีเป็นพิเศษ และสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ กล่าวคือ เมื่อมีการให้ความร้อน น้ำก็จะระเหยออกไปหมด แต่เมื่อซีโอไลต์เหล่านี้สัมผัสกับไอน้ำอีกครั้ง ก็สามารถดูดซับน้ำได้อีก หรืออาจนำไปใช้ดูดซับสารอื่นแทน เช่น แก๊สไอโอดีน ตะกั่ว หรือแอมโมเนีย แบบย้อนกลับได้เช่นกัน นอกจากนี้ยังใช้ในการแยกแก๊ส ซึ่งโมเลกุลของแก๊สต่างชนิดจะมีความแตกต่างกันในเรื่องของปฏิกิริยาทางไฟฟ้าสถิตกับไอออนโลหะ ในทางกลับกัน ซีโอไลต์บางชนิดจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ แต่จะดูดซับเฉพาะโมเลกุลอินทรีย์เท่านั้น

2.6.15 ประโยชน์อื่นๆ

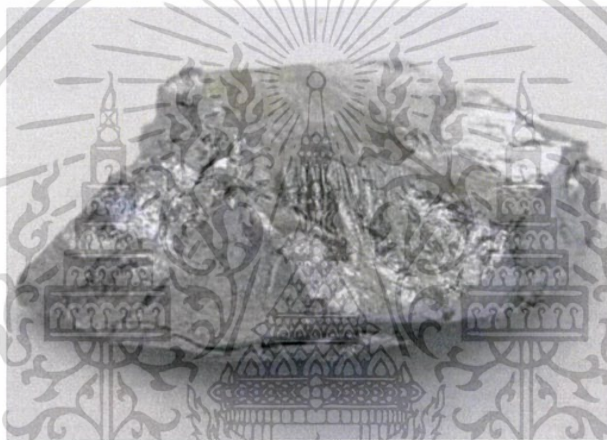
ยังมีการใช้งานซีโอไลต์ในประโยชน์ด้านอื่นๆ อีก เช่น ใช้ในการเกษตร ลดการใช้ปุ๋ยสามารถเก็บกักปุ๋ยอยู่ในดินได้นาน พืชได้ใช้ประโยชน์จากปุ๋ยในดินได้อย่างเต็มที่ สามารถเก็บกักปุ๋ยได้มากกว่า 80% และสามารถดูดจับสารพิษตกค้างในดิน ลดความเป็นพิษให้ดินที่มีสาเหตุจากสารตกค้างของยาฆ่าหญ้าและยาฆ่าแมลง และช่วยทำให้ดินร่วนซุย ดินซึมผ่านน้ำได้ง่าย ระบายน้ำได้ดี ในเชิงการเกษตรนั้น เป็นวิธีการที่เรียกว่า Zeoponic หมายถึงการนำซีโอไลต์ธรรมชาติมาปรับเปลี่ยนองค์ประกอบบริเวณที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ ใส่ประจุบวกที่เป็นสารอาหารของพืชลงไปแทนทำให้โมเลกุลของซีโอไลต์กลายเป็นแหล่งอาหารของพืช ซึ่งสาร อาหารนั้นๆ จะค่อยๆ ถูกปลดปล่อยออกมา ทำให้สารอาหารไม่ถูกชะล้างไปโดยง่ายตาย เป็นการประหยัดสารอาหารได้อีกทางหนึ่ง ในการเลี้ยงสัตว์ ซีโอไลต์สามารถดูดซึมสารพิษออกจากทั้งตัวสัตว์ และอวัยวะภายในระบบย่อยอาหาร นอกจากนั้น ซีโอไลต์ยังมีผลในการกระตุ้นให้ระบบย่อยและดูดซึมอาหารของสัตว์เหล่านั้นทำงานได้ดีขึ้นอีกด้วย และที่สำคัญยังช่วยลดกลิ่นเหม็นของมูลสัตว์ที่ขับถ่ายออก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 โครเมียม (Chromium) [10]

โครเมียม (Chromium) เป็นธาตุโลหะหนักที่พบได้ทั่วไปในน้ำ ดินหรือหิน ถูกนำมาใช้ประโยชน์มากในทางอุตสาหกรรม อาทิ การชุบโลหะ การผลิตสีย้อม และสีอุตสาหกรรมอื่นๆ ถือเป็นโลหะอันตรายชนิดหนึ่งที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม

โครเมียมจัดเป็นธาตุโลหะหนัก (Heavy Metal) ที่มีความหนาแน่นมากกว่า 5 กิโลกรัม/ลิตร เป็นธาตุที่พบมากเป็นอันดับ 21 ของธาตุที่พบบนโลก มีลักษณะเป็นโลหะเงินสีขาว มีแวววาว มีความแข็งแรงทนต่อสภาพการกัดกร่อนได้ดี สามารถตัด และขึ้นรูปได้ หากมีความบริสุทธิ์สูงจะมีสีขาวออกฟ้าอ่อน ถูกค้นพบครั้งแรกโดยบังเอิญ เมื่อ ค.ศ. 1797 โดยนักเคมีชาวฝรั่งเศส ชื่อ L.N. Vauquelin จากการทดลองสกัดแร่ Siberian red lead ($PbCrO_4$) และตั้งชื่อให้ว่า โครเมียม (Chromium) มาจากภาษากรีกคำว่า Chroma แปลว่า สี (Color) เนื่องจากสารประกอบของโครเมียมสามารถให้สีได้หลากหลาย



รูปที่ 2.10 โครเมียม [10]

2.7.1 ลักษณะเฉพาะ

- ชื่อ : โครเมียม (Chromium)
- สัญลักษณ์ : Cr
- เลขอะตอม : 24
- น้ำหนักอะตอม : 51.996
- การจัดระดับอิเล็กตรอนระดับนอก : $3d^5, 4s^1$
- จุดหลอมเหลว : 1,890 องศาเซลเซียส
- จุดเดือด : 2,480 องศาเซลเซียส
- เลขโปรตอน : 24
- เลขนิวตรอน : 28
- ประเภท : โลหะทรานซิชัน(Transition metal)
- ความหนาแน่นที่ 293 °K, g/cm^3 : 7.19
- สี : เงินเทา
- ความหนาแน่น (g/cm^3) : 7.2
- อิเล็กโตรเนกาติวิตี : 1.56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

– ออกซิเดชันสเตท (ค่า+) : 2, 3, 6

– ค่าความต่างศักย์ E(V) : -0.91

โครเมียมเป็นโลหะธาตุสีเทาเงิน อยู่ในกลุ่ม VI B ของตารางธาตุ สารประกอบของโครเมียมมีหลายกลุ่ม ได้แก่ กลุ่มประจุ 0, 2, 3 และ 6

– กลุ่มประจุ 0 ซึ่งก็คือ ธาตุโครเมียม (Cr)

– กลุ่มประจุ 2 (Divalent Chromium) เป็นโครเมียมที่มีประจุบวก 2 (Cr^{+2}) เป็นกลุ่มที่มีความเป็นพิษน้อย

– กลุ่มประจุ 3 (Trivalent Chromium) เป็นโครเมียมที่มีประจุบวก 3 (Cr^{+3}) เป็นโครเมียมที่สามารถพบในร่างกายมนุษย์ มีบทบาทสำคัญในการทำงานของฮอร์โมนอินซูลินที่ควบคุมระดับน้ำตาลในเลือด

– กลุ่มประจุ 6 (Hexavalent Chromium) เป็นโครเมียมที่มีประจุบวก 6 (Cr^{+6}) เป็นโครเมียมที่ถูกใช้มากในอุตสาหกรรมต่างๆ

โครเมียมที่พบในธรรมชาติมักอยู่ในรูปกลุ่มประจุ 3 (Cr^{+3}) และกลุ่มประจุ 6 (Cr^{+6}) เนื่องจากความคงตัวของไอออนที่มีออกซิเจน สำหรับโครเมียม Cr^{+6} มักพบในรูปสารประกอบเชิงซ้อนประจุลบของ CrO_4^{2-} หรือ HCrO_4^- เมื่ออยู่ในสภาวะไม่มีออกซิเจนจะเปลี่ยนรูปเป็นโครเมียมบวก 3 (Cr^{+3}) ที่มีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ และตกตะกอนในท้องถิ่น

2.7.2 ประโยชน์ของโครเมียม

โครเมียมถือเป็นโลหะหนักที่นำมาใช้มากในอุตสาหกรรมทั่วโลก ในหลายด้าน ได้แก่

1. ใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ซึ่งอาจมีการใช้ผสมมาก กว่าร้อยละ 18
2. ใช้เป็นส่วนผสมกับเหล็ก นิกเกิล และโลหะอื่นๆ เพื่อผลิตเหล็กอัลลอยที่แข็งแรง ทนต่อการกัดกร่อน และความร้อนได้สูง
3. ใช้เป็นสารชุบโลหะ เคลือบโลหะ รวมถึงพลาสติกเพื่อให้เกิดความมันเงา ป้องกันการกัดกร่อน เช่น อุตสาหกรรมชิ้นส่วนรถยนต์ เป็นต้น
4. ใช้เป็นส่วนประกอบในการผลิตสีย้อมหรือเม็ดสี เช่น Chrome oxide green (Cr_2O_3), Chrome yellow (PbCrO_4), Chrome orange ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$) รวมถึงใช้เป็นสารช่วยย้อมติดสีในอุตสาหกรรมสิ่งทอ และย้อมผ้า
5. ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง ในรูปสารประกอบของ $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$
6. ใช้เป็นส่วนผสมของสารฆ่าเชื้อรา และน้ำยารักษาเนื้อไม้
7. ใช้ผลิตตัวยับยั้งฝุ่น และป้องกันการกัดกร่อนของเครื่องยนต์ดีเซล
8. ใช้เป็นสารยับยั้งการเกิดสนิม เช่น สารประกอบไดโครเมต
9. ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตแก้วสี โดยเฉพาะโครเมียมบวก 3
10. ใช้ในกระบวนการผลิตอิฐทนความร้อน
11. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และการสังเคราะห์ทางเคมี
12. ใช้ในทางการแพทย์ เช่น Chromium isotope (Cr^{51})

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.3 การปนเปื้อนสิ่งแวดล้อมและความเป็นพิษ

2.7.3.1 มลพิษทางน้ำ

โครเมียมที่พบในน้ำเสีย และถูกปล่อยลงสู่แม่น้ำลำคลอง ส่วนมากจะอยู่ในรูปโครเมียมบวก 6 ทั้งในรูปโครเมียมอิสระ และเกลือของโครเมียม สำหรับเกลือของโครเมียม Cr^{+6} เช่น โครเมียมไตรออกไซด์ (Chromium trioxide, CrO_3) และโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) จะไม่ตกตะกอนหรือรวมตัวกับดิน จึงสามารถเคลื่อนย้ายไปตามแหล่งน้ำไหล และน้ำใต้ดินได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ปนเปื้อนไปกับแหล่งน้ำดิบสำหรับทำน้ำมาใช้อุปโภค และบริโภคของมนุษย์ได้ง่าย



รูปที่ 2.11 แหล่งน้ำที่ปนเปื้อนโครเมียม [10]

ส่วนโครเมียมบวก 3 (Cr^{+3}) ในธรรมชาติที่โอกาสที่มนุษย์จะสัมผัสหรือรับเข้าร่างกายจะพบได้น้อยกว่าโครเมียมบวก 6 (Cr^{+6}) โดยจะพบโครเมียมบวก 3 (Cr^{+3}) ได้ที่พีเอชต่ำกว่า 3.6 เท่านั้น และจะไม่น่าก่อความเป็นพิษ และอันตรายต่อมนุษย์ แต่หากได้รับในปริมาณมากเกินไปเกินความต้องการของร่างกายก็มักจะมีผลต่อระบบการทำงานที่เกี่ยวข้องกับการนำน้ำตาลมาใช้ผิดปกติได้ การตกตะกอนของโครเมียมบวก 3 (Cr^{+3}) และโครเมียมบวก 6 (Cr^{+6}) นิยมใช้สารเคมีในการปรับพีเอชให้ให้มีการเปลี่ยนรูปตกตะกอน ได้แก่ ปูนขาว ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) และโซดาไฟ (NaOH)

2.7.3.2 มลพิษทางอากาศ

โครเมียมที่แพร่กระจายเข้าสู่สิ่งแวดล้อมทางอากาศ ส่วนมากมาจากแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการทำเหมืองแร่ อุตสาหกรรมพ่นสี เป็นต้น ซึ่งมักจะแพร่กระจายในรูปของฝุ่น และละอองสารที่มีการปนเปื้อนของโครเมียมผสมอยู่ การแพร่กระจายในรูปแบบนี้มักพบคนงาน หรือคนในชุมชนใกล้เคียงมีโอกาสได้รับสารโครเมียมเข้าสู่ร่างกายมากที่สุด และเมื่อฝุ่นหรือละอองสารตกตะกอนจะแพร่กระจายเข้าสู่แม่น้ำลำคลองโดยการชะของฝนต่อไป

ประเทศไทยมีการตรวจพบปริมาณการปนเปื้อนของโครเมียม ในแหล่งน้ำบริเวณอุตสาหกรรมของกรุงเทพฯ และปริมณฑล ซึ่งมีระดับการปนเปื้อนอยู่ระหว่าง 0.0007-0.12 ไมโครกรัม/ลิตร และพบการปนเปื้อนในแม่น้ำเจ้าพระยาบริเวณโซนอุตสาหกรรมประมาณ 0.15-0.26 ไมโครกรัม/ลิตร ทั้งนี้ในปัจจุบันอาจมีปริมาณการปนเปื้อนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมมากขึ้น

2.7.3.3 พิษโครเมียม

ภาวะความเป็นพิษของโครเมียมที่มีต่อร่างกายมนุษย์ ส่วนมากมักเกิดจากการได้รับพิษของโครเมียมบวก 6 (Cr^{+6}) ที่ปัจจุบันมีการใช้มากในอุตสาหกรรมจนถึงเป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารได้ หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่างๆที่มนุษย์ใช้งาน ทำให้มีการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อม และมีโอกาสเข้าสู่ร่างกายมนุษย์มากที่สุด อาการเป็นพิษแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

2.7.3.3.1 พิษเฉียบพลัน ความเป็นพิษเฉียบพลันมักพบในผู้ป่วยที่ได้รับโครเมียมบวก 6 (Cr^{6+}) เช่น กรดโครมิกและโปแตสเซียมไดโครเมท โดยพบอาการเฉียบพลันหลังได้รับสารโครเมียมเข้าร่างกาย คือ มีอาการอาเจียน ปวดท้องรุนแรง อาการท้องเสีย มีเลือดออกในกระเพาะอาหาร หากได้รับในปริมาณมากจะทำให้เกิดการช็อค และเสียชีวิตได้ ขนาดที่ทำให้เสียชีวิตได้ คือ ปริมาณ 1–3 กรัม

2.7.3.3.2 พิษเรื้อรัง เป็นลักษณะของพิษโครเมียมที่เกิดจากการที่ร่างกายได้รับในปริมาณน้อยถึงปานกลาง และมีการสะสมเป็นเวลานาน อาการของพิษจะค่อยๆเริ่มปรากฏกับอวัยวะต่างๆของร่างกาย เช่น การระคายเคืองบริเวณผิวหนัง การเกิดแผลเรื้อรัง แผลหายช้า กระจกพรุน และผนังกันจมูกทะลุ รวมถึงการเกิดมะเร็งในอวัยวะต่างๆ โครเมียมบวก 6 (Cr^{6+}) ถูกจัดให้เป็นสารที่มีอันตรายมาก มีความเป็นพิษรุนแรงกว่าโครเมียมบวก 3 (Cr^{3+}) มากกว่าร้อยเท่า หากได้รับเข้าร่างกายเพียงเล็กน้อยจะมีการสะสมทำให้เกิดพิษเรื้อรัง และเกิดมะเร็งในอวัยวะต่างๆตามมา หากได้รับสารโครเมียมบวก 6 ในปริมาณความเข้มข้นมากจะเกิดการกัดกร่อนผิวหนัง อวัยวะระบบทางเดินหายใจเสียหายอย่างฉับพลัน โครเมียมบวก 3 (Cr^{3+}) เป็นธาตุโลหะหนักที่พบในร่างกายมนุษย์ หากร่างกายขาดโครเมียมชนิดนี้จะทำให้เกิดโรคเกี่ยวกับน้ำตาล เช่น โรคกลูโคสซูเรีย (Glycosuria) ทำให้มีการเพิ่มปริมาณของอินซูลิน (Serum insulin) คอเลสเตอรอล (Cholesterol) และ ไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ในร่างกาย รวมไปถึงยับยั้งการเจริญเติบโต การทำงานของเส้นโลหิต และแก้วตาอีกเสบ

2.8 การเร่งปฏิกิริยา [11]

2.8.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นตัวเร่งที่มีสถานะเดียวกันกับตัวทำปฏิกิริยา แต่กลไกในการเร่งแตกต่างกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อเดียวกัน จะเกิดการละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม ตัวอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อสารเดียวกันกับตัวทำละลาย คือ ไอออนไฮโดรเจน (H^+) ในเอสเทอร์ของกรดคาร์โบซิลิก เช่น การทำปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดเมทิลอะซิเตต จากกรดแอสติก และเมทานอล

2.8.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวิวัฒนาการต่างกัน เรียกว่า การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวิวัฒนาการแก๊สหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิวของตัวปฏิกิริยาที่สำคัญ ๆ ในอุตสาหกรรมผลิตสารเคมีจะใช้การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริก และการผลิตตัวเร่งกำจัดไอเสีย เป็นต้น

2.8.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์

ในการเกิดปฏิกิริยาใดๆ ก็ตามต้องอาศัยพลังงานจำนวนหนึ่งเพื่อกระตุ้นให้สารเข้าสู่สภาพเปลี่ยน (Transition state) พลังงานที่เพิ่มเข้าไปนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งปฏิกิริยาเคมีทุกชนิดจะต้องผ่านสภาพเปลี่ยนนี้ก่อนที่จะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา การที่เอนไซม์สามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้นเนื่องจาก เอนไซม์จะไปลดระดับพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้สารอยู่ในสภาพเปลี่ยน ทำให้สารที่ทำปฏิกิริยาขึ้นไปอยู่ในสภาพเปลี่ยนได้ง่ายขึ้น โอกาสที่จะได้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจึงมีมากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง แต่พลังงานของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่เปลี่ยนแปลง

2.9 การพิสูจน์เอกลักษณ์

2.9.1 วิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis : TGA) [12]

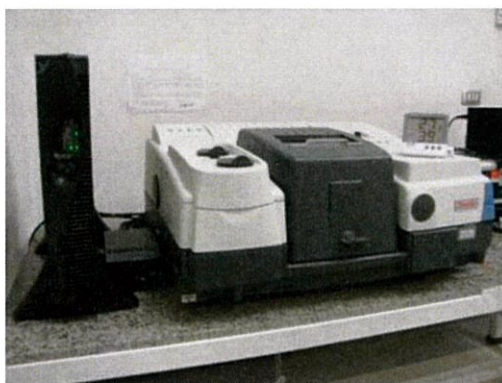
วิธีการนี้สามารถหาปริมาณน้ำในผลึกและปริมาณของโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เครื่องมือ Thermo gravimetric เป็นเทคนิคซึ่งอาศัยการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องของน้ำหนักของสารที่หายไป เมื่อได้รับความร้อนหรือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราคงที่ค่าหนึ่ง อุณหภูมิที่ใช้จะเริ่มต้นตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 800 องศาเซลเซียส โดยมีอากาศป้อนเข้าไปในระบบเท่ากับ 10 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 2.12 เครื่อง Thermal Gravimetric Analysis (TGA) [12]

2.9.2 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Fourier Transform Infrared Spectrometer : FT-IR) [12]

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เป็นเครื่องมือที่ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์โมเลกุลของสาร โดยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด และเกิดการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole Moment) ในโมเลกุล เนื่องจากการสั่น (Vibration) หรือการหมุน (Rotation) ซึ่งสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์อาจอยู่ในรูปของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สก็ได้



รูปที่ 2.13 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) [12]

2.9.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) [12]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาขนาด ลักษณะพื้นผิว และโครงสร้างภายนอกของผงสารตัวอย่าง และมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Cold cathode field emission มีความแยกชัดสูงในระดับ 1.5 นาโนเมตร ที่ 15 kV มีการควบคุมการทำงานด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ สามารถบันทึกรูปที่ถ่ายไมโครกราฟ ติดตั้งพร้อม Secondary Electron Detector, Backscattered Electron Detector และ Energy Dispersive X-ray (EDX)

ขั้นตอนการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

- 1) โรยผงลงบนแผ่นทองแดงที่ติดอยู่บนแท่นทองเหลืองเพื่อทำเป็นชิ้นงาน
- 2) ต่อมานำชิ้นงานมาเคลือบทองเพื่อให้ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้
- 3) นำชิ้นงานมาถ่ายภาพโครงสร้างทางจุลภาคและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี



รูปที่ 2.14 เครื่อง Scanning electron Microscope (SEM) [12]

2.9.4 การวิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอ็กซ์ (X-ray Fluorescence Spectrometer : XRF) [13]

เป็นเทคนิคที่นิยมใช้แพร่หลาย ในการวิเคราะห์ธาตุทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ ไม่ว่าจะ เป็นงานด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การวิเคราะห์ธาตุที่มีความเป็นพิษที่อยู่ในอากาศ ด้านธรณีวิทยา เช่น การวิเคราะห์แร่ ดิน หิน โดยไม่ทำลายตัวอย่าง มีการเตรียมตัวอย่างเพียงเล็กน้อย และให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว ด้านชีววิทยา ด้านการแพทย์ เช่น การวิเคราะห์สารที่อยู่ในเส้นผม และเล็บ ด้านอุตสาหกรรม เช่น ใช้ในการควบคุมกระบวนการ และควบคุมคุณภาพ การตรวจวัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นพิษในน้ำมันดิบ และอื่นๆ อีกมากมาย โดยทั่วไปแล้วเครื่อง X-ray Spectrometer จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี (X-ray Tube) และเครื่องตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ จะเกิดขึ้นเมื่อ X-ray Tube เร่งอิเล็กตรอนให้มีศักย์สูงพุ่งเข้าชนกับเป้าโลหะ แล้วให้รังสีเอ็กซ์ที่มีความเข้มสูงออกมา ทั้งนี้ การเลือกชนิดของเป้าขึ้นกับตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ซึ่ง โดยทั่วไปจะ ใช้ทั้งสแตน โรเดียม โมลิบดีนัม หรือโครม ส่วนไอโซโทปกัมมันตรังสีที่นิยมใช้เป็น แหล่งกำเนิดรังสี ได้แก่ Fe-55, Co-57, Cd-109 และ Am-241 เครื่องตรวจวัดแบบสถานะของแข็ง (Solid-State) เหมาะสำหรับการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ ที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมของตัวอย่าง ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะเป็น Si(Li) และ HPGe ซึ่งทำงานที่ อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจะมีอยู่ 2 ประเภท คือ Wavelength Dispersive XRF (WD-XRF) และ Energy Dispersive XRF (ED-XRF)



รูปที่ 2.15 เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) [13]

2.9.5 การคายซับ ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Desorption : TPD) [14]

วิเคราะห์ความเป็นกรด ด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊ส และตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว้ (active sites) เป็นตำแหน่งกรด สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า การคายซับแอมโมเนีย ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (NH₃-TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับ จะมีสมบัติเป็นกรด

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ฐิตยา โชติบวรสิทธิ์ และ คณะ (2013) [15] ศึกษาการเตรียมโลหะออกไซด์ Cu-Zn-Al โดยการตกตะกอนร่วมระหว่าง (Cu(NO₃)₂•3H₂O), (Zn(NO₃)₂•6H₂O) และ (Al(NO₃)₃•9H₂O) ด้วย Na₂CO₃ ในอัตราส่วน Cu:Zn:Al เท่ากับ 6:3:1 แล้วเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารประกอบออกไซด์ CuO-ZnO-Al₂O₃ หรือ Cu-Zn-Al และทำการเตรียมซีโอไลต์ HZSM-5 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเจือ Zr ในปริมาณ 0, 2, 4 และ 6 % โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการแบบเปียกชุ่มแบบพอดี้ แล้วเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ดังนี้ จากเทคนิค TGA พบการสลายตัวของ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 และ CuCO_3 ในช่วงอุณหภูมิ 153.488 ถึง 423.257 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์ผลึกและอสังฐานด้วยเทคนิค XRD พบว่า Cu-Zn-Al ก่อนเผาพบสารประกอบออกไซด์ คือ CuO และ ZnO แต่ Cu-Zn-Al หลังเผาพบ CuO ส่วนซีโอไลต์ HZSM-5 พบว่าพีคของซีโอไลต์เลื่อนไปที่ตำแหน่ง 2-Theta เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Zr ที่เติมลงไป ซึ่งให้ผลการทดลองตรงกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของธาตุด้วย เทคนิค XRF พบว่า CuO-ZnO- Al_2O_3 ก่อนและหลังเผามีปริมาณธาตุ Cu, Zn และ Al ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในทำนองเดียวกันซีโอไลต์ HZSM-5 พบปริมาณของ Zr เพิ่มขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค BET พบว่า CuO-ZnO- Al_2O_3 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 87.92 ตารางเมตรต่อกรัม, ปริมาตรรูพรุน 0.3144 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่ารูพรุนเฉลี่ย 222.9 นาโนเมตร ส่วนในซีโอไลต์ HZSM-5 พบว่า เมื่อเติม Zr ในปริมาณ 4 % ส่งผลให้พื้นที่ผิวมีปริมาณมากที่สุด 509.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม, ปริมาตรรูพรุน 0.09117 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 24.09 นาโนเมตร

Jehad Abu Dahri และคณะ (2012) [16] ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งกรดในการสังเคราะห์ DME ที่ต่างชนิดกัน ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, HZSM-5, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) จากการทดลองทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีความเสถียรมากที่สุด นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ยังมีประสิทธิภาพการทำงานสูง สำหรับปฏิกิริยาการคายน้ำที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และผลของกรดในส่วนที่ผสมตัวเร่งออกไซด์ ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่า CuO-ZnO- Al_2O_3 /HZSM-5 ในอัตรา 3:1 ได้มีประสิทธิภาพในการทำงานต่อเนื่องได้ถึง 212 ชั่วโมง และจะให้ไดเมทิลอีเทอร์คงที่ทุกช่วงตลอดเวลา หลังจากนั้นก็จะลดลง เนื่องจากเกิดการก่อตัวของโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Javier Ereña และคณะ (2013) [17] ศึกษาผลของโลหะ (CuO-ZnO- Al_2O_3) ที่ใส่ใน HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุงด้วย NaOH ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเตรียมตัวเร่งออกไซด์ Cu-Zn-Al ในอัตราส่วน 4.5:4.5:1.0 คม pH ที่ 6.8-7.2 ทั้งหมด 3 วิธี คือวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (wet-impregnation), วิธีการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) และวิธีการตกตะกอนร่วมโดยการผสมกันทางกายภาพ (wet physical mixing) แล้วนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ICP-AES, XRF, BET, TPR, DSC และ TPD เมื่อนำผลของทั้ง 3 วิธีมาเปรียบเทียบกันพบว่า ผลจากเครื่อง BET วิธี impregnation ได้ค่า BET เท่ากับ 238 ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดทำให้ตัวเร่งที่ได้จะมีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้วิธี impregnation ยังมีค่าความเป็นกรดสูงที่สุดอีกด้วย ส่วนวิธี wet physical mixing จะมีอัตราส่วนตัวเร่งใกล้เคียงที่กำหนดไว้มากที่สุดคือ 4.5:4.7:1.0 และเป็นวิธีที่ได้ไดเมทิลอีเทอร์ออกมามากที่สุด

Reza Khishbin และคณะ (2012) [18] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CuO-ZnO- Al_2O_3 สังเคราะห์ CuZnAl กับ HZSM-5 สารตั้งต้นคือ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ โดยอัตราส่วน 6 : 3 : 1 และนำ CuO-ZnO- Al_2O_3 มาผสมกับ HZSM-5 ในอัตราส่วน 2:1 โดยวิธีการทำให้อิมตัว (Impregnation) วิธีการตกตะกอนร่วมโดยการผสมกันทางกายภาพ (Co-precipitation Physically mixing) วิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้อัลตราซาวด์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Combined Co-precipitation Ultrasound) หลังจากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FESEM, และ BET จากการวิเคราะห์ด้วยผิวหน้าด้วยเครื่อง BET พบว่า อนุภาคที่เตรียมด้วยวิธี Impregnation จะมีพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนมากที่สุด และวิธี Combined Co-precipitation Ultrasound จะทำให้อนุภาคของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ เคลือบบนพื้นที่ผิวของ HZSM-5 ได้อย่างเป็นระเบียบ เนื่องจากพลังงานของอัลตราซาวด์

Suk-Hwan Kang และคณะ (2008) [19] ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ในซีโอไลต์ (Ferrierite, ZSM-5 และ Y) และทำการปรับปรุงซีโอไลต์โดยการเจือเซอร์โคเนียม 3%wt. โดยการทำให้อิมพิวเตอร์ (Impregnation) อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เเผาที่ 400 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง และทำการตกตะกอน $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 = 46/40/14$ โดยน้ำหนัก โดยมีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 เเผาแคลไซน์ที่ 350 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารประกอบ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ และซีโอไลต์ที่ได้ทำการเจือไว้มาผสมกันในอัตราส่วน 70 : 30 %wt. ผสมกันและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิค BET, BJH, SEM, XRD และ NH_3 -TPD พบว่า $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ในซีโอไลต์ที่เจือเซอร์โคเนียมชนิด Ferrierite ให้ค่าการเลือกของ DME มากที่สุด มีความเสถียรสูง

Dongsen Mao และคณะ (2010) [20] ได้ทำการศึกษา การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ กับ HZSM-5 ที่เจือด้วยแอนติโมนี โดยปรับอัตราส่วนของแอนติโมนีที่ทำการเจือลงไป (0-30 % wt.) โดยทำการผสมใน Ball Mill เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เเผาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง ผสมกับ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ เป็นสารมาตรฐาน โดยใช้อัตราส่วน HZSM-5 ที่เจือแอนติโมนี : $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 = 1:4$ ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งด้วยวิธี NH_3 -TPD และ TCD พบว่าการเลือกของ DME เพิ่มขึ้นเมื่อเจือแอนติโมนี ใน HZSM-5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือแอนติโมนีลงไปทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีเยี่ยม มีเสถียรภาพ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง และความดันเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง

Somaiyeh Allahyari และคณะ (2014) [21] โครงสร้างนาโนของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ สังเคราะห์จากสารตั้งต้น พวกไนเตรตและอะซิเตดภายใต้การแผ่รังสี ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FESEM, BET, FT-IR และ EDX ผลการทดลองแสดงชนิดของสารตั้งต้นและอิทธิพลของการแผ่รังสีอย่างมีนัยสำคัญบนโครงสร้างทั่วไป, สัญญาณวิทยา, พื้นที่ผิว และหมู่ฟังก์ชัน โดยสังเกตจากหมู่อะซิเตดของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ มีหมู่ CuO ที่เป็นผลึกขนาดเล็กทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้นและมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างองค์ประกอบ ในการเปรียบเทียบกับหมู่ไนเตรต การสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยานาโนด้วยลักษณะทางสัญญาณวิทยาที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสารสังเคราะห์วิธีทั่วไป และอัตราการเพิ่มขึ้นของการแผ่รังสีทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง ทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้นและมีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ผลึกของ CuO ต่ำ ในการแผ่รังสีสูงนำไปสู่การมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้รับการทดสอบที่อุณหภูมิ 200-300 องศาเซียส ความดัน 10-40 บาร์ ด้วยความเร็ว 18,000-36,000 cm³/g h โดยมีส่วนประกอบของก๊าซที่ไหลเข้ามี H₂/CO = 2/1 ในเครื่องปฏิกรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนของอะซิเตดมีระดับที่สูงขึ้นของการกระจายตัวที่ดีกว่าในเทอมของการแปลง CO และผลการเกิดDME ในขณะที่เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการแปลง CO และการเกิดDME ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโดยตรงของ DME การแปลง CO และผลการเกิด DMF ซึ่งผลผลิตทั้งสองมีการเพิ่มขึ้นจากสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผลของวิธีการตกตะกอนร่วมมีตัวเร่งปฏิกิริยานาโนที่มีเสถียรภาพมากขึ้น ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ในการลดลงของ 18% และ 58% ในเทอมของการแปลง CO และผลการเกิด DME ตามลำดับในเวลา 24 ชั่วโมงในการทดสอบ

Jong Wook Bae และคณะ (2009) [22] การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการตกตะกอนร่วมของ Cu-ZnO-Al₂O₃ / Zr-ferrierite (CZA-ZrFER) ที่มีความแตกต่างของ Zr 0-5 WT.% ได้รับการทดสอบเพื่อการสังเคราะห์โดยตรงของ dimethylether (DME) จากการขาดของH₂ และ ซิวมวลที่ได้มาจาก syngas (H₂/CO อัตราส่วนโดยโมล = 0.93) ปัจจัยเช่นการแปลง CO และผลการเกิด DME แสดงให้เห็นสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา bifunctional 3 WT. ferrierite% Zr การศึกษาลักษณะการทำงานบนตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นพื้นที่ผิวเป็นกรดโดยคายอุณหภูมิโปรแกรมของแอมโมเนีย (NH₃-TPD) reducibility ของ CuO จากการลดลงของอุณหภูมิโปรแกรม (TPR) วัดทองแดงพื้นที่ผิวโดย N₂O วิธีการเตเตรททองแดงโดยการวิเคราะห์ IR และอนุภาคขนาดวัดโดยใช้เทคนิคและการวิเคราะห์ TEM จำนวนพื้นที่ความเป็นกรดวัดจาก NH₃-TPD บนตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional การลดลงการเพิ่ม Zr ในขณะเดียวกันความแข็งแรงเป็นกรดจะพบว่ามีน้อยที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงประสิทธิภาพที่ดีที่สุด การลดลงของออกไซด์ทองแดงและพื้นที่ผิวของโลหะทองแดงยังแสดงค่าสูงสุดของพวกเขาที่องค์ประกอบ Zr เดียวกันแสดงให้เห็นว่าสิ่งเหล่านี้มีความรับผิดชอบในการทำงานที่เหมาะสมของ bifunctional CZA-ZrFER ตัวเร่งปฏิกิริยา บทบาทของชนิดทองแดงซึ่งปรับปรุงได้อย่างง่ายดายด้วยขนาดอนุภาคขนาดเล็กและพื้นที่ความเป็นกรดที่มาก นอกจากนี้ยังมีการเน้นย้ำในการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกันจาก syngas จะ DME บนตัวเร่งปฏิกิริยา bifunctional ลักษณะการทำงานที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา bifunctional ยังมีความสัมพันธ์ที่ดีกับพื้นที่ผิวโลหะทองแดงและปริมาณของพื้นที่ที่เป็นกรดที่มีความแข็งแรงจากกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

Jehad Abu-Dahrieh และคณะ (2012) [23] ในที่นี้จะตรวจสอบการใช้งานของออกไซด์ CZA ที่แตกต่างกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง กรด (NH₄-ZSM-5 HZSM-5 หรือ C- Al₂O₃) สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ จาก syngas มันก็พบว่า กรด ที่เป็นของแข็งซึ่ง มีความจำเป็นสำหรับ ฟังก์ชันการคายน้ำ ของระบบ admixed ที่ CZA / HZSM -5 ตัวเร่งปฏิกิริยา bifunctional มี ส่วน กรด 0.25 แสดงให้เห็นว่า มีความมั่นคงสูง ในช่วงระยะเวลา ต่อเนื่อง 212 ชั่วโมง ในฐานะที่เป็น ระบบนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เป็นข้อสังเกต ที่จะหลวม รอบ 16.2 % ของกิจกรรม เริ่มต้น ในช่วง ปฏิบัติการนี้ การศึกษาครั้งนี้ ต่อไป สํารวจ CZA/HZSM -5 ตัวเร่งปฏิกิริยา bifunctional ในแง่ของ กลไก การเสียม ของมัน สืบสวน TPO แสดงให้เห็นว่า การเสียม ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เกี่ยวข้องกับ โค้ก วางลงบนเว็บไซต์ โลหะ ; อินเตอร์เฟซ ระหว่างเว็บไซต์ โลหะ และการสนับสนุน ที่อยู่ใกล้ โลหะ สนับสนุน และ สนับสนุนตัวเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Alejandra Maria Santa Arango และคณะ [24] ปรับปรุง ZSM-5 โดย Cr และ W ด้วยวิธี Impregnation, Isomorphous substitution และ Ion exchange โดย ZSM-5 เตรียมจาก Na-ZSM-5 โดยวิธี Ion exchange กับสารละลาย NH_4NO_3 0.2 โมล จะได้ $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ แล้วเผา 550°C 10 ชม. จะได้เป็น HZSM-5 เตรียม Cr-HZSM-5 (i) เตรียมจาก $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ โดยวิธี Ion exchange กับสารละลาย $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0.2 โมล เผาที่ 550°C 6 ชั่วโมง เตรียม W HZSM 5 (1), W HZSM-5 (2) และ W-HZSM-5 (3) เตรียมจาก $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ โดยวิธี Impregnation กับ $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ 1, 2 และ 3% เผาที่ 550°C 6 ชม. เตรียม Cr-HZSM-5 (0.5), Cr-HZSM-5 (1) และ Cr-HZSM-5 (2) โดยวิธี Isomorphous substitution ของ Cr กับ gel molar นำไปตรวจสอบด้วย XRD, AA, SA, XRF, TPD, TCD, FT-IR และ CDD ผลการทดสอบพบว่า Cr-HZSM-5 (i) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. น้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized Water)
2. คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Assay 99.5%, Laboratory Reagents & Fine Chemicals
3. ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Assay 98%, Laboratory Reagents & Fine Chemicals
4. อลูมิเนียมไนเตรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) Assay 98%, Laboratory Reagents & Fine Chemicals
5. โครเมียมไนไตรด์ไฮโดรคลอริก Assay 98%, Laboratory Reagents & Fine Chemicals
6. HZSM-5 (Zeolite HZSM-5) Series HSZ-800-840NHA ผลิตโดย TOSOH
7. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) Assay 99.5%-100.5%, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ (CZA)

- | | |
|-------------------------------------|-----------------|
| 1. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 500 ml | จำนวน 1 ใบ |
| 2. กรวยแยก ขนาด 500 ml | จำนวน 2 ใบ |
| 3. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water Bath) | จำนวน 1 ใบ |
| 4. เครื่องปั่นกวน | จำนวน 1 อัน |
| 5. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง | จำนวน 1 อัน |
| 6. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง | จำนวน 1 เครื่อง |
| 7. ชุดอุปกรณ์การกรองแบบลดความดัน | จำนวน 1 เครื่อง |
| 8. ตู้อบ | จำนวน 1 เครื่อง |
| 9. เต้าเผา | จำนวน 1 เครื่อง |
| 10. คูชิเบิล (Crucible) | จำนวน 1 ใบ |
| 11. โกร่งบดสาร | จำนวน 1 อัน |
| 12. ขวดน้ำกลั่น | จำนวน 1 ขวด |
| 13. กระจกนาฬิกา | จำนวน 1 อัน |
| 14. กระจกตาชกรองเบอร์ 2 | จำนวน 1 กล่อง |
| 15. แท่งแก้ว | จำนวน 3 อัน |
| 16. ซ้อนตักสาร | จำนวน 2 อัน |
| 17. ปีกเกอร์ 2000 ml | จำนวน 2 ใบ |
| 18. ปีกเกอร์ 500 ml | จำนวน 4 ใบ |
| 19. ปีกเกอร์ 25 ml | จำนวน 3 ใบ |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- | | |
|----------------------|-------------|
| 20. หลอดหยดสาร | จำนวน 1 อัน |
| 21. กระบอกตวง 500 ml | จำนวน 1 ใบ |

3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม

- | | |
|-------------------------------------|-----------------|
| 1. ปีกเกอร์ 25 ml | จำนวน 3 ใบ |
| 2. หลอดหยดสาร | จำนวน 1 อัน |
| 3. ซ้อนตักสาร | จำนวน 4 อัน |
| 4. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก | จำนวน 1 เครื่อง |
| 5. เครื่องซึ่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง | จำนวน 1 เครื่อง |
| 6. โกร่งบดสาร | จำนวน 1 เครื่อง |
| 7. โถดูดความชื้น | จำนวน 1 อัน |
| 8. เครื่องกรองแบบลดความดัน | จำนวน 1 เครื่อง |
| 9. คูชิเบิล (Crucible) | จำนวน 4 ใบ |
| 10. ตู้อบ | จำนวน 1 เครื่อง |
| 11. เตาเผา | จำนวน 1 เครื่อง |
| 12. ปเปต 10 ml | จำนวน 1 อัน |
| 13. จุกยาง | จำนวน 1 อัน |

3.2.3 เครื่องมือในการวิเคราะห์สาร

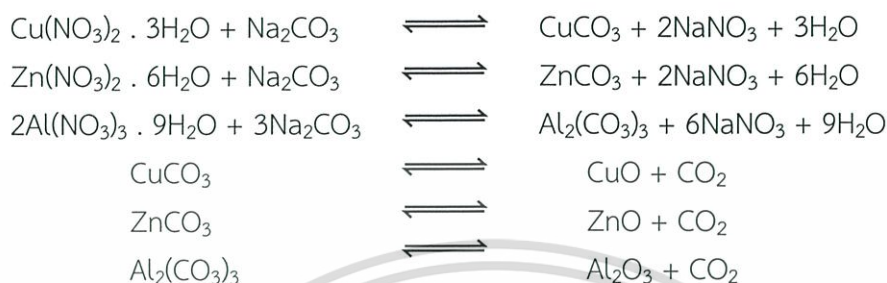
1. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermo Gravi-metric Analysis :TGA) ผลิตโดยบริษัท PerkinElmer instruments รุ่น Pyris 1
2. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR) ผลิตโดยบริษัท Nicolet Nexus รุ่น 470 FT-IR
3. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM) ผลิตโดยบริษัท Carl Zeiss รุ่นEVO® MA10
4. เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (X-ray Fluorescence Spectrometry : XRF) ผลิตโดยบริษัท PaNalytical รุ่น Axios-Max
5. ตรวจสอบความเป็นกรด ด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD)

3.3 วิธีการทดลอง

วิธีการทดลองแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ที่ใช้วิธีการตกตะกอนร่วม ขั้นตอนที่สองเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดโดยวิธีการซูปเอ็บแบบพอดี้

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ (CZA)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซิงค์ และ อลูมิเนียม ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ คอปเปอร์ ซิงค์ และ อลูมิเนียม ในสัดส่วนโดยโมลของ Cu:Zn:Al เท่ากับ 6:3:1 [3] โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และ อลูมิเนียมไนเตรต (ตามปริมาณที่คำนวณไว้) ละลายในบีกเกอร์ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized Water) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (ตามปริมาณที่คำนวณไว้) ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized Water) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายในข้อ 1. และ ข้อ 2. มาตกตะกอนร่วมกันในบีกเกอร์ที่บรรจุด้วย น้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized Water) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 7 พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 – 12 ชั่วโมง
4. กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียส และ อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. หลังจากอบแล้วนำ CZA มาบดด้วยโกร่ง แล้วนำไปเผา
6. เผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 3 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ คือ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. ได้เป็นคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{CuZnAl}\cdot\text{CO}_3$)₃

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม

ทำการเจือสารละลายโครเมียม ในปริมาณร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการชุ่มเปียแบบพอดี้

1. อบ HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
2. ชั่ง HZSM-5 และ โครเมียม ในแต่ละร้อยละโดยน้ำหนัก (ตามปริมาณที่คำนวณไว้)
3. นำโครเมียมที่ชั่งมาละลายน้ำ (ตามปริมาณที่คำนวณไว้)
4. นำ HZSM-5 มาผสมกับสารละลายโครเมียม ในปริมาณร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการชุ่มเปียแบบพอดี้ (Incipient Wetness Impregnation)
5. ใช้คลื่นอัลตราซาวด์ในการผสมระหว่าง HZSM-5 กับ โครเมียม ในอัตราส่วนต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง
6. นำไปไว้ในโถดูดความชื้นที่ต่อกับเครื่องดูดสุญญากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. นำมาบดด้วยโกร่งบดสาร
9. นำไปเผา Calcination ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง

3.3.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

1. ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermo Gravimetric Analysis (TGA) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละช่วงอุณหภูมิ
2. ตรวจสอบองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัว รูปร่าง และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ตรวจสอบปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) เพื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ตรวจสอบความเป็นกรด ด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

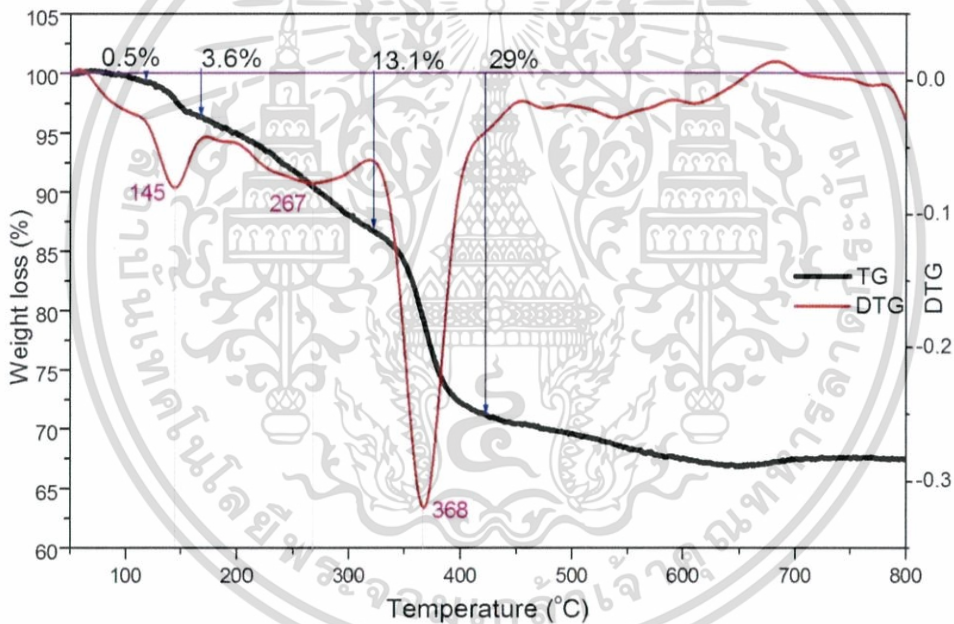
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ CZA

4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

ทำการตกตะกอนร่วมระหว่าง $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ และ $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ พร้อมกับ Na_2CO_3 อัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เท่ากับ 6:3:1 ควบคุม pH เท่ากับ 7 และอุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส [3] ซึ่งจะได้ตะกอนของ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ZnCO_3 และ CuCO_3 ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric Analysis (TGA) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของสารตัวอย่างในแต่ละช่วงอุณหภูมิ โดยวัดการเปลี่ยนแปลงของสารที่อุณหภูมิ 50-800 องศาเซลเซียส และให้อัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 4.1 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA โดยอาศัยสมบัติทางความร้อน

จากรูปที่ 4.1 พบว่าสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงทั้งหมด 4 ช่วง ช่วงแรกเริ่มที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลง คือ 50 องศาเซลเซียสถึง 118 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 0.5% ซึ่งเป็นการสูญเสียน้ำหนักที่เกิดจากการระเหยของน้ำที่อยู่ใน CZA การเปลี่ยนแปลงช่วงที่ 2 เริ่มที่อุณหภูมิ 118 องศาเซลเซียส ถึง 168 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 3.1% ซึ่งเป็นการสลายตัวของความร้อนของ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ การเปลี่ยนแปลงช่วงที่ 3 เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 168 องศาเซลเซียสถึง 322 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 9.5% ซึ่งเป็นการสลายตัวของความร้อนของ ZnCO_3 และช่วงสุดท้ายเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 322 องศาเซลเซียสถึง 422 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 15.9% ซึ่งเป็นการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

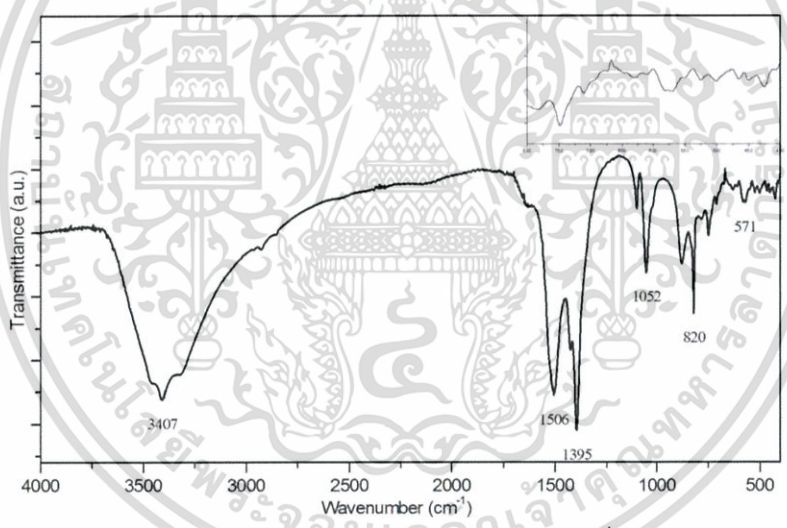
สลายตัวทางความร้อนของ CuCO₃ ซึ่งสรุปอยู่ในตารางที่ 4.1 และสอดคล้องกับงานวิจัย[26], [27], [28]

ตารางที่ 4.1 การเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิต่างๆของ CZA

Temperature (°C)	% Weight loss (%)
50.0 – 118.0	100.0 – 99.5 = 0.5%
118.0 – 168.0	99.5 – 96.4 = 3.1%
168.0 – 322.0	96.4 – 86.9 = 9.5%
322.0 – 422.0	86.9 – 71.0 = 15.9%

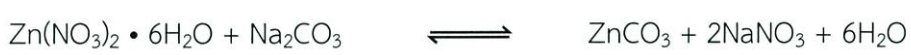
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยการดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วงอินฟราเรดด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเผามาวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm⁻¹ ได้สเปกตรัมดังรูปที่ 4.2



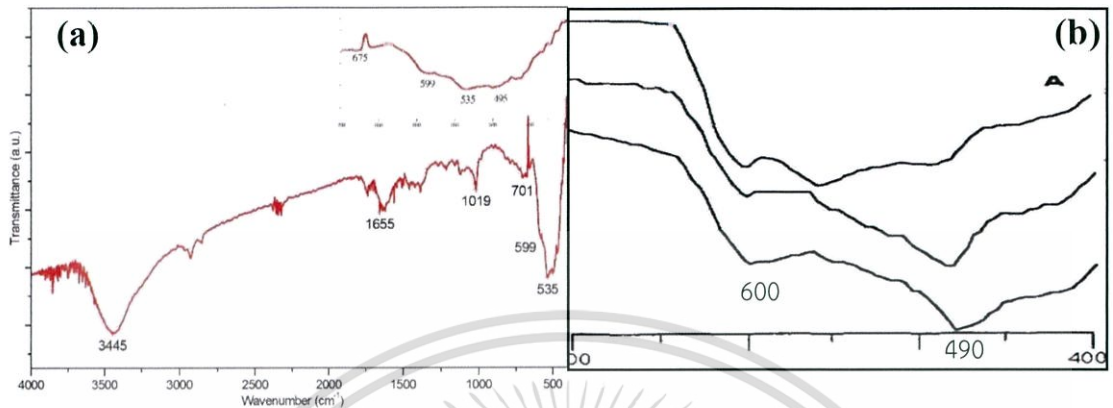
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ก่อนการเผา ที่ช่วง 4000-400 cm⁻¹

จากสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเผาในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm⁻¹ พบพีกคาร์บอนเนต (CO₃) คือหมู่ฟังก์ชัน C=O และ C-O stretching มีเลขคลื่น 1700-1500 cm⁻¹ และ 1300-1000 cm⁻¹ ตามลำดับเนื่องจาก Na₂CO₃ ซึ่งเป็นสารช่วยการตกตะกอน เข้าไปแลกเปลี่ยนไอออนกับสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA เกิดเป็น CuCO₃, ZnCO₃ และ Al₂(CO₃)₃ ซึ่งสอดคล้องกับสมการดังต่อไปนี้



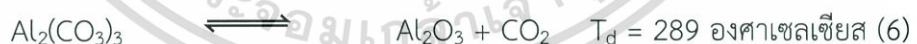
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการเชิงงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเผามาวิเคราะห์ ในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ได้สเปกตรัมดังรูปที่ 4.3



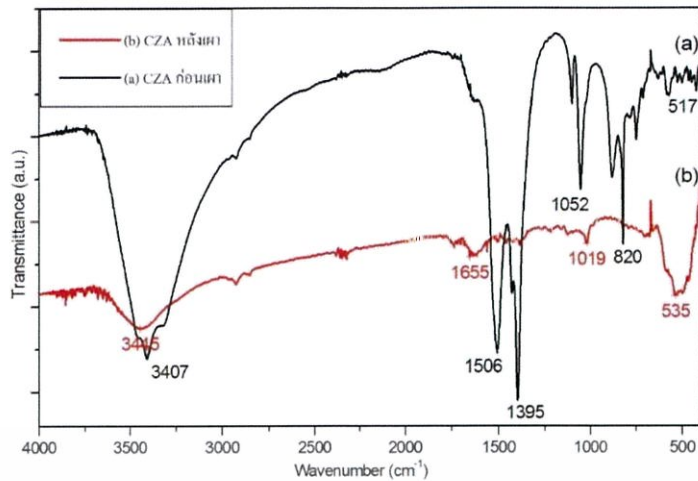
รูปที่ 4.3 (a) สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA หลังการเผา ที่ช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (b) สเปกตรัมของคอปเปอร์ออกไซด์ [25]

จากสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเผาในช่วงเลขคลื่น $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ พบพีก CuO ที่ตำแหน่ง 599 cm^{-1} พีก ZnO ที่ตำแหน่ง 535 cm^{-1} และ พีก Al_2O_3 ที่ตำแหน่ง 701 cm^{-1} จากข้อมูลข้างต้นพบสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ไม่ชัดเจน เนื่องจากเกิดการซ้อนทับกัน เพราะวีสเปกตรัมเกิดในช่วงที่ใกล้เคียงกัน สเปกตรัมในรูป (b) เป็นสเปกตรัมของ CuO มีรูปแบบของสเปกตรัมใกล้เคียงกับรูป (a) จึงทำให้ทราบได้ว่าสเปกตรัมที่เห็นชัดเจนเป็นของ CuO ซึ่งจะสอดคล้องกับเศษโมลของสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 6:3:1 โดยโมล และสอดคล้องกับสมการการสลายตัวทางความร้อน [26], [27], [28] ดังนี้



พบว่าเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ CuCO_3 , ZnCO_3 และ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจากทฤษฎีพบว่าที่อุณหภูมิ 150 255 และ 289 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของ CuCO_3 , ZnCO_3 และ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ และสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ในหัวข้อ 4.1.1 ที่พบการสลายตัวทางความร้อนของ CuCO_3 , ZnCO_3 และ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ พบที่ช่วงอุณหภูมิ 145 267 และ 368 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งมีค่าคลาดเคลื่อนจากทฤษฎี เนื่องจากการให้อัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และสัดส่วนของคอปเปอร์มีปริมาณมาก จึงทำให้มีอุณหภูมิในการสลายตัวสูงขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของคาร์บอนเนตซึ่งเป็นการดูดพลังงานทำให้พลังงานในระบบลดลงเกิดการสลายตัวของคาร์บอนเนตในอุณหภูมิที่สูงขึ้น จากนั้นเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ของ CuO ZnO และ Al_2O_3 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

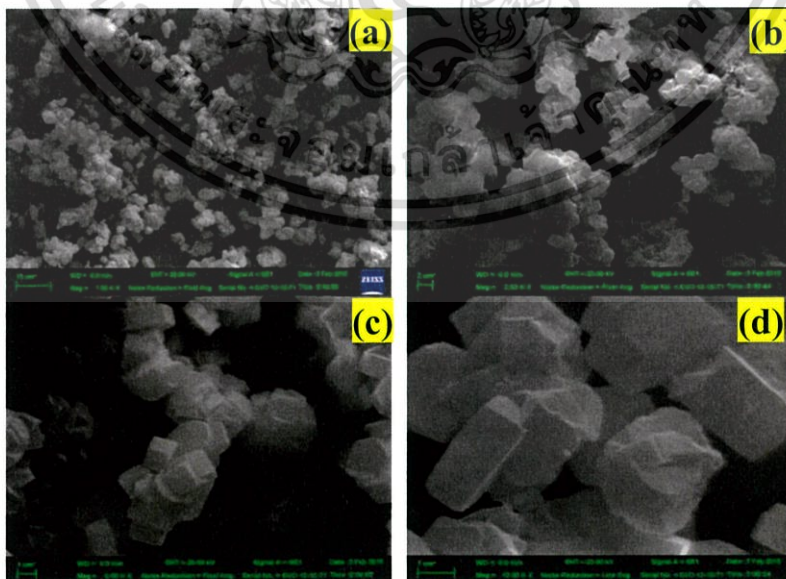


รูปที่ 4.4 กราฟแสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา

จากรูปที่ 4.4 เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ก่อนเผาและหลังเผา พบว่า พิกัดคาร์บอนเนต (CO_3) หายไปและเกิดเป็นพิกัดสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้น จากการทดสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิด้วยเทคนิค TGA พบว่าช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิด CZA คือ 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนจากสารประกอบคาร์บอนเนตเป็นสารประกอบออกไซด์ทั้งหมด ซึ่งมีผลสอดคล้องกับผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ในหัวข้อ 4.2

4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด (HZSM-5)

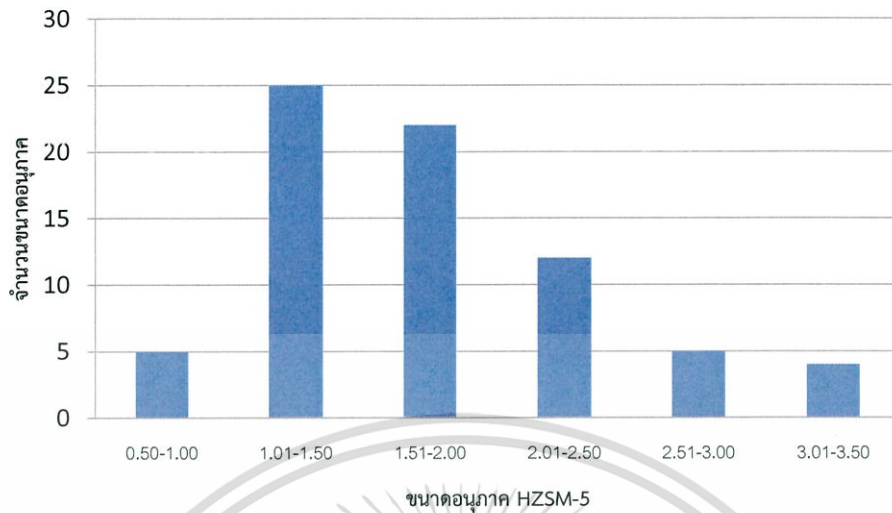
4.2.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียมด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) โดยเลือกศึกษาที่กำลังขยาย 1000 2000 5000 และ 10000 เท่า



รูปที่ 4.5 ภาพสัณฐานวิทยา HZSM-5 (a) 1000เท่า (b) 2000เท่า (c) 5000เท่า (d) 10000 เท่า

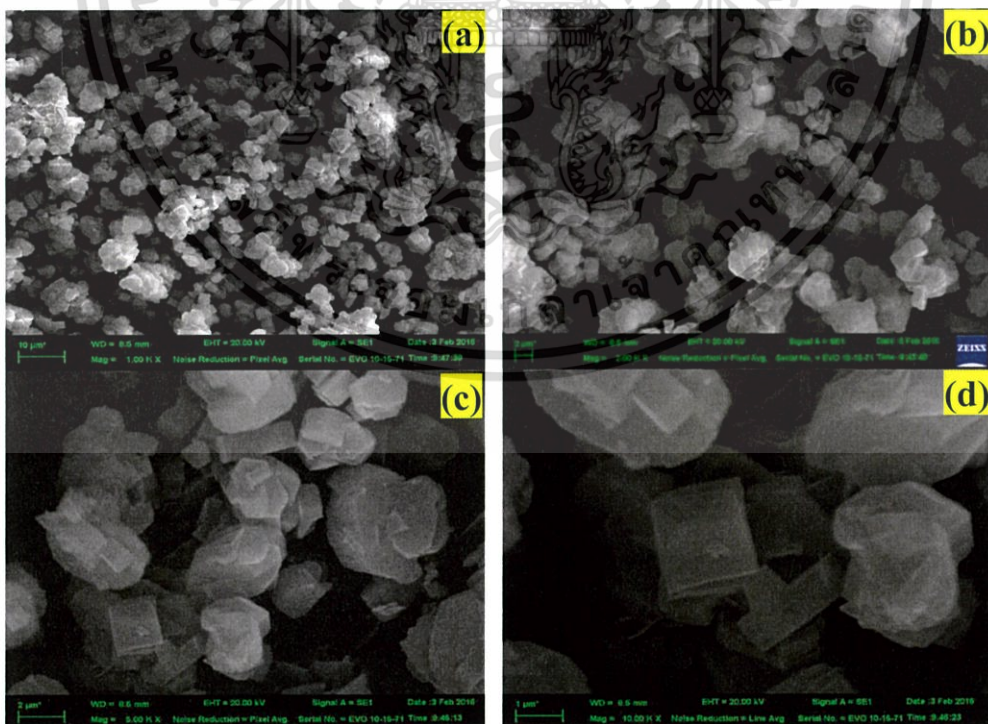
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดอนุภาคของ HZSM-5



รูปที่ 4.6 ขนาดอนุภาคของ HZSM-5

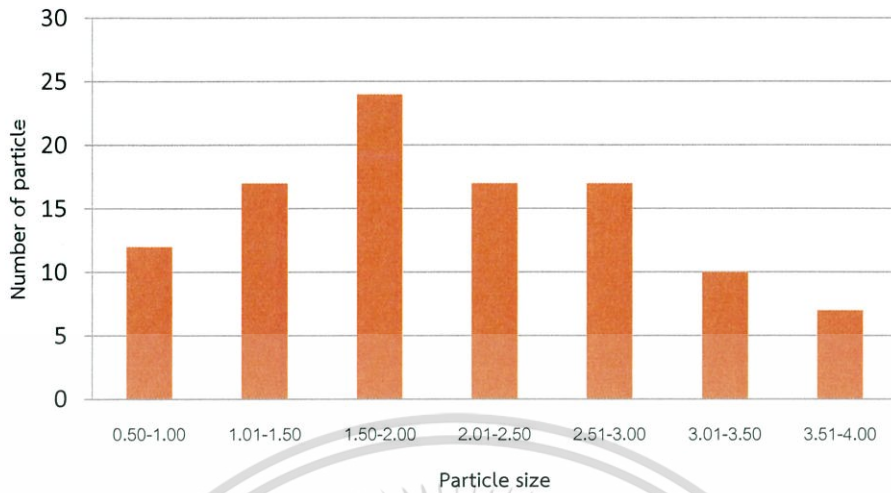
เมื่อนำมาหาขนาดอนุภาคด้วยโปรแกรมอิมเมจเจ พบว่า HZSM-5 มีการกระจายตัวของอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1.01-1.50 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.6 มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี และมีรูปร่างเป็นแบบ cubic [29] ดังนั้นเราจึงทำการศึกษาค่าผลของโครเมียมที่เจือลงบน HZSM-5 ที่มีผลต่อขนาดและโครงสร้างทางกายภาพของ HZSM-5



รูปที่ 4.7 ภาพสัณฐานวิทยาของ HZSM-51 (a) 1000 เท่า (b) 2000 เท่า (c) 5000 เท่า (d) 10000 เท่า

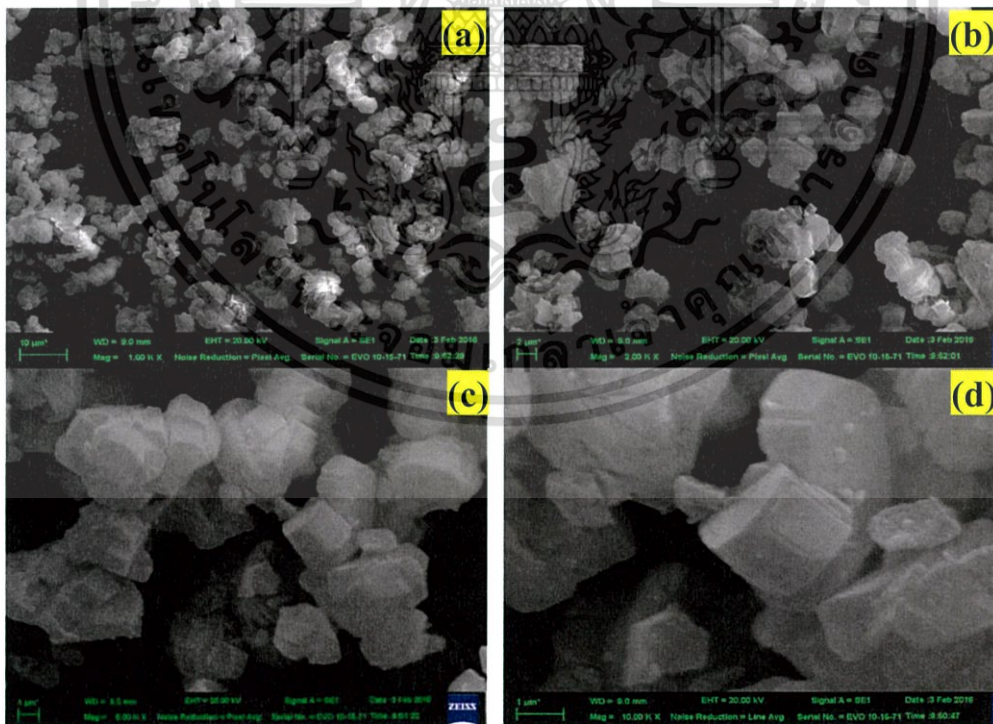
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดอนุภาคของ HZSM-51



รูปที่ 4.8 ขนาดอนุภาคของ HZSM-51

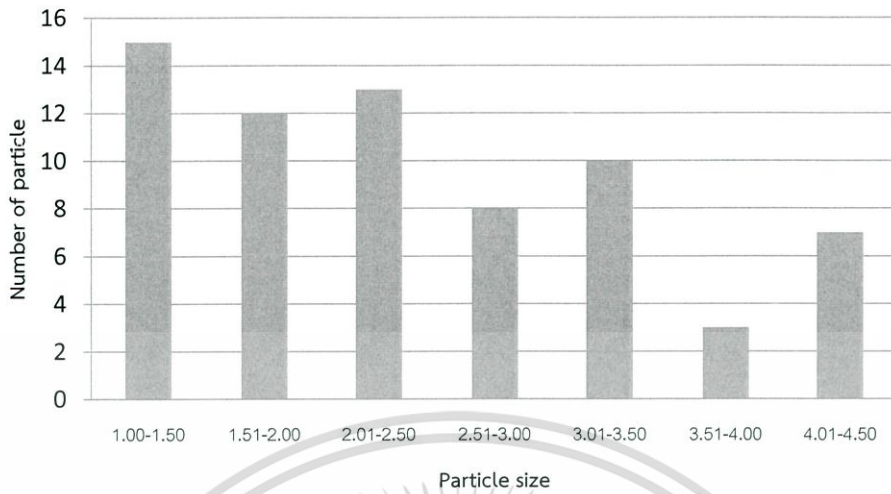
จากรูปที่ 4.7 เมื่อมีการเจือโครเมียมลงไปใน HZSM-5 จะพบว่าการกระจายตัวของโครเมียมบนพื้นผิวของ HZSM-5 ที่ดี และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1.50-2.00 ไมโครเมตร ซึ่งมีอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ HZSM-5 ที่ไม่มีการเจือโครเมียม ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.9 ภาพสัณฐานวิทยาของ HZSM-53 (a) 1000 เท่า (b) 2000 เท่า (c) 5000 เท่า (d) 10000 เท่า

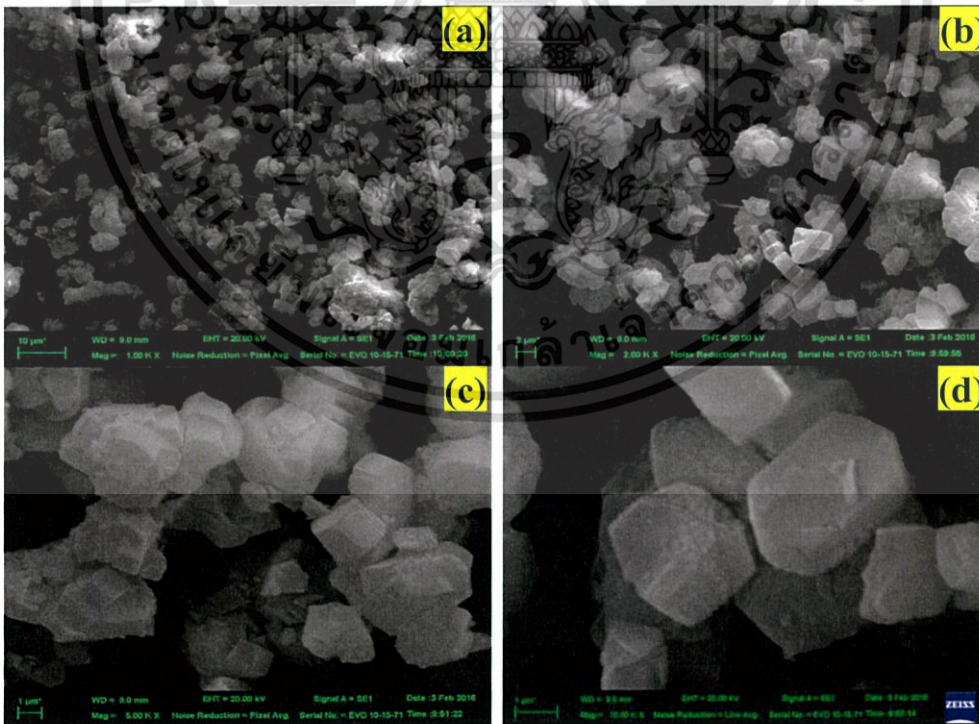
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดอนุภาคของ HZSM-53



รูปที่ 4.10 ขนาดอนุภาคของ HZSM-53

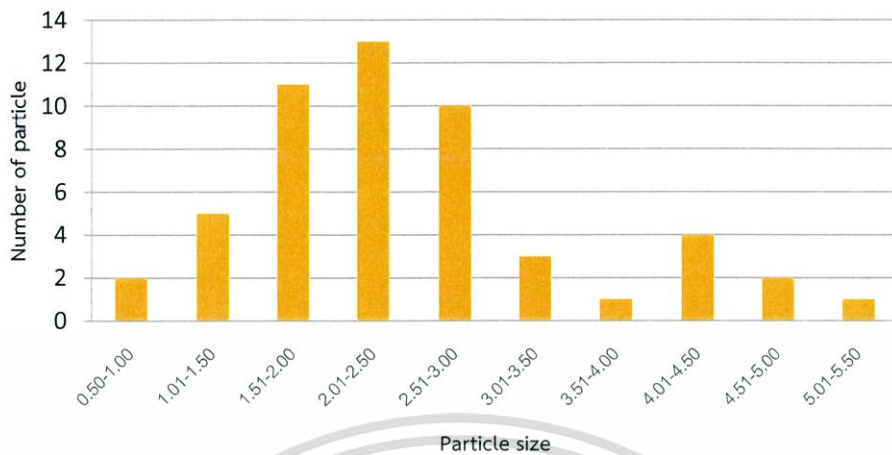
จากรูปที่ 4.9 เมื่อมีการเจือโครเมียมลงไป ใน HZSM-5 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะเห็นว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีขึ้น และเมื่อหาขนาดอนุภาคพบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ที่ช่วง 1.00-1.50 ไมโครเมตร เมื่อกับ HZSM-5 และ HZSM-51 พบว่า HZSM-53 มีแนวโน้มของขนาดที่ใหญ่ขึ้น ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.11 ภาพสัณฐานวิทยาของ HZSM-53 (a) 1000 เท่า (b) 2000 เท่า (c) 5000 เท่า (d) 10000 เท่า

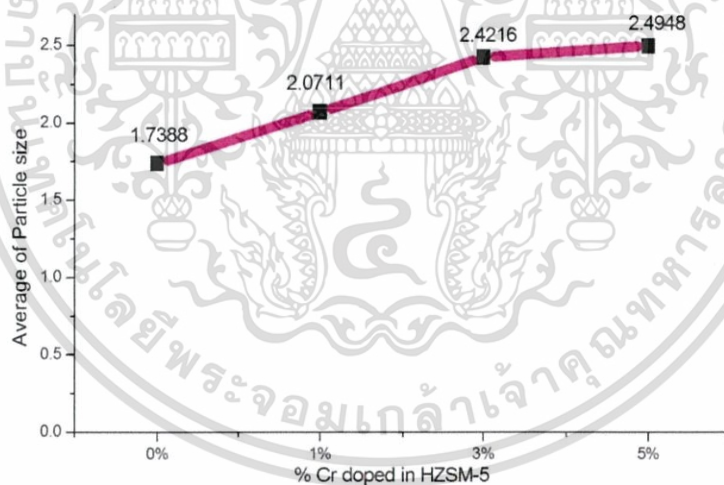
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดอนุภาคของ HZSM-55



รูปที่ 4.12 ขนาดอนุภาคของ HZSM-55

จากรูปที่ 4.11 พบว่า มีการกระจายตัวที่ดี และเมื่อนำ HZSM-55 มาหาขนาดอนุภาค พบว่า มีการกระจายตัวของอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 2.01-2.50 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม

จากการหาขนาดอนุภาคโดยใช้โปรแกรม Image J ของ HZSM-5 HZSM-51 HZSM-53 และ HZSM-55 แล้วนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยพบว่ามีขนาดเท่ากับ 1.7388 2.0711 2.4216 และ 2.4948 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.4 ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อเจือโครเมียมลงไปใน HZSM-5 ทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคโครเมียมไปเกาะที่พื้นผิวของ HZSM-5 จึงทำให้มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น แต่จะเห็นว่าจาก HZSM-53 ไป HZSM-55 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ไม่ต่างกันมาก เนื่องจากการเจือโครเมียมในปริมาณที่มากเกินไปทำให้โครเมียมเกิดการรวมตัวกัน ดังรูป 4.13 เพราะฉะนั้นการเจือโครเมียมที่ 3% เป็นปริมาณที่เหมาะสม

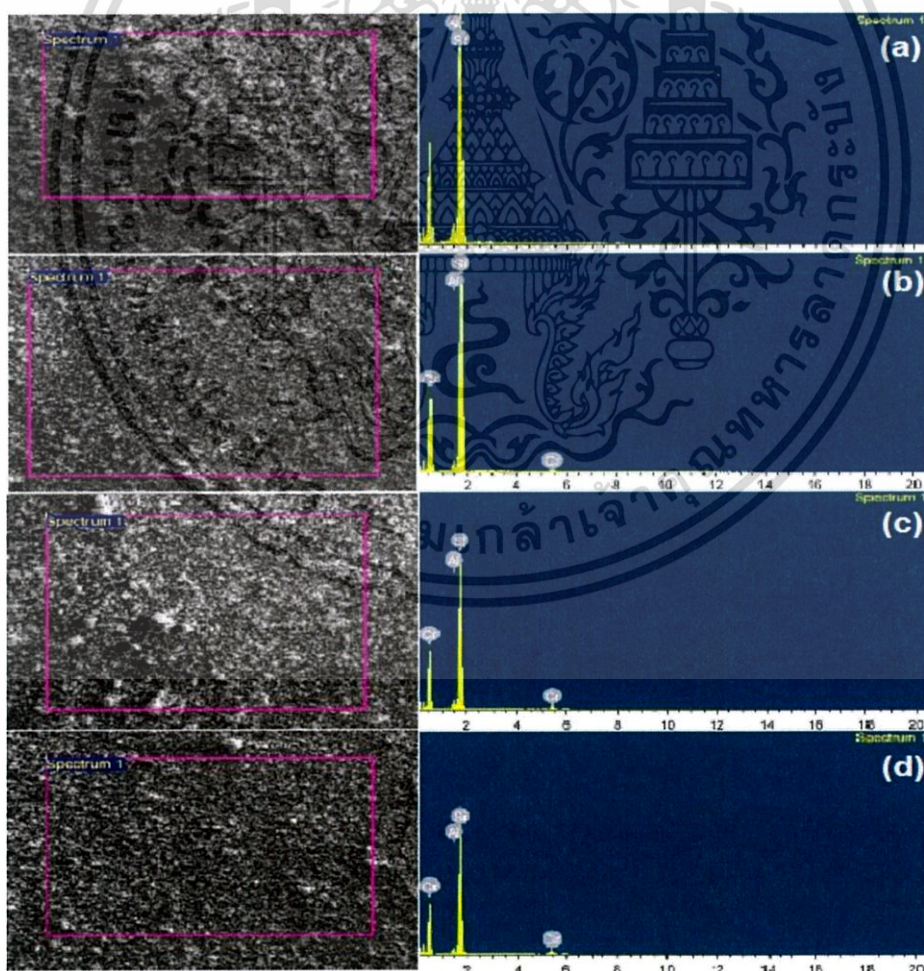
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม

เปอร์เซ็นต์โครเมียมที่เจือใน HZSM-5 (%)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)
0	1.7388
1	2.0711
3	2.4216
5	2.4948

จากรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าการเจือโครเมียมลงบน HZSM-5 ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของ HZSM-5 ดังนั้นเราจึงทำการศึกษารูปร่างที่ประกอบที่ปกคลุมบนพื้นผิวของ HZSM-5 ด้วยเทคนิค EDX

4.2.2 ผลการตรวจสอบปริมาณสารของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียมด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectrometer : SEM-EDX)



รูปที่ 4.14 SEM-EDX ของ HZSM-5 และพีคองค์ประกอบของธาตุ (a) HZSM-5 (b) HZSM-51

เอกสารนี้เป็นเอกสาร (c) HZSM-53 และ (d) HZSM-55 การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.14 พบว่าที่บริเวณพื้นผิวของ HZSM-5 มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ดี และพบพีคขององค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิว HZSM-5 ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบสัดส่วน Al : Si : Cr ที่เจือลงบน HZSM-5

เปอร์เซ็นต์โครเมียมที่เจือใน HZSM-5 (%)	สัดส่วนของ Al : Si : Cr (%)
0	4.03 : 95.97 : 0.00
1	3.91 : 94.64 : 1.45
3	3.95 : 91.73 : 4.32
5	3.97 : 89.12 : 6.91

จากตารางที่ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบสัดส่วนของ Al : Si : Cr พบว่าเมื่อเจือโครเมียมในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจะทำให้สัดส่วนของซิลิกาตกลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องมาจากโครเมียมเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของ HZSM-5 ที่บริเวณของซิลิกาจึงทำให้ปริมาณของซิลิกาตกลง ซึ่งผลจากการวิเคราะห์จากเทคนิค EDX นี้จะสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF

4.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 ที่เจือโครเมียมด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-51

Element	Concentration (%)	Compound	Concentration (%)
Si	44.01	SiO ₂	94.14
Al	1.84	Al ₂ O ₃	3.47
Cr	0.69	Cr ₂ O ₃	1.01
P	0.44	P ₂ O ₅	1.00
Ca	0.21	CaO	0.29
Fe	0.03	Fe ₂ O ₃	0.05
Ti	0.02	TiO ₂	0.03
Zn	<0.01	ZnO	0.01
Zr	<0.01	ZrO ₂	0.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

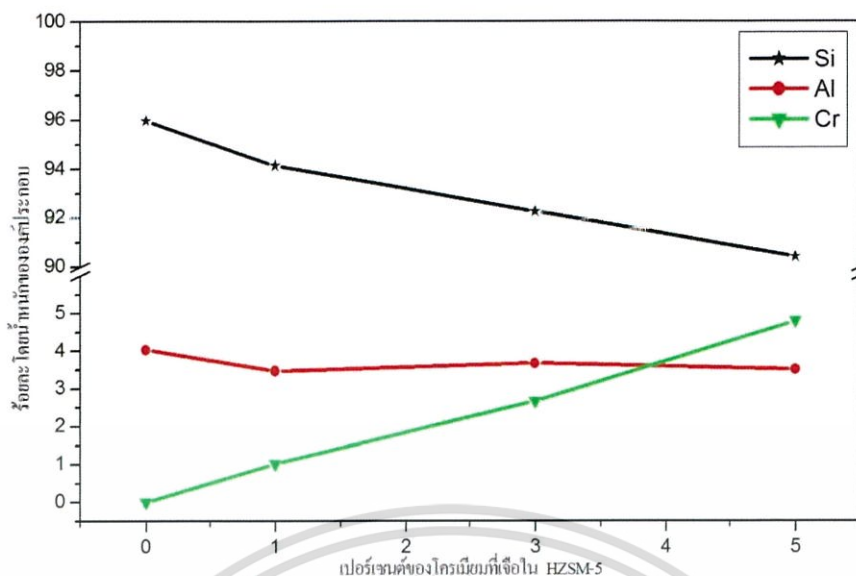
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-53

Element	Concentration (%)	Compound	Concentration (%)
Si	43.13	SiO ₂	92.27
Al	1.94	Al ₂ O ₃	3.67
Cr	1.82	Cr ₂ O ₃	2.66
P	0.49	P ₂ O ₅	1.12
Ca	0.12	CaO	0.17
Fe	0.05	Fe ₂ O ₃	0.07
Ti	0.02	TiO ₂	0.03
Zr	0.01	ZrO ₂	0.01

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-55

Element	Concentration (%)	Compound	Concentration (%)
Si	42.27	SiO ₂	90.42
Al	1.86	Al ₂ O ₃	3.51
Cr	3.28	Cr ₂ O ₃	4.79
P	0.44	P ₂ O ₅	1.00
Ca	0.14	CaO	0.19
Fe	0.03	Fe ₂ O ₃	0.05
Ti	0.01	TiO ₂	0.02
Zr	0.01	ZrO ₂	0.01

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เจือโครเมียม จากตารางที่ 4.4 4.5 และ 4.6 พบว่าเมื่อเจือโครเมียมลงไป ใน HZSM-5 สัดส่วนของซิลิกา มีแนวโน้มการลดลงอย่างเห็นได้ชัด นั้นมาจากการที่อนุภาคของโครเมียมไปปกคลุมบนพื้นผิวของ HZSM-5 ที่บริเวณของซิลิกาเมื่อเจือโครเมียมในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้สัดส่วนของซิลิกา ลดลง

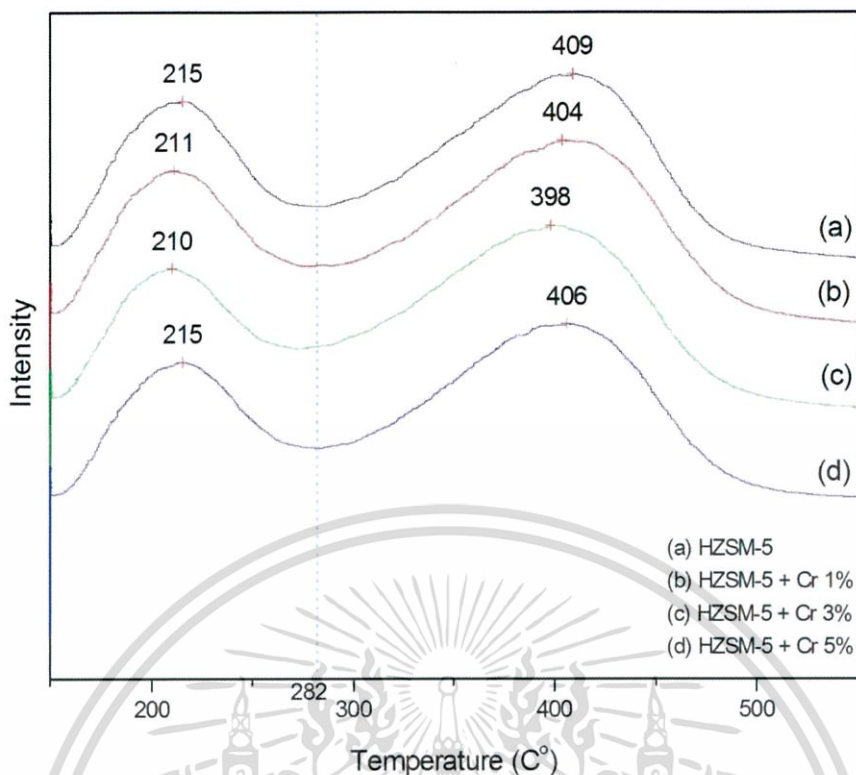


รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลง Si Al และ Cr ในตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม

จากรูปที่ 4.15 เปรียบเทียบสัดส่วนของ Al : Si : Cr พบว่า จาก HZSM-53 ไป HZSM-55 จะมีอัตราการลดลงของซิลิกาที่ไม่ต่างกันมาก เนื่องจากการเจือโครเมียมในปริมาณที่มากขึ้นไปทำให้โครเมียมเกิดการรวมตัวกัน ทำให้เกิดการกระจายตัวที่ไม่ดี เพราะฉะนั้นการเจือโครเมียมที่ 3% จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งสามารถยืนยันผลนี้ได้ด้วยการวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิจึง (NH₃-TPD).

4.2.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นกรด ด้วยโปรแกรมอุณหภูมิจึงเพื่อทดสอบการคายซับ (Temperature-Programmed Desorption : TPD)

นำ HZSM-5 HZSM-51 HZSM-53 และ HZSM-55 มาทดสอบการคายซับแอมโมเนีย ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิจึง (NH₃-TPD) พบการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญใน 2 ช่วงอุณหภูมิจึงคือ ที่อุณหภูมิจึงต่ำประมาณ 150 - 282 องศาเซลเซียส เรียกว่า Weak Acid ซึ่งแสดงการดูดซับของ NH₃ บนพื้นที่ผิวของออกไซด์ซึ่งมีความเป็นกรดมีความแรงน้อย (SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃ Weak Acid) และ ที่อุณหภูมิจึงสูงประมาณ 282 - 500 องศาเซลเซียส เรียกว่า Strong Acid ซึ่งแสดงการคายซับของแอมโมเนีย ในตำแหน่งของโลหะไอออนซึ่งมีความเป็นกรดมีความแรง (Al³⁺, Cr³⁺ Strong Acid)



รูปที่ 4.16 NH_3 -TPD เปรียบเทียบการคายซับของ HZSM-5, HZSM-51, HZSM-53 และ HZSM-55

จากรูปที่ 4.16 อุณหภูมิที่ปรากฏเป็นการบอถึงความแรงของกรด ยิ่งใช้อุณหภูมิสูงแสดงถึงความแรงกรดที่มากขึ้น ถ้าความแรงกรดมากจะไปลดค่า Selectivity ของตัวเร่ง เมื่อเจือโครเมียมลงไป ใน HZSM-5 พบว่าจะทำให้อุณหภูมิช่วง Weak Acid ลดลง เนื่องจากโครเมียมที่เจือลงไปเข้าไปปกคลุมซิลิกาทำให้พื้นที่ลดลง อุณหภูมิที่ใช้ในการคายซับจึงลดลงด้วยเช่นกัน โดยที่ HZSM-51 และ HZSM-53 จะมีอุณหภูมิในการคายซับเท่ากับ 211 และ 210 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่ที่ HZSM-55 จะให้อุณหภูมิในการคายซับสูงที่ขึ้นเท่ากับ 215 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครเมียมที่เจือลงไปมีปริมาณมากเกินไป ส่งผลให้โครเมียมเกิดการจับกลุ่มกันเอง พื้นที่จึงเพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้จึงสูงขึ้นตามไปด้วย HZSM-53 จะใช้อุณหภูมิในการคายซับต่ำที่สุด ที่ Strong Acid จะเป็นการคายซับของโลหะไอออน ซึ่งมีความแรงกรดมาก โดยปกติแล้ว เมื่ออุณหภูมิช่วง Weak Acid ลด อุณหภูมิช่วง Strong Acid จะเพิ่ม แต่ในผลที่ปรากฏนั้น อุณหภูมิทั้ง 2 ช่วง ลดลง ซึ่งเกิดจากโครเมียมที่เจือลงไปนั้นกลายเป็น โครเมียมออกไซด์ ทำให้อุณหภูมิที่ได้ลดลง ที่ HZSM-51 และ HZSM-53 จะมีอุณหภูมิในการคายซับเท่ากับ 404 และ 398 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่ที่ HZSM-55 จะให้อุณหภูมิในการคายซับสูงที่ขึ้นเท่ากับ 406 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครเมียมที่เจือลงไปจับกลุ่มกันเอง ทำให้โครเมียมออกไซด์หายไป อุณหภูมิที่ใช้ในการคายซับจึงเพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 4.7 ค่า Acid site ของ HZSM-5 และ HZSM-5 เจือโครเมียม

Catalyst	Acid site (mmol/g NH ₃)	
	Weak	Strong
HZSM-5	0.326	0.614
HZSM-51	0.310	0.617
HZSM-53	0.281	0.649
HZSM-55	0.308	0.655

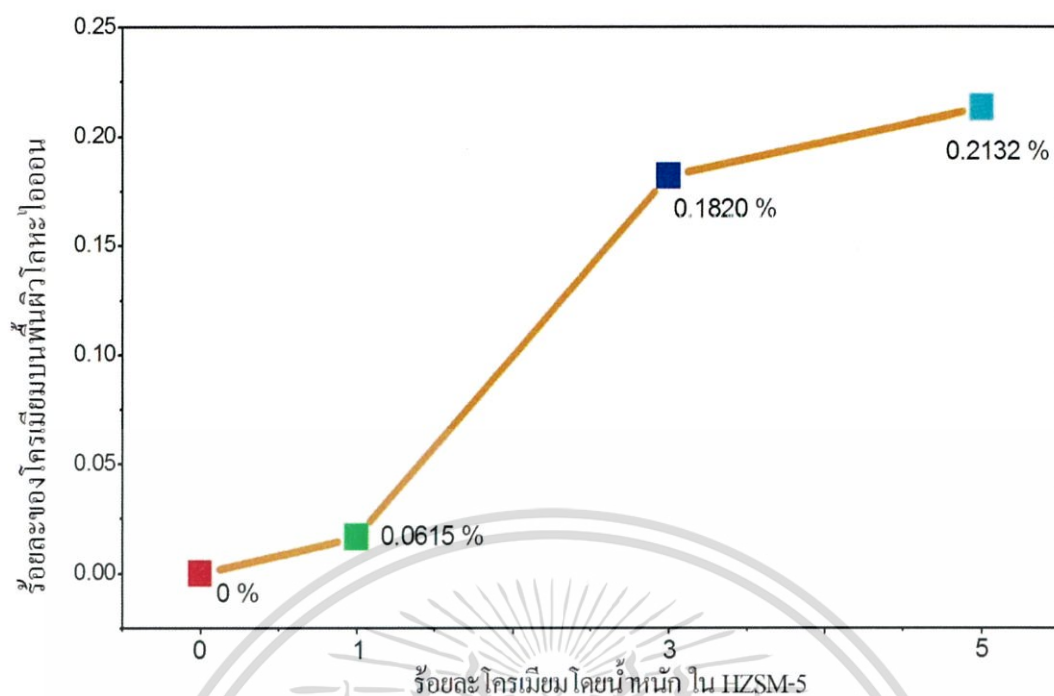
จากตารางที่ 4.7 แสดงค่า Acid Site ซึ่งเป็นพื้นที่ผิวความเป็นกรด คัดจากพื้นที่ใต้กราฟของรูปที่ 4.19 ที่ Weak Acid จะเป็นพื้นที่ของ ซิลิกาออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์ ปะปนกันอยู่ แต่ที่ Strong Acid จะเป็นพื้นที่ของ อลูมิเนียม ซึ่งค่าที่เพิ่มขึ้นนั้นเกิดจาก โครเมียมที่เจือลงไปช่วยเพิ่มความเป็นกรด ดังนั้นจึงนำค่า Strong Acid Site ของ HZSM-5 มาคำนวณหาค่า อลูมิเนียมที่พบบนพื้นผิวโลหะไอออน คิดเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก ดังสูตร

$$\begin{aligned} (\text{g.}) \text{ Al} &= \left(\frac{(\text{mass Al})(\text{strong acid site HZSM-5})}{(\text{g.}) \text{ HZSM-5}} \right) \\ &= 0.447 (\text{g.}) \text{ Al}/(\text{g.}) \text{ HZSM-5} \end{aligned}$$

จากการคำนวณหาค่าอลูมิเนียมที่พบบนพื้นผิวโลหะไอออน คิดเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักจะพบอะลูมิเนียม เท่ากับ 0.447 กรัม อลูมิเนียม ต่อ กรัม HZSM-5 ส่วนค่า Strong Acid Site ของ HZSM-51, HZSM-53 และ HZSM-55 นำมาคำนวณหาร้อยละของโครเมียมที่พบบนพื้นผิวโลหะไอออน ดังสูตร

$$\% \text{Cr}_{\text{HZSM-5x}} = \left(\frac{(\text{mass Cr})(\text{strong acid site HZSM-5} - \text{strong acid site HZSM-5x})}{(\text{g.}) \text{ HZSM-5}} \right) \times 100$$

จากการคำนวณหาร้อยละของโครเมียมที่พบบนพื้นผิวโลหะไอออน ของ HZSM-51 HZSM-53 และ HZSM-55 ที่ HZSM-51 ค่า Strong Acid site จะเพิ่มขึ้นจาก HZSM-5 เป็น 0.003 มิลลิโมล คิดเป็นร้อยละ 0.0156 ค่าร้อยละที่เพิ่มขึ้นนั้นเทียบเป็นค่าของร้อยละโครเมียมที่เจือลงไป ดังนั้นที่ HZSM-51 จะมีโครเมียมอยู่ร้อยละ 0.0165 ที่ผิวของโลหะไอออน ที่ HZSM-53 ค่า Strong Acid site จะเพิ่มขึ้นจาก HZSM-5 เป็น 0.035 มิลลิโมล คิดเป็นร้อยละ 0.1820 ค่าร้อยละที่เพิ่มขึ้นนั้นเทียบเป็นค่าของร้อยละโครเมียมที่เจือลงไป ดังนั้นที่ HZSM-53 จะมีโครเมียมอยู่ร้อยละ 0.1820 ที่ผิวของโลหะไอออน และที่ HZSM-55 ค่า Strong Acid site จะเพิ่มขึ้นจาก HZSM-5 เป็น 0.041 มิลลิโมล คิดเป็นร้อยละ 0.2132 ค่าร้อยละที่เพิ่มขึ้นนั้นเทียบเป็นค่าของร้อยละโครเมียมที่เจือลงไป ดังนั้นที่ HZSM-55 จะมีโครเมียมอยู่ร้อยละ 0.2132 ที่ผิวของโลหะไอออน ซึ่งแสดงค่าการเพิ่มขึ้นไว้ในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 ร้อยละการเพิ่มขึ้นของโครเมียมต่อการเพิ่มขึ้นของการคายซับ ใน strong acid site

จากรูปที่ 4.17 พบว่าค่าจาก HZSM-51 ถึง HZSM-53 ค่าที่ได้จะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน และที่ HZSM-55 จะเพิ่มจาก HZSM-53 เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบจากช่วงแรก และที่ HZSM-53 ยังใช้ อุณหภูมิในการคายซับต่ำที่สุด ดังนั้น ที่ HZSM-53 จะเป็นร้อยละที่เหมาะสมที่สุดของการเจือ โครเมียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 โดยเจือโครเมียม ที่ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 จากการวิเคราะห์เปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของสารตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA พบการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอนेटดังนี้

Al_2CO_3 ที่อุณหภูมิ 145 น้ำหนักรวมเท่ากับ 3.1%

ZnCO_3 ที่อุณหภูมิ 267 น้ำหนักรวมเท่ากับ 9.5%

CuCO_3 ที่อุณหภูมิ 368 น้ำหนักรวมเท่ากับ 15.9%

5.1.2 จากการตรวจวัดองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA ก่อนเผาและหลังเผาด้วย FT-IR เพื่อยืนยันการสลายตัวของคาร์บอนेटที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าก่อนเผาพบที่ตำแหน่ง C=O 1700 และ 1500 cm^{-1} ตำแหน่ง C-O 1300 และ 1000 cm^{-1} หลังการเผาพีคของสารประกอบคาร์บอนेट (CO_3) สลายตัวไป และเกิดพีคของสารประกอบออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด คือ CuO ZnO และ Al_2O_3 ที่ตำแหน่ง CuO มีค่าเท่ากับ 600 cm^{-1} 490 cm^{-1} ZnO มีค่าเท่ากับ 530 cm^{-1} 440 cm^{-1} และ Al_2O_3 มีค่าเท่ากับ 760 cm^{-1} 459 cm^{-1}

5.1.3 จากการตรวจวัดสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 HZSM-51 HZSM-53 และ HZSM-55 พบว่า HZSM-5 มีอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.7388 HZSM-51 มีอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2.0711 HZSM-53 มีอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2.4216 และ HZSM-55 มีอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2.4948 ไมโครเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่า มีอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคของโครเมียมเข้าไปเกาะที่พื้นผิวของ HZSM-5

5.1.4 จากข้อมูลการหาลำดับองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีปริมาณร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-51 พบปริมาณโครเมียม เท่ากับ 1.01% HZSM-53 เจือโครเมียม พบปริมาณโครเมียม เท่ากับ 2.66% HZSM-55 พบปริมาณโครเมียม เท่ากับ 4.79% ซึ่งพบว่าโครเมียม เพิ่มขึ้นตามปริมาณโครเมียมที่เจือเข้าไปร้อยละ 1 3 และ 5 ตามลำดับ เนื่องจากโครเมียมเข้าไปปกคลุมบริเวณพื้นผิวของ HZSM-5

5.1.5 จากข้อมูลการวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเมื่อเจือโครเมียมเข้าไปใน HZSM-5 พบว่าพื้นที่การคายซับที่มีความแรงกรดน้อย มีค่าลดลงเนื่องจากโครเมียมไปจับกับออกไซด์บนพื้นผิว แต่ HZSM-55 มีพื้นที่การคายซับที่มีความแรงกรดน้อยมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครเมียมมีปริมาณโครเมียมมากเกินไปทำให้โครเมียมอาจไปเกาะกลุ่มกันเอง ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในช่วงที่มีความเป็นกรดความแรงน้อยที่ HZSM-5 HZSM-51 HZSM-53 และ HZSM-55 ที่ HZSM-53 มีจุดสูงสุดของพีคลดลง ที่พื้นที่การคายซับที่มีความแรงกรดมาก จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามร้อยละโครเมียมที่เจือลงไป และที่ HZSM-53 เป็นร้อยละการเจือที่เหมาะสมที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZA และ ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ทำการเจือด้วย Cr มาทำการบดผสมกันเพื่อนำไปทดสอบกับเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้สามารถทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมได้
2. ควรเจือโลหะชนิดอื่น เช่น Pd NH₄F Ga และ colloidal silica ในซีโอไลต์ HZSM-5 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของโลหะชนิดต่างๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Reza Khoshbin, Mohammad Haghighi. "Direct syngas to DME as a clean fuel : 'The beneficial use of ultrasound for preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZAM-5 nanocatalyst". Chemical Engineering Research and Design 91.
- [2] [Online]. Available : https://www.researchgate.net/publication/27804098_karsan_gkheraahdimethylxithexrcakmethanxlbmrabbtawrengptiriyakaemma-xalumina.
- [3] กุลธิดา ศิริรัตน์ และ ณัฏฐวรรณ ธรรมประสม. "การสังเคราะห์ไดเมทิลที่อุณหภูมิต่ำ". วิทยานิพนธ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550
- [4] [Online]. Available : <http://thaipublica.org/2011/10/ptt-dme-lpg/>.
- [5] [Online]. Available : <http://www.vcharkarn.com/varticle/37452>.
- [6] [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/เมทานอล>.
- [7] [Online]. Available : https://app.enit.kku.ac.th/mis/administrator/doc_upload/20120221142710.pdf.
- [8] [Online]. Available : <http://www.vcharkarn.com/vblog/38694>.
- [9] [Online]. Available : <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-SYNTHESIS-ZEOLITE.pdf>.
- [10] [Online]. Available : <http://www.siamchemi.com/โครเมียม>.
- [11] [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/การเร่งปฏิกิริยา>.
- [12] [Online]. Available : <http://www.science.kmitl.ac.th/links/tools/index.php?page=tools/>.
- [13] [Online]. Available : <http://www.barascientific.com/products/shimadzu/scientific/emission/thai/XRF/XRF-1800.php>.
- [14] [Online]. Available : http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol_42_No_2_P_38-52.pdf.
- [15] รุติยา โชติบวรสิทธิ์ และ คณะ. "การเตรียมโลหะออกไซด์ (Cu,Zn,Al) และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr" วิทยานิพนธ์ ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2556
- [16] Jehad Abu-Dahrieh, David Rooney, Alexandre Goguet, Youssef Saih. (2012) "Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO-ZnO-Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or Y-Al₂O₃". Chemical Engineering Journal.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [17] Javier Ereña,(2013) “Effect of combining metallic and acid functions in CZA/ HZSM 5 desilicated zeolite catalysts on the DME steam reforming in a fluidized bed”.Hydrogen energy 38.
- [18] Reza Khoshbin, Mohammad Haghighi.“Direct syngas to DME as a clean fuel :The beneficial use of ultrasound for preparation of CuO-ZnO- Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst”.Chemical Engineering Research and Design 91.
- [19] Suk-Hwan Kang, Jong Wook Bae, Ki-Won Jun, H.S. Potdar. “Dimethylether synte- sis from syngas over the composite catalysts of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modi- fied zeolites”.Catalysis Communications.
- [20] Dongsen Maoa, jianchao Xia, Bin Zhang, Guanzhong Lu. “Highly efficient syn- thesis of dimethyl ether from sysngas over the admixed catalyst of CuO- ZnO-Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite”Energy Conver- sion and Management 51.
- [21] Somaiyeh Allahyari, Mohammad Haghighi, Amanollah Ebadi, Shahin Hosseinza- deh,“Ultrasound assisted co-precipitation of nanostructured CuO-ZnO- Al₂O₃ over HZSM-5 : Effect of precursor and irradiation power on nano- catalyst properties and catalytic performance for direct syngas to DME”.Ultrasonics Sonochemistry 21.
- [22] Jong Wook Bae, Suk-Hwan Kang, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun, “Synthesis of DME fromsyngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified ferrierite” Effect of Zr content Environmental 90.
- [23] V.V. Ordonskya, M. Caia, V. Sushkevichb, S. Moldovanc, O. Ersenc, C. Lancelota,V. Valtchevd, A.Y. Khodakova, “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 486.
- [24] Alejandra María Santa Arango¹, Carlos Mario Escobar Garcés¹, José Luís Agudelo Valderrama², Alexander Guzmán Monsalve², Luz Amparo Palacio Santos¹, Adriana Echavarría Isaza¹ “Oligomerization of propene over ZSM-5 modified with Cr and W” Enero, 2011 .

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [25] B. Lefez, R. Souchet, K. Kartouni, M. Lenglet “Infrared reflection study of CuO in thin oxide films” Thin Solid Film 268 (1995) 45-48.
- [26] Supab Choopun, Niyom Hongsith and Ekasiddh Wongrat. “Metal-Oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique” Nanowires, Paola Prete (Ed.). (n.p.): InTcch. 2010. 97-114.
- [27] Mohammad Hossein Habibi, Bahareh Karimi. “Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol-gel thermal decomposition of a CuCO_3 and ZnCO_3 : TG, DTG, XRD, FESEM, and DRS investigation”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. (n.p.)(2013),(n.p.).
- [28] Sylvia Britto, P.Vishnu Kamath. “Thermal, solution and reductive decomposition of Cu-Al layered double hydroxides into oxide products”. Journal of Solid state Chemistry. 182 (2009) 1193-1199.
- [29] A. Niaei, D. Salari, P. Nakhostin Panahi, S. M. Mousavi." Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Nanostructure H-ZSM-5 Supported Transition Metal Oxide Catalysts ". International Conference on Applied Life Sciences. (ICALS2012) 167-173.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

คำนวณปริมาณตัวเร่งออกไซด์

การคำนวณปริมาณ คอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และ อะลูมิเนียมไนเตรต ที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโดยมีอัตราส่วนน้ำหนักโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรตต่อซิงค์ไนเตรตต่ออะลูมิเนียมไนเตรต ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) เท่ากับ 6:3:1

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์	79.55	กรัม
มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์	81.40	กรัม
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไดออกไซด์	101.96	กรัม
มวลโมเลกุลของโซเดียมคาร์บอเนต	106	กรัม
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรต	187.55	กรัม
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรต	189.41	กรัม
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไนเตรต	212.98	กรัม
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรต	241.55	กรัม
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรต	297.41	กรัม
มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไนเตรต	374.98	กรัม

จากสูตร

$$n = \frac{g}{Mw}$$

$$\text{CuO : } 6 = \frac{g}{79.55} = 477.3 \text{ กรัม}$$

$$\text{ZnO : } 3 = \frac{g}{81.40} = 244.2 \text{ กรัม}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : 1 = \frac{g}{101.96} = 101.96 \text{ กรัม}$$

$$= 823.46 \text{ กรัม}$$

จะได้ $(\text{CuZnAl}\cdot\text{CO}_3)_3$ เท่ากับ 823.46 กรัม

ถ้าต้องการ $(\text{CuZnAl}\cdot\text{CO}_3)_3$ 10 กรัม จะต้องใช้

$(\text{CuZnAl}\cdot\text{CO}_3)_3$	823.46	กรัม	มี CuO	477.3	กรัม
ถ้า 10	กรัม	จะมี	$\frac{477.3 \times 10}{823.46}$	= 5.7962	กรัม
$(\text{CuZnAl}\cdot\text{CO}_3)_3$	823.46	กรัม	มี ZnO	244.2	กรัม
ถ้า 10	กรัม	จะมี	$\frac{244.2 \times 10}{823.46}$	= 2.9655	กรัม
$(\text{CuZnAl}\cdot\text{CO}_3)_3$	823.46	กรัม	มี Al_2O_3	101.96	กรัม
ถ้า 10	กรัม	จะมี	$\frac{101.96 \times 10}{823.46}$	= 1.2382	กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเทียบ CuO จาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 ถ้าต้องการ CuO 5.7962 กรัม จะต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \frac{5.7962 \times 187.55}{79.55} = 13.664$ กรัม

เมื่อเทียบ CuO จาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 ถ้าต้องการ CuO 13.664 กรัม จะต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{13.664 \times 241.55}{79.55} = 17.593$ กรัม

∴ ใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 17.593 กรัม

เมื่อเทียบ ZnO จาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
 ถ้าต้องการ ZnO 2.9650 กรัม จะต้องใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = \frac{2.965 \times 189.41}{81.40} = 6.899$ กรัม

เมื่อเทียบ ZnO จาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 ถ้าต้องการ ZnO 6.899 กรัม จะต้องใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{6.899 \times 297.41}{81.40} = 10.833$ กรัม

∴ ใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 10.833 กรัม

เมื่อเทียบ Al_2O_3 จาก $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 ถ้าต้องการ Al_2O_3 1.2381 กรัม จะต้องใช้ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = \frac{1.2381 \times 212.98}{101.96} = 2.586$ กรัม

เมื่อเทียบ Al_2O_3 จาก $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 ถ้าต้องการ Al_2O_3 2.586 กรัม จะต้องใช้ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \frac{2.586 \times 374.98}{101.96} = 4.553$ กรัม

∴ ใช้ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 4.553 กรัม

คำนวณสารละลาย Na_2CO_3 ในการช่วยตกตะกอน

$$\begin{aligned} \text{Mol Na}_2\text{CO}_3 &= \text{mol Cu} + \text{mol Zn} + \text{mol Al} \\ &= 0.0728 + 0.0364 + 0.0121 \\ &= 0.1213 \text{ Mol} \end{aligned}$$

ปริมาณที่จะต้องใส่ $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.1213 \times 106 = 12.8578$ กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

คำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

- ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีขนาดรูพรุน คือ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ทำการเจือสารละลายโครเมียม 1 %

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g. เจือ Cr 1 g.

$$\text{ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g. จะต้องเจือ Cr } \frac{1 \times 5}{100} = 0.05 \text{ g.}$$

ในตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะต้องใช้ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 4.95 g. และ Cr 0.05 g.

ต้องเตรียมจากสารละลายโครเมียมในเตรตจาก Cr 1 % = 0.05 g.

$$\text{จะต้องใช้ } \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ในปริมาณ } \frac{400.15 \times 0.05}{51.9961} = 0.3848 \text{ g.}$$

ต้องนำมาละลายน้ำในปริมาณ ทำการคำนวณดังนี้

ขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ x ปริมาณของซีโอไลต์ที่ทำกรเจือ Cr 1 % คือ

$$0.75 \text{ cm}^3/\text{g.} \times 4.95 \text{ g.} = 3.7125 \text{ ml.}$$

- ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีขนาดรูพรุน คือ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ทำการเจือสารละลายโครเมียม 3 %

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g. เจือ Cr 3 g.

$$\text{ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g. จะต้องเจือ Cr } \frac{3 \times 5}{100} = 0.15 \text{ g.}$$

ในตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะต้องใช้ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 4.85 g. และ Cr 0.15 g.

ต้องเตรียมจากสารละลายโครเมียมในเตรตจาก Cr 3 % = 0.15 g.

$$\text{จะต้องใช้ } \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ในปริมาณ } \frac{400.15 \times 0.15}{51.9961} = 1.1544 \text{ g.}$$

ต้องนำมาละลายน้ำในปริมาณ ทำการคำนวณดังนี้

ขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ x ปริมาณของซีโอไลต์ที่ทำกรเจือ Cr 3 % คือ

$$0.75 \text{ cm}^3/\text{g.} \times 4.85 \text{ g.} = 3.6375 \text{ ml.}$$

- ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีขนาดรูพรุน คือ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ทำการเจือสารละลายโครเมียม 5 %

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g. เจือ Cr 5 g.

$$\text{ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g. จะต้องเจือ Cr } \frac{5 \times 5}{100} = 0.25 \text{ g.}$$

ในตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะต้องใช้ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 4.75 g. และ Cr 0.25 g.

ต้องเตรียมจากสารละลายโครเมียมในเตรตจาก Cr 5 % = 0.25 g.

$$\text{จะต้องใช้ } \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ในปริมาณ } \frac{400.15 \times 0.25}{51.9961} = 1.9239 \text{ g.}$$

ต้องนำมาละลายน้ำในปริมาณ ทำการคำนวณดังนี้

ขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ x ปริมาณของซีโอไลต์ที่ทำกรเจือ Cr 5 % คือ

$$0.75 \text{ cm}^3/\text{g.} \times 4.75 \text{ g.} = 3.5635 \text{ ml.}$$