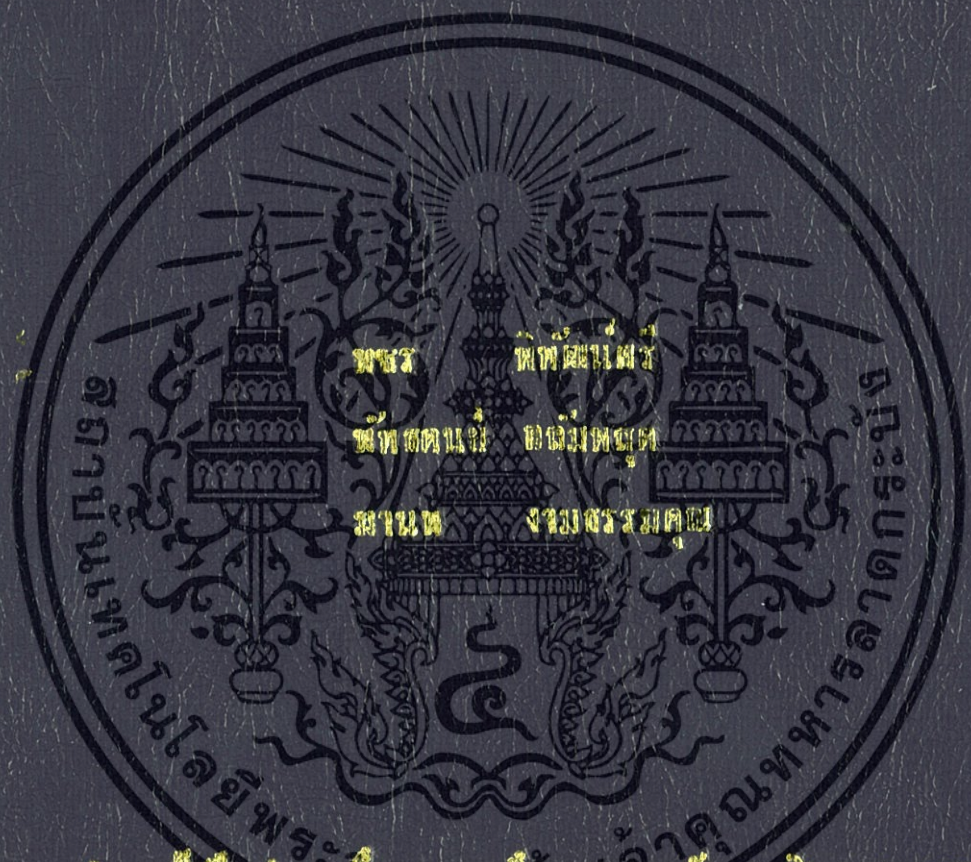


การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ ไตรโบรไมด์เพื่อใช้สังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจน

PREPARATION OF CHROMIUM ZINC PYROPHOSPHATE  
CATALYST FOR SYNTHESIS OF ALTERNATIVE ENERGY



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏบรือรัมย์

นางสาววิภาดาภรณ์ กุศลจิตต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟตเพื่อใช้สังเคราะห์  
พลังงานทางเลือก

PREPARATION OF CHROMIUM ZINC PYROPHOSPHATE  
CATALYST FOR SYNTHESIS OF ALTERNATIVE ENERGY



โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**PREPARATION OF CHROMIUM ZINC PYROPHOSPHATE  
CATALYST FOR SYNTHESIS OF ALTERNATIVE ENERGY**

**PACHARA**

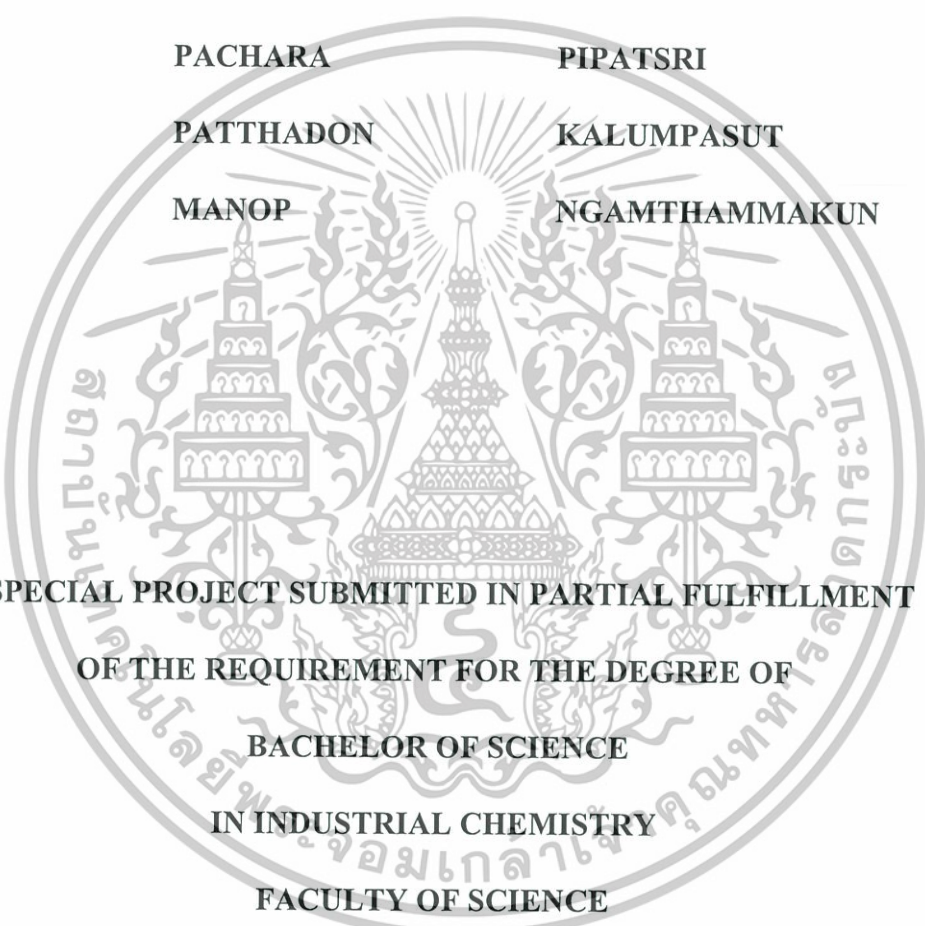
**PIPATSRI**

**PATTHADON**

**KALUMPASUT**

**MANOP**

**NGAMTHAMMAKUN**

The seal of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang is a circular emblem. It features a central sunburst with rays emanating from a central point. Below the sunburst are three tiered, ornate structures resembling traditional Thai stupas or pagodas, each supported by a decorative base. The entire emblem is surrounded by a circular border containing Thai text. The text at the top reads 'สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง' and the text at the bottom reads 'มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง'.

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF SCIENCE  
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**ACADEMIC YEAR 2013**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## หัวข้อโครงการพิเศษ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตเพื่อใช้  
สังเคราะห์พลังงานทางเลือก

Preperation of  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  catalyst for synthesis of alternative  
energy

## ชื่อนักศึกษา

นายเพชร	พิพัฒน์ศรี	รหัสนักศึกษา	53050284
นายพิฑนชญ์	กลัมพสุต	รหัสนักศึกษา	53050295
นายมานพ	งามธรรมคุณ	รหัสนักศึกษา	53050313

## ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต

## สาขาวิชา

เคมีอุตสาหกรรม

## ปีการศึกษา

2556

## อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.สามารถ คงทวีเลิศ	
ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตเพื่อใช้  
สังเคราะห์พลังงานทางเลือก

ชื่อนักศึกษา	นายเพชร	พิพัฒน์ศรี	รหัสนักศึกษา	53050284
	นายพัทธคนย์	กัลัมพสุต	รหัสนักศึกษา	53050295
	นายมานพ	งามธรรมคุณ	รหัสนักศึกษา	53050313

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

ปีการศึกษา 2556

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ( $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ) สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้สารตั้งต้นคือ โครเมียมไนเตรด ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ), ซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) และแหล่งฟอสเฟตที่ใช้คือกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation Method) ได้สารประกอบคือ โครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ) และซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ) จากนั้นนำสารประกอบทั้งสองผสมกันในอัตราส่วนตามที่กำหนดไว้ของโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟต : ซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต คือ (0 : 10), (2 : 8), (4 : 6), (6 : 4), (4 : 6), (2 : 8), (10 : 0) และนำไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับแคลไซน์ ผลที่ได้จาก TGA พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์คือช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 750 องศาเซลเซียสขึ้นไป ผลที่ได้จาก FT-IR, XRD, SEM ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ถูกนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิข้างต้น ผลจาก FT-IR พบว่าประกอบด้วยแถบการสั่น 2 แบบคือ  $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$  แอนไอออนและโมเลกุลน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ผลที่ได้จาก SEM แสดงให้เห็นลักษณะของเกรน โดยอัตราส่วนที่ประกอบด้วยโครเมียมมากจะมีรูปร่างเป็นแท่งส่วนอัตราส่วนที่มีองค์ประกอบของซิงค์มากจะมีลักษณะเป็นแผ่นและนอกจากนี้ ผลที่ได้จาก XRD พบว่าความเป็นผลึกและออสตรานของ  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ขึ้นอยู่กับปริมาณอัตราส่วนของโครเมียมและซิงค์

<b>Title</b>	Preperation of $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ catalyst for synthesis of alternative energy	
<b>Students</b>	Pachara Pipatsri	Student ID. 53050284
	Patthadon Kalumpasut	Student ID. 53050295
	Manop Ngamthammakun	Student ID. 53050313
<b>Degree</b>	Bachelor of science	
<b>Major Program</b>	Industrial chemistry	
<b>Academic Year</b>	2013	
<b>Advicor</b>	Assist.Prof.Dr.Montree Thongkam	

### Abstracts

This special project studied on preparation and chracterization of Chromium Zinc Pyrophosphate catalysts for synthesized dimethyl ether obtained from co-precipitation method.  $\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  were firstly synthesized from  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and Phosphate source (85% w/w  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Syntheses were mixed by varying their ratio ( $\text{CrHPO}_4:\text{ZnHPO}_4$ ) is (0 : 10) , (2 : 8) , (4 : 6) , (6 : 4) , (4 : 6) ,( 2 : 8) , (10 : 0). The most appropriate temperature for calcination was studied prior to calcine by TGA. The result indicated that the most appropriate temperature for calcination was over 750 °C. FT-IR, SEM, XRD were used to characterize products which were calcined at described temperature. The results obtained from FT-IR indicated that the products had 2 vibrating bands from  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The morphological results obtained from SEM indicated that the products which had higher chromium content shown rod structure, on the other hand, the products which had higher zinc content shown plate structure. The results obtained from XRD indicated that Cr and Zn affected crystallinity, thus, the crystallinity of  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  depended on the ratio of Cr and Zn in the molecule.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ รวมถึงให้คำแนะนำและวิธีการแก้ไขจากผู้มีพระคุณหลายๆท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ และเป็นอาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำ รวมถึงให้คำปรึกษาและแนะแนวทางในการแก้ปัญหาในการทำโครงการพิเศษ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และดร. สามารถ คงทวีเลิศ อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำรวมถึงการแก้ไขโครงการพิเศษเล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ เจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในเรื่องการตรวจวิเคราะห์สารจนโครงการพิเศษสำเร็จไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ ครอบครัวเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ รวมถึงให้กำลังใจตลอดการทำโครงการพิเศษจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นาย พชร                      พิพัฒน์ศรี

นาย พัทธคนย์              กลัมพสุต

นาย มานพ                    งามธรรมคุณ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูปภาพ	VIII
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>4</b>
2.1 พลังงาน	4
2.2 พลังงานชีวมวล	7
2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ ( Dimethyl ether )	8
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี	10
2.4.1 การเร่งปฏิกิริยาเคมี	10
2.4.2 เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา	11
2.5 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction)	12
2.5.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	13
2.5.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	14

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.6 โลหะฟอสเฟต	15
2.7 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ( Catalyst Characterization)	18
2.7.1 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	18
2.7.2 Fourier Transform InfraRed Spectrometer (FT-IR)	19
2.7.3 X-Ray Diffraction (XRD)	22
2.7.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	23
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย</b>	28
3.1 สารเคมี	28
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	28
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	29
3.3.1 การเตรียมโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยวิธีตกตะกอน	29
3.3.2 การเตรียมซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยวิธีตกตะกอน	29
3.3.3 การเตรียมโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	30
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)	30
3.4.1 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	30
3.4.2 Fourier Transform InfraRed Spectrometer (FT-IR)	30
3.4.3 X-Ray Diffraction (XRD)	30
3.4.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	30

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล</b>	<b>31</b>
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	31
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)	33
4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA	33
4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสันของสาร	35
4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	39
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะออสติฐานของสารในระดับจุลภาค	43
<b>บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	<b>46</b>
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	46
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร	46
5.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $Zn_3P_2O_7$	46
5.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $Cr_2P_2O_7$	47
5.2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $CrZnP_2O_7$	47
5.3 ข้อเสนอแนะ	47
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	<b>48</b>
<b>ภาคผนวก</b>	<b>50</b>

# สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
4.1 ตารางแสดงการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	32
4.2 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (yield) ของโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านวิธีการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม	32
4.3 ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$	42



# สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 กราฟแสดงการใช้พลังงานเทียบเท่าน้ำมันดิบ (ktoe)	5
2.2 กราฟแสดงการใช้พลังงานชนิดต่างๆเปรียบเทียบกับพลังงานเทียบเท่าน้ำมันดิบ	5
2.3 กราฟแสดงการใช้พลังงานทดแทนแควเดียมเทียบเท่าน้ำมันดิบ	6
2.4 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล	8
2.5 กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง	9
2.6 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต	16
2.7 Infrared spectrum ของ Aniline	20
2.8 แผนผังแสดงส่วนประกอบของ Dispersive Infrared Spectrometer	21
2.9 แผนผังแสดงส่วนประกอบของ Fourier Transform Infrared Spectrometer	22
2.10 Bragg's Law	22
2.11 ส่วนประกอบการทำงานของเครื่อง SEM	24
4.12 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของอนุกรม $ZnHPO_4$ ที่เตรียมจาก $(Zn(NO_3)_2 + H_3PO_4)$	34
4.13 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของอนุกรม $CrHPO_4$ ที่เตรียมจาก $(Cr(NO_3)_2 + H_3PO_4)$	35
4.14 สเปกตรัม FT-IR ของสาร $Zn(II)HPO_4 \cdot 0.75 H_2O$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ของ $Zn(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O (s) + H_3PO_4$ ปรับ pH ด้วย $NH_3$	36
4.15 สเปกตรัม FT-IR ของสาร $Cr(II)HPO_4 \cdot 0.75 H_2O$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ของ $Cr(II)(NO_3)_2 \cdot 9H_2O (s) + H_3PO_4$ ปรับ pH ด้วย $NH_3$	37
4.16 สเปกตรัม FT-IR ของสาร [A] $Zn(II)HPO_4 \cdot 0.75 H_2O$ โดยแสดงการเปรียบเทียบกับ สาร [B] อนุพันธ์ทางความร้อน $Zn_2P_2O_7$ ที่ได้การเผา $ZnHPO_4 \cdot 0.75H_2O$ ที่อุณหภูมิ $750^\circ C$	37
4.17 สเปกตรัม FT-IR ของสาร [A] $Cr(II)HPO_4 \cdot 0.75 H_2O$ โดยแสดงการเปรียบเทียบกับ สาร[B] อนุพันธ์ทางความร้อน $Cr_2P_2O_7$ ที่ได้การเผา $CrHPO_4 \cdot 0.75H_2O$ ที่อุณหภูมิ $750^\circ C$	38

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 สเปกตรัม FT-IR ของสาร $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่ได้จากการเผา $\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ $750^\circ\text{C}$ โดยเปรียบเทียบอัตราส่วนที่แตกต่างกันระหว่าง [A] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 1:0, [B] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 2:8, [C] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 4:6, [D] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 6:4, [E] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 8:2, [F] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 0:1	38
4.19 การวิเคราะห์หลักคุณสมบัติและออสซิลูแกรมด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของ $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	39
4.20 การวิเคราะห์หลักคุณสมบัติและออสซิลูแกรมด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	40
4.21 การวิเคราะห์หลักคุณสมบัติและออสซิลูแกรมด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยเปรียบเทียบอัตราส่วนที่แตกต่างกันระหว่าง [A] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 1:0, [B] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 2:8, [C] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 4:6, [D] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 6:4, [E] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 8:2, [F] $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 0:1	41
4.22 ภาพถ่าย SEM ของ (a) $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ กำลังขยาย 1000 เท่า, (b) $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ กำลังขยาย 3000 เท่า	43
4.23 ภาพถ่าย SEM ของ (a) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (2:8) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (2:8) กำลังขยาย 3000 เท่า	43
4.24 ภาพถ่าย SEM ของ (a) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (4:6) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (4:6) กำลังขยาย 3000 เท่า	44
4.25 ภาพถ่าย SEM ของ (a) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (6:4) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (6:4) กำลังขยาย 3000 เท่า	44
4.26 ภาพถ่าย SEM ของ (a) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (8:2) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b) $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ (8:2) กำลังขยาย 3000 เท่า	45
4.27 ภาพถ่าย SEM ของ (a) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ กำลังขยาย 1000 เท่า, (b) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ กำลังขยาย 3000 เท่า	45

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

เนื่องด้วยในปัจจุบันมีการใช้พลังงานเชื้อเพลิงอย่างมากมาในชีวิตประจำวัน ทั้งในด้านการขนส่ง ใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิง ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ทรัพยากรเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัดนั้นค่อยๆลดลง และในอนาคตนั้นราคาเชื้อเพลิงก็สูงขึ้นเรื่อยๆ และมีการคาดคะเนว่าเชื้อเพลิงนั้นจะถูกใช้จนหมดก็เป็นได้ ดังนั้นมนุษย์จึงมีการคิดค้นพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่เพื่อที่จะนำมาใช้แทนพลังงานเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ที่ใช้แล้วหมดไป โดยไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งได้มีการใช้พลังงานทดแทนต่างๆมากมาย ได้แก่ พลังงานชีวมวล พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากความร้อนใต้พิภพ พลังงานเหล่านี้จึงเป็นอีกสิ่งหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมาก โดยในงานวิจัยนี้สนใจพลังงานทดแทนด้านพลังงานชีวมวล โดยการนำก๊าซสังเคราะห์จากพลังงานชีวมวลมาผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether, DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ  $C_2H_6O$  เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์จะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas, LPG) กล่าวคือมี จุดเดือดที่  $-25$  องศาเซลเซียสและความดันไอ  $6$  บาร์ที่อุณหภูมิ  $25$  องศาเซลเซียส จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่ายเมื่ออัดภายใต้ความดัน จึงได้รับความนิยมนำมาใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลวโดยไม่ต้องสร้างโครงสร้างพื้นฐานขึ้นมาใหม่ เมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ไม่เกิดเขม่า ปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป ไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึง ไม่ก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีค่าซีเทนสูงระหว่าง  $55-60$  สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้ ที่สำคัญไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสลายตัวได้เองในบรรยากาศ

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์แต่เดิมเป็นการผลิตแบบทางอ้อม โดยการนำก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ที่ได้จากระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากระบวนการรีฟอร์มมิ่งของก๊าซธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นนำเมทานอลมาผ่านปฏิกิริยาดังน้ำ ออก (Dehydration) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น แกมมาอะลูมินา ซีโอไลต์ เป็นต้น ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง (fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ก็จะได้ไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ซึ่งวิธีการนี้มีต้นทุนที่สูงเนื่องจากใช้สารตั้งต้น คือ เมทานอลซึ่งมีราคาสูง ทำให้ในปัจจุบันกระบวนการผลิตที่ได้รับความนิยม คือ การผลิตไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการผลิตแบบทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลง โดยในกระบวนการผลิตนี้จะนำก๊าซสังเคราะห์มาผ่านกระบวนการความร้อนเคมีในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแขวนลอย (slurry reactor) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในอุตสาหกรรมจะใช้ซีโอไลต์ในการผลิต แต่เนื่องจากวัตถุประสงค์ในการผลิตซีโอไลต์มีราคาแพงทำให้ราคาซีโอไลต์แพงไปด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจโลหะฟอสเฟต ซึ่งมีการใช้งานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง วัสดุแม่เหล็ก และตัวนำไอออนิก เป็นต้น สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีการตกตะกอน จะได้กลุ่มแร่ฟอสเฟตที่ไม่ละลายน้ำ มีโครงสร้างเป็นผลึกหรืออสัณฐาน นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีการอื่นๆ เช่น การสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มอล วิธีโซล-เจลและวิธีการตกตะกอนร่วม เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาวิธีการตกตะกอนร่วมของโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟต ที่มีความสามารถในการเป็นเร่งปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับซีโอไลต์ มีวิธีการเตรียมที่ง่ายกว่าส่งผลให้ราคาถูกกว่าด้วย อีกทั้งยังมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สองรูปแบบ (Bifunctional catalyst) จึงเหมาะสมในการใช้สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟต
2. เพื่อศึกษาลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟต

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมโครเมียมไฮดรเจนฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอน ที่สภาวะ pH = 8, อุณหภูมิห้อง, ความดันบรรยากาศ, ความเร็วรอบปั่นกววน 500 รอบต่อนาที
2. เตรียมซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอน ที่สภาวะ pH = 8, อุณหภูมิห้อง, ความดันบรรยากาศ, ความเร็วรอบปั่นกววน 500 รอบต่อนาที
3. นำโครเมียมไฮดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตในข้อ (1) และ (2) มาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการต่างๆดังนี้
  - วิเคราะห์หมู่ function ด้วยวิธี Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
  - สมบัติทางความร้อนด้วยวิธี Thermo Gravimetric Analysis (TGA)
4. นำโครเมียมไฮดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตในข้อ (1) และ (2) มาผสมด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ (Cr : Zn) ดังนี้ (0 : 1), (2 : 8), (4 : 6), (6 : 4), (4 : 6), (2 : 8), (1 : 0)
5. นำสารผสมในข้อ (4) ในแต่ละอัตราส่วนมาทำการเผา (Calcination)
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในข้อ (4) และ (5) มาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการต่างๆดังนี้
  - วิเคราะห์หมู่ function ด้วยวิธี Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
  - องค์ประกอบและผลึกของสารด้วยวิธี X-ray Diffraction (XRD)
  - โครงสร้างพื้นผิวด้วยวิธี Scanning Electron Microscopy (SEM)

### 1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับ

1. เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation Method)
2. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟตที่มีประสิทธิภาพนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 พลังงาน

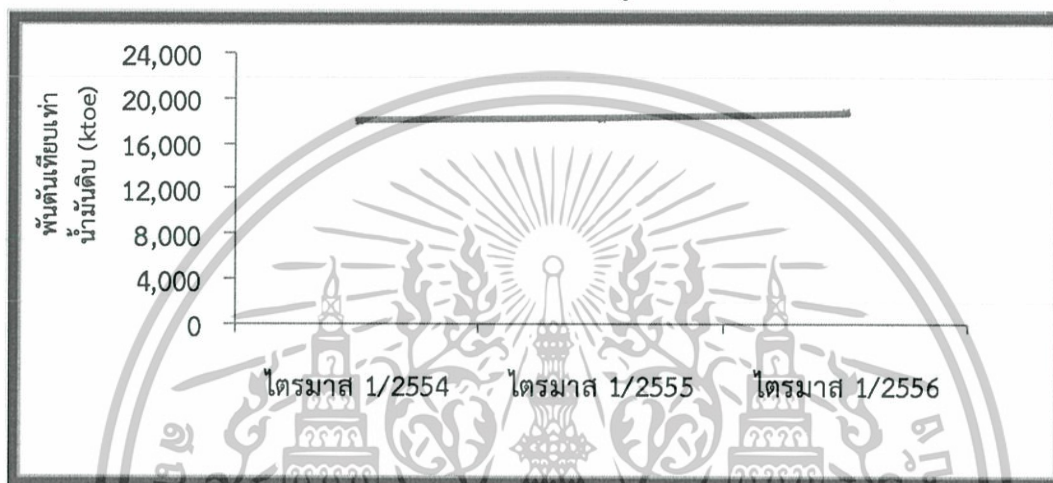
พลังงานคือความสามารถในการทำงานเมื่อเราเห็นคนคนหนึ่งสามารถทำงานได้จำนวนมากเราจะกล่าวว่าคนนั้นมีพลังงานมากหรือน้ำมันแก๊สโซลีนเป็นเชื้อเพลิงซึ่งให้พลังงานออกมาเมื่อเผาไหม้พลังงานสามารถทำงานได้จึงทำให้ลูกสูบเคลื่อนที่ [1]

พลังงาน คือ ความสามารถซึ่งมีอยู่ในตัวของสิ่งให้อาจให้แรงงานได้ เป็นกำลังงานที่ใช้ในช่วงเวลาหนึ่ง หรือระยะทางหนึ่ง มีค่าเป็น จูล (Joule) ตัวอย่างของพลังงานได้แก่ พลังงานไฟฟ้า ในแบตเตอรี่ พลังงานเคมีในอาหาร พลังงานความร้อนของเครื่องทำน้ำร้อน หรือพลังงานศักย์ของน้ำที่อยู่เหนือเขื่อน พลังงานสามารถเปลี่ยนรูปจากรูปแบบหนึ่งไปสู่รูปแบบอื่นได้ โดยกฎการอนุรักษ์พลังงานระบุว่าในระบบปิดนั้น พลังงานทั้งหมดที่ประกอบขึ้นจากพลังงานของส่วนย่อยๆ จะมีค่าคงที่เสมอ พลังงานที่ว่ามันไม่สามารถจะทำให้สูญสลายไปได้ เว้นแต่จะแปรเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของพลังงานในรูปแบบอื่น ยกตัวอย่างเช่นเปลี่ยนพลังงานแสงจากดวงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ตามบ้านเรือน (โดยใช้โซลาร์เซลล์) เปลี่ยนพลังงานสะสมที่มีอยู่ในน้ำที่เก็บไว้ในเขื่อน (พลังงานศักย์) มาเป็นพลังงานที่ใช้ขับเคลื่อนไดนาโม (พลังงานจลน์) ของโรงไฟฟ้าและยังมีพลังงานอีกหลายรูปแบบที่เราสามารถนำมาใช้ได้แต่ยังไม่ได้นำมาใช้หรือยังไม่ได้คิดค้นขึ้นมา เช่น พลังงานจากโรงไฟฟ้านิวเคลียร์แบบฟิวชั่น เป็นต้น [2]

พลังงาน เป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจและการดำเนินชีวิตของประชาชนทั่วโลก เป็นปัจจัยที่ทำให้โลกมีการพัฒนาขับเคลื่อนไปข้างหน้าได้ พลังงานได้เป็นสินค้าที่มีความเป็นสากล มีการซื้อขายกันทั่วโลก ซึ่งตัวอย่างที่เห็นได้ชัดก็คือ น้ำมันปิโตรเลียม และพลังงานประเภทอื่นซึ่งขนย้ายได้ยาก เช่น ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และไฟฟ้า ก็ได้มีการขยายเครือข่ายการขนส่ง ท่อ และสายส่งระหว่างประเทศมากขึ้น เช่น ในยุโรป อเมริกา และ แอฟริกา ทำให้การค้าพลังงานระหว่างประเทศมีความสำคัญและมีการขยายตัวมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากพลังงานเป็นสิ่งที่มีความจำเป็นต่อทุกๆ อย่าง จึงมีความสำคัญต่อทั้งทางเศรษฐกิจ สังคม และการเมือง อย่างไรก็ตามการจัดการให้ได้พลังงานมา และการนำพลังงานไปใช้ ล้วนแต่ต้องอาศัยการลงทุนปริมาณมหาศาล ดังเช่น ทบวงพลังงานโลก หรือ

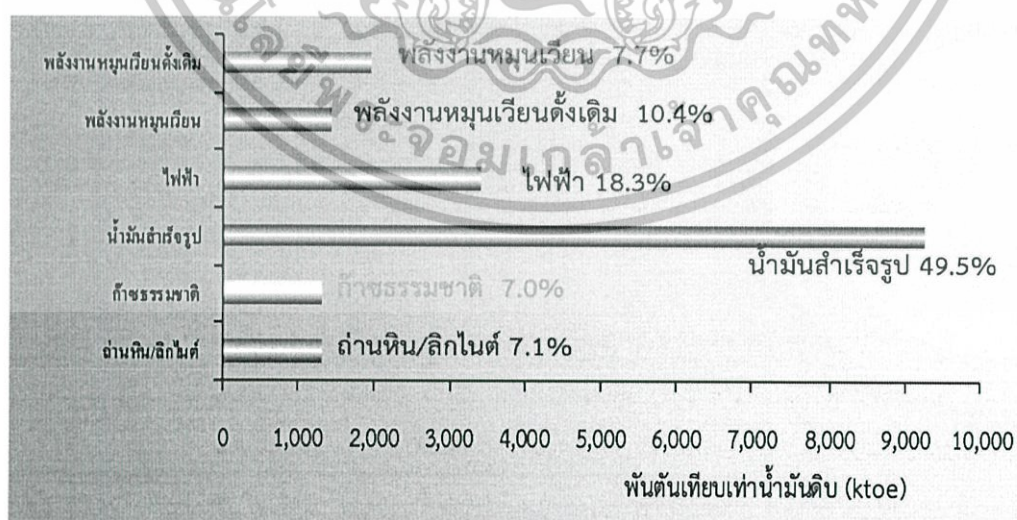
IEA(International Energy Agency) ได้ประมาณการไว้ว่าในช่วงปี 2001-2030 โลกต้องลงทุนในกิจการพลังงานถึง 16 ล้านล้านเหรียญสหรัฐ โดยร้อยละ 60 (640 ล้านล้านบาท) ของการลงทุนดังกล่าวจะเป็นการลงทุนในกิจการไฟฟ้า ทั้งในส่วนของการผลิตไฟฟ้า และการสร้างสายส่ง สายจำหน่ายไฟฟ้า[3]

ในช่วงไตรมาสที่ 1/2556 ประเทศไทยมีการใช้ พลังงาน 18,725 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ (ktoe) เพิ่มขึ้นจากช่วงเดียวกันของปีก่อนร้อยละ 3.2 คิดเป็น มูลค่าการใช้พลังงาน 444,056 ล้านบาท



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงการใช้พลังงานเทียบเท่าน้ำมันดิบ (ktoe) [4]

น้ำมันสำเร็จรูป ยังคงมีการใช้ในสัดส่วนที่สูงกว่าพลังงาน ชนิดอื่น โดยมีการใช้ร้อยละ 49.5 ของการใช้พลังงาน ทั้งหมด และมีการใช้ไฟฟ้า ถ่านหิน/ลิกไนต์ แก๊สธรรมชาติ พลังงานหมุนเวียนและ พลังงานหมุนเวียนดั้งเดิม ร้อยละ 18.3, 7.1, 7.0, 7.7 และ 10.4 ตามลำดับ



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงการใช้พลังงานชนิดต่างๆเปรียบเทียบกับพลังงานเทียบเท่าน้ำมันดิบ [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานหลักที่มนุษย์ใช้เป็นสิ่งอำนวยความสะดวกในชีวิตประจำวันคือ พลังงานปิโตรเลียม โดยเฉพาะพลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งในปัจจุบันมีความต้องการใช้น้ำมันเป็นจำนวนมาก แต่ปริมาณน้ำมันมีจำนวนจำกัดทำให้ราคาน้ำมันดิบสูงขึ้นมาก และคาดการณ์ว่าอาจจะทะลุเลยบาร์เรลละ 100 เหรียญสหรัฐอเมริกาได้ นอกจากนี้ปริมาณการใช้จะไม่เกิน 40 ปี ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกระตุ้นการคิดค้น พัฒนารูปแบบของพลังงานเชื้อเพลิงต่างๆ ขึ้นมาทดแทน โดยเฉพาะเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งในปัจจุบันเริ่มมีการนำพลังงานทดแทนใช้เป็นเชื้อเพลิงจากแก๊สชีวภาพ ( Biogas Fuel ) น้ำมัน ,แก๊สโซฮอล์, น้ำมันไบโอดีเซล จากตัวเศษสถิติจกกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงอุตสาหกรรม ประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันดีเซลในปี พ.ศ. 2547 ถึง 28,201 ล้านลิตร ดังนั้นเราสามารถส่งเสริมและสนับสนุนให้มีการใช้น้ำมันพืชในการผลิตไบโอดีเซลแล้ว จะมีผลต่อการรักษาเงินตราของประเทศ สร้างความมั่นคงและสามารถพึ่งพาตนเองด้านพลังงานของประเทศ อีกทั้งช่วยสร้างตลาดที่มั่นคงให้กับผลผลิตทางการเกษตรอีกด้วย



รูปที่ 2.3 กราฟแสดงการใช้พลังงานทดแทนแคดเมียมเท่าการใช้น้ำมันดิบ [4]

จะเห็นได้ว่าการใช้พลังงานทดแทน ที่ผลิตได้จาก ภายในประเทศเพิ่มขึ้นจากช่วงเดียวกันของปีก่อน ร้อยละ 15.0 โดยมีการใช้ในรูปแบบของไฟฟ้า ความร้อน และเชื้อเพลิงชีวภาพในสัดส่วนร้อยละ 10.3 ของการใช้พลังงานขั้นสุดท้ายทั้งหมด

## 2.2 พลังงานชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบ ได้จากการสีข้าวเปลือกขานอ้อย ได้จากการผลิตน้ำตาลทรายเศษไม้ ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือ ไม้ยูคาลิปตัสเป็นส่วนใหญ่และบางส่วนได้จากสวนป่าที่ปลูกไว้กาปกป่าล้มได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสดกากมันสำปะหลังได้จากการผลิตแป้งมันสำปะหลังซึ่งข้าวโพคได้จากการสีข้าวโพคเพื่อนำเมล็ดคอกากบและกะลามะพร้าวได้จากการนำมะพร้าวมาปลอกเปลือกออกเพื่อนำเนื้อมะพร้าวไปผลิตกะทิและน้ำมันมะพร้าวสำเร็จได้จากการผลิตแอลกอฮอล์ เป็นต้น ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้นพืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้วเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมา เป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้น เมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิง เราก็จะได้พลังงานออกมา การใช้ประโยชน์จากพลังงานชีวมวลสามารถใช้ได้ ทั้งในรูปแบบของพลังงานความร้อน ไอน้ำ หรือผลิตเป็นกระแสไฟฟ้า โดยจะใช้ เชื้อเพลิงชีวมวลชนิดใดชนิดหนึ่งที่กล่าวมาข้างต้น หรือหลายชนิดรวมกันก็ได้ชีวมวลจึงเป็นแหล่งเชื้อเพลิงราคาถูก หากมีการใช้ประโยชน์ในบริเวณที่ไม่ไกลจากแหล่งเชื้อเพลิงมากนัก เพื่อลดต้นทุนในการขนส่งชีวมวลมีอยู่ทั่วไปในประเทศไทย การนำชีวมวลมาใช้จึงช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศในการนำเข้าเชื้อเพลิงและสร้างรายได้ให้กับคนท้องถิ่น นอกจากนี้การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม จะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจก เนื่องจากการปลูกทดแทนทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการหมุนเวียนและไม่มีการปลดปล่อยเพิ่มเติม องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

- ความชื้น (Moisture) หมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนมากจะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการนำชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ความชื้นไม่ควรเกิน 50 เปอร์เซ็นต์

- ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance) จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ Volatiles matter และ Fixed Carbon Volatiles matter คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ได้ง่าย ดังนั้นชีวมวลใดที่มีค่า Volatiles matter สูง แสดงว่าติดไฟได้ง่าย

- ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ คือขี้เถ้า (Ash) ซึ่งมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณ 1 -3 เปอร์เซ็นต์ ยกเว้นแกลบและฟางข้าว จะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณ 10 -20 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะมีปัญหาในการเผาไหม้ และกำจัดพอสมควร [5]

### 2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ ( Dimethyl ether ) [6]

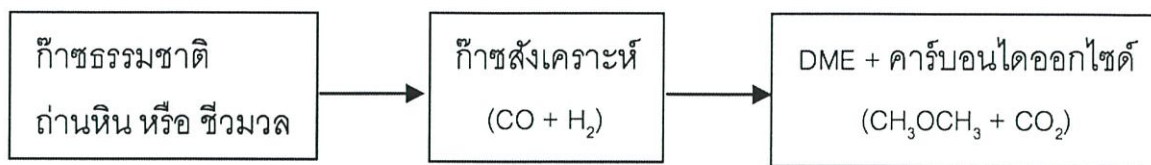
ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ  $C_2H_6O$  เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของดีเอ็มอีจะคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) กล่าวคือมีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศที่  $-25$  องศาเซลเซียส จึงสามารถ ทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่าย วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการผลิตดีเอ็มอี ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1) การผลิตแบบทางอ้อม โดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิต เมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็น ดีเอ็มอี และน้ำ



รูปที่ 2.4 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล [6]

2) กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง การผลิตดีเอ็มอีวิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมี ข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นดีเอ็มอี ได้โดยตรง



รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง [6]

การใช้งานดีเอ็มอีเพื่อเป็นเชื้อเพลิง คือใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า ดีเอ็มอีมีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊สLPGดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊สLPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอี ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บรักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร และสองคือใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่งปัจจุบัน ได้มีการริเริ่มนำดีเอ็มอีมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่งโดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

- เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำดีเอ็มอีมาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีสูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

- เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊สLPG ผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของดีเอ็มอีคือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ข้อจำกัดในการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่ดีเอ็มอีมีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมดีเอ็มอีในอัตราส่วนที่สูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

- เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตเครื่องยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนา รถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน, ฮีโน่, อีซูซุ, มิทซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่นและวอลโว่ ในประเทศสวีเดน

ประโยชน์ของการใช้โคมเพิลอิเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

- 1) เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือก และสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ
- 2) ดีเอ็มอีที่ผลิตจากชีวมวลซึ่งสามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สLPG
- 3) ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยลดพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้จากการสำรวจพบว่ามีหน่วยงานที่ประกาศกำหนดมาตรฐานคุณภาพของดีเอ็มอีสำหรับใช้งาน เป็นเชื้อเพลิง

2 แห่ง ได้แก่ International Energy Agency (IEA) และ Japan Industrial Standard (JIS) ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติสำคัญที่มีการกำหนดมาตรฐานไว้คือ ความบริสุทธิ์ของดีเอมอี ปริมาณเมทานอล และปริมาณน้ำ นอกจากนี้ ยังมีการจำกัด ปริมาณของสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ที่มาจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ หรือการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในขั้นตอน การผลิต ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์ อีเทอร์ชนิดอื่นๆ กรดฟอร์มิก และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี [7]

### 2.4.1 การเร่งปฏิกิริยาเคมี

การเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalysis) หมายถึง การทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งเป็นสารที่สามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปอย่างถาวรในปฏิกิริยา บุคคลแรกที่ให้คำจำกัดความของคำว่า Catalysis คือ เจ เจ เบอเซลเลียส (J.J. Berzelius) ต่อมา มีการสรุปความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันตร์ แต่ก็กลับคืนสู่รูปเดิมได้ในปฏิกิริยาต่อๆ ไป ในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัวซึ่งสามารถแบ่งชนิดของการเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท คือ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ นอกจากนี้ยังมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ ซึ่งส่วนมากจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ แต่ก็มีบางส่วนที่จัดเป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ จึงแยกออกเป็นอีกหนึ่งหัวข้อย่อยอีกด้วยคือ

1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogenous reaction) คือ ปฏิกิริยาที่ทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในเฟส (Phase) เดียวกัน จึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟสเดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่เป็นเฟสของเหลว เช่น การเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดหรือเบสในสารละลายที่เป็นของเหลว ตัวอย่างในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของเอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate) ในน้ำ และเป็นเฟสแก๊ส เช่น กระบวนการหลักที่ใช้ในการผลิตกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) จากกำมะถัน (Sulphur) ที่เราเรียกว่า กระบวนการห้องตะกั่ว (Lead chamber process) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งในการเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ง่ายต่อการศึกษา แต่มักจะสลายตัวหรือเสถียรภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง จึงมีข้อดีหลายประการเช่น
  - การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะปกติ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ

- ลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์ (สารบางตัวอาจสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก)
  - สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการได้
  - ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์
2. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) คือ ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีเฟสต่างกัน ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในเฟสแก๊สหรือของเหลว ซึ่งอาจจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิวของตัวเร่ง มีปฏิกิริยาที่สำคัญๆ ในอุตสาหกรรมการผลิตสารเคมีจะใช้การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริก และการผลิตตัวเร่งกำจัดไอเสีย (Catalyst converter) เป็นต้นจึงมีข้อดีหลายประการเช่น
- สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่าย
  - สามารถใช้ที่อุณหภูมิและความดันสูงได้
  - ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและนำกลับมาใช้ได้ง่ายกว่า

#### 2.4.2 เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

1. ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency) ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยตรงจากค่าความถี่ผันเวียน (Turnover frequency) ซึ่งแสดงโดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาตำแหน่งกัมมันต์ หรือ เลขผันเวียน (Turnover number) ซึ่งหมายถึงจำนวนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา

2. วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle) วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกของปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยมันตร์ (Intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่เมื่อวัฏจักรการเร่งปฏิกิริยาครบรอบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา และสามารถหากฎอัตราของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา ในการหากฎไปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ หากจากสมมูลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ส่วนการหากฎไปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หากจากไอโซเทอมของการดูดซับบนโลหะ

3. การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (Energetics) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้โดยเปลี่ยนแปลงวิถีของปฏิกิริยา โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ต่ำแต่ไม่ต่ำกว่าค่าของสาร

ผลิตภัณฑ์ ถ้ามีค่าต่ำกว่าแสดงว่าเกิดพอยชันนิง จะทำให้วัฏจักรของปฏิกิริยาถูกทำลาย และเกิดผลิตภัณฑ์ไม่ต้องการ

4. กัมมันตภาพ (Activity) คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล เป็นการวัดปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มากเพียงใดในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์

5. สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) คือ ความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) น้อยที่สุด การหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาจากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction) น้อยที่สุด การหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาจากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction)หารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดได้ทั้งหมด (All reactions)

6. อายุการใช้งาน (Lifetime) คือ อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถใช้การเร่งวัฏจักรของปฏิกิริยาได้หลายรอบ โดยไม่มีการเสื่อมสภาพ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางอย่างอันอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป กล่าวคือเปลี่ยนเป็นสารที่หยุดกัมมันต์ (Inactive) หรือเสื่อมสภาพ (Deactivated)

7. การทำให้คืนสภาพ (Regeneration) คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วหลังจากการใช้งานมาทำให้กลับไปในสภาพที่ว่องไวและใช้งานได้เหมือนเดิม

8. ตัวยับยั้ง (Inhibitor) คือ สารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาช้าลง ถ้าเป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน (Competitive inhibitor) จะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งปฏิกิริยาที่แข็งแรงมาก คือ เกิดพันธะได้แข็งแรงมากทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เรียกว่าเกิดพอยชัน (Poison)

## 2.5 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) [7]

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรม โดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะ มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย

### 2.5.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลักคือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นผิวสูงเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียวสารว่องไวแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

1. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสและปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม ทองแดงและเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับแบบแตกตัวบนโลหะเหล่านี้ได้และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที และโดยทั่วไปจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา
2. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น ออกไซด์ของโลหะผสม ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิก มีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอนสามารถเคลื่อนย้ายออกจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มตัวอย่าง คือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ซึ่งประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น ซิลิกา-อลูมินาและซีโอไลต์ เตรียมโดยการจับไอออนของธาตุแฮโลเจนเข้าไปในโครงสร้างของอลูมินา ชนิดเป็นกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือบรอน-สเตด
4. โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งประเภทนี้อาจประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

ตัวรองรับหรือตัวพา ควรมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้บางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาก็ตาม เช่น ซิลิกา อลูมินา ถ่านกัมมันต์และซีโอไลต์ โดยมีสมบัติทั่วไปดังนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด

2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีดหรือบีบอัด
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง
5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ

### 2.5.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิหพันธ์

กลไกการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น จากกระแสน้ำของสารตั้งต้นไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน
3. การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
4. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเป็นสารผลิตภัณฑ์
5. การคาย (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและคาย
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น อย่างไรก็ตามถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ก็จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกัน

7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ก็เป็นเหมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกันในกรณีที่ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์

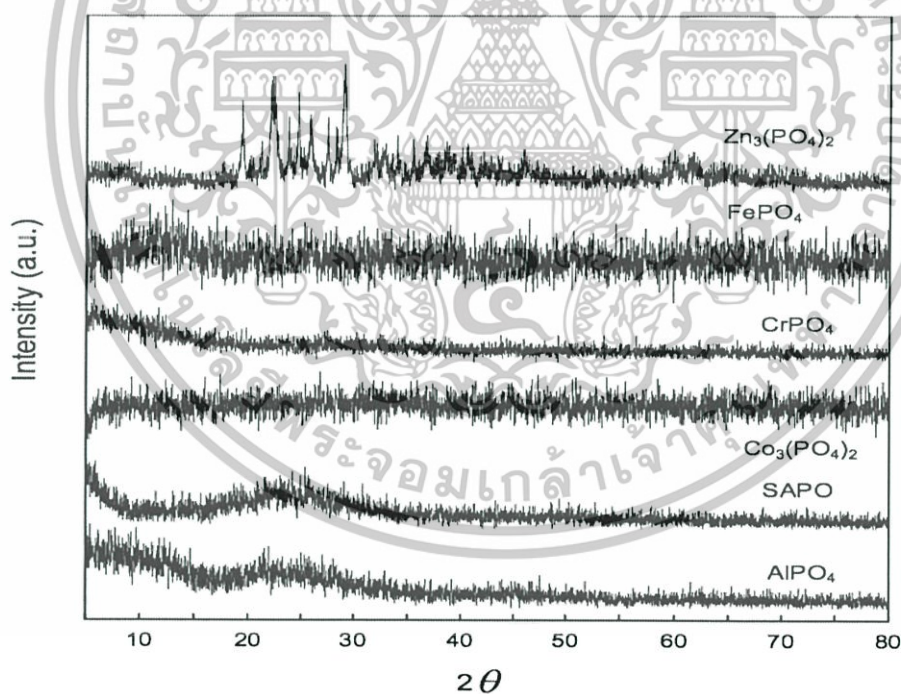
## 2.6 โลหะฟอสเฟต

โลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น เป็นสีเคลือบเซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคลือบผิว โลหะกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ จึงนับได้ว่าเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และเกิดขึ้นจากฝีมือมนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้น หน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบคือ Orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Hydrogenphosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), Dihydrogenphosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), Pyrophosphate ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) และ Cyclotetraphosphate ( $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) สำหรับโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ด้วยฝีมือมนุษย์ ได้จากการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในรูปแบบตามที่ต้องการได้ ซึ่งมีผู้สนใจสังเคราะห์สารในกลุ่มฟอสเฟตในรูปแบบต่างๆ มากมาย เช่น ในปีคริสต์ศักราช 2011 กลุ่มนักวิจัย มานิตย์ คงเพ็ญมาต, สุธาณี เนรมิตตคพงษ์และอาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์, โครเมียมฟอสเฟต, เฟอร์รัส(III)ฟอสเฟต, ซิงค์และซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วย XRD และ Titration ion exchange โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล (Conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (Selectivity) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้ภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จาก 200 ถึง 350 องศาเซลเซียสการเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่ง พบว่าชนิดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีผลต่อค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ที่ให้ค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลสูงที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและมีความเสถียรสูงในกระแสของเมทานอลเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยกวนสารละลายโลหะในเตรตกับสารละลายกรดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และปรับค่า pH ด้วย สารละลายแอมโมเนีย

ได้สารที่เป็นผลจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น กรองเอาตะกอนไปอบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วเผา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) และวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการ Titration ion exchange[8]

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีการไหลของเมทานอลต่อเนื่อง โดยเมทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นแก๊สพาและเปลี่ยนสถานะของเมทานอลจาก ของเหลวให้กลายเป็นไอด้วยชุดอุปกรณ์ Vaporizer แก๊สผสมถูกปรับใหม่ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนคงที่ที่ 1 ต่อ 4 และมีอัตราการไหลรวม เท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที โดยมี Weight Hourly Space Velocity, WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$  ความเข้มข้นของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Shimadzu 14B) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ด้วยเครื่อง XRD พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วย วิธีตกตะกอนร่วมนั้น มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออสันฐานทั้งหมด ดังรูป



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ ไดมethylอีเทอร์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส ต่อระยะเวลาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอลเป็นเวลา 50 ชั่วโมงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ให้ค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลที่สูงตลอดการทดลอง ซึ่งค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าสูง

ในช่วง 5 ชั่วโมงแรก ซึ่งเกิดจากความใหม่ของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หลังจากนั้นค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลก็ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการสะสมอะตอมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และจากนั้นค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลก็เริ่มมีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆ ตลอดการทดลอง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีแนวโน้มของค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอล ลดลงอย่างช้าๆและต่อเนื่องตลอดการทดลอง ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟต ทั้ง 2 ชนิดนี้ มีความเสถียรสูงต่อ การทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนจากเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ ในกระแสของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละของการเลือกเกิด ไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ต่อระยะเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอลเป็นเวลา 50 ชั่วโมงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดให้ค่าการเลือกเกิดที่สูงตลอดการทดลอง

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟตนั้น ค่าร้อยละของการแปรผันเมทานอลจะขึ้นอยู่กับ ชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟตและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์นั้น ต้องการความเป็นกรดแบบปานกลาง จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเป็นกรดของพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยานี้และนอกจากนี้ยังพบว่าการเติมซิลิกาลงไปในตัวเร่ง ปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้น ส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟตสูงขึ้นซึ่งมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ในระยะเวลาที่สั้นลงมีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเท่านั้นที่มีความเสถียรสูงและให้ค่าร้อยละการแปรผันของเมทานอลที่สูง ตลอดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส พบว่าได้เมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และได้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รอง ค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟตทุกชนิดให้ค่าที่สูงประมาณร้อยละ 90

## 2.7 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterization)

โครงการวิจัยนี้ได้มีการศึกษาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไพโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคต่างๆดังต่อไปนี้

### 2.7.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุ โดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) [9]

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

ความสามารถในการให้บริการวิเคราะห์ทดสอบ

- องค์ประกอบของสาร (Composition)
- เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability/decomposition)
- ปริมาณสารสัมพันธ์ที่เกิดปฏิกิริยา (Stoichiometry of reaction)
- จลพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา (Kinetics of reactions)
- กระบวนการดูด/คายพลังงาน (Desorption/adsorption processes)
- การระเหย (Evaporation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.7.2 Fourier Transform InfraRed Spectrometer (FT-IR)

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy มีประโยชน์มากสำหรับการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส FTIR ได้เข้ามาแทนที่ Dispersive Infrared Spectrometer เมื่อไม่นานมานี้ เพื่อใช้ในงานที่ต้องการความรวดเร็วและความไวสูง นอกจากนี้ยังช่วยให้สามารถวิเคราะห์สารในช่วงที่ Dispersive วิเคราะห์ได้ยากหรือเกือบจะเป็นไปไม่ได้ [10]

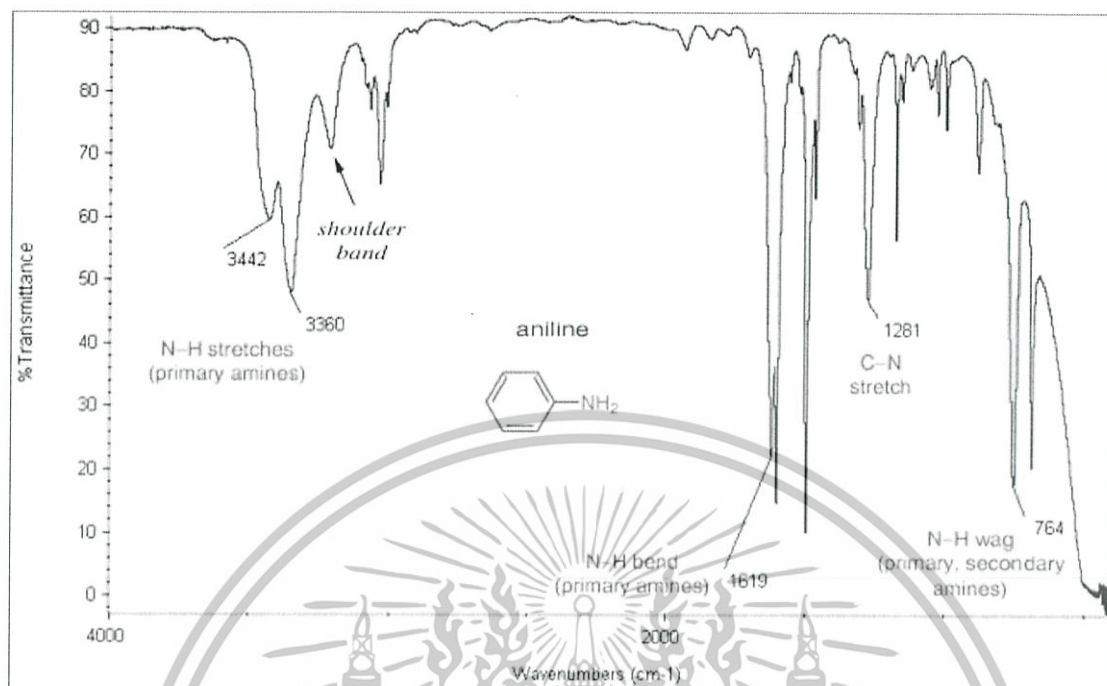
รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรดอยู่ระหว่างช่วง visible radiation กับ Microwaveradiation โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่

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

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

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

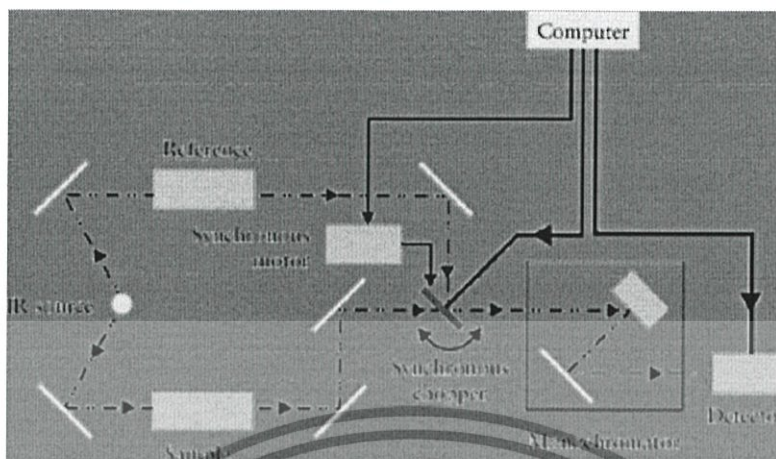
ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum



รูปที่ 2.7 Infrared spectrum ของ Aniline [10]

ในระบบ FTIR มีส่วนประกอบหลักด้วยกัน 3 ส่วนคือแหล่งกำเนิดรังสี Interferometer และเครื่องตรวจวัด FTIR จะใช้แหล่งกำเนิดรังสีชนิดเดียวกับแบบ Dispersive อย่างไรก็ตาม แหล่งกำเนิดรังสีที่มีระบบระบายความร้อนด้วยน้ำจะให้กำลังและความเสถียรมากกว่าแหล่งกำเนิดทั่วไป แต่สำหรับตัวแยกรังสีของ FTIR จะเป็น Interferometer แทนที่โมโนโครเมเตอร์ใน Dispersive โดย Interferometer จะแยกลำรังสีออกทำให้เกิด Path difference ระหว่างลำแสงแล้วทำการรวมสัญญาณการแทรกสอดซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ Path Difference

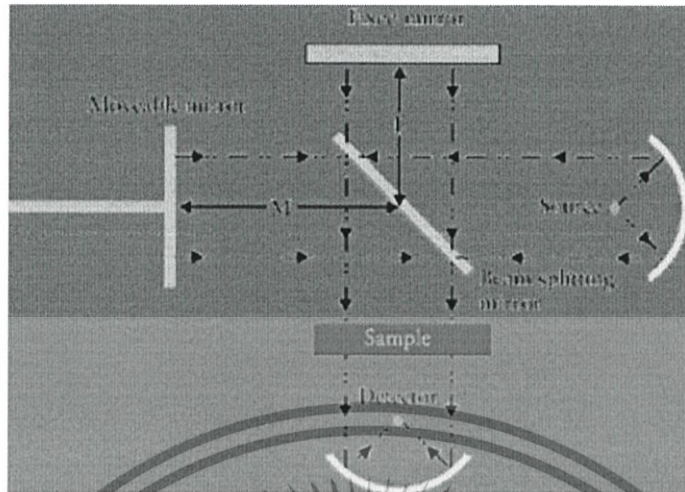
เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้มากที่สุดสำหรับ FTIR คือ Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) และ Mercury Cadmium Telluride (MCT) เวลาในการตอบสนองของเครื่องตรวจวัดโดยส่วนใหญ่ที่ใช้ใน Dispersive Infrared Spectrometer เช่น Thermocouple หรือ Thermistor จะช้ากว่าเวลาที่ Interferometer ทำการสแกนมาก DTGS เป็นเครื่องตรวจวัดประเภท Pyroelectric ที่สามารถส่งสัญญาณการตอบสนองได้อย่างรวดเร็วเพราะอุปกรณ์ตัวนี้ทำการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิสำหรับ MCT เป็นเครื่องตรวจวัดโฟตอนซึ่งขึ้นกับ quantum nature ของรังสีและให้ผลการตอบสนองที่รวดเร็วมากขณะที่ DTGS ทำงานที่อุณหภูมิห้องแต่ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (77 เคลวิน) MCT จะทำงานได้ดีโดยทั่วไป MCT จะเร็วกว่าและมีความไวมากกว่า DTGS



รูปที่ 2.8 แผนผังแสดงส่วนประกอบของ Dispersive Infrared Spectrometer [10]

เครื่องมือหลักๆ จะถูกออกแบบมาอย่างง่าย รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ที่กระจกที่ตรึงอยู่กับที่ โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง โดยส่วนใหญ่ทำมาจากการนำฟิล์มบางของเจอร์มาเนียมวางลงบน KBr ที่ตัวแยกแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่ง จะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครั้งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกแสงเกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด Path difference ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสองถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของ Interferometer ยาวเท่ากัน ลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่เท่ากัน มีเฟสตรงกัน ทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุด เมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง  $\lambda/4$  ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น  $\lambda/2$  รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศา การแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้าง เมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก  $\lambda/4$  ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น  $\lambda$  รังสีทั้งสองลำจะกลับมา มีเฟสตรงกัน เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของ Interferogram เป็นรูปคลื่น sine โดยพล็อตกราฟระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจวัด บันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ ขนาดของแอมพลิจูด จะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ Fourier Transform ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ (ขึ้นกับเวลา) ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

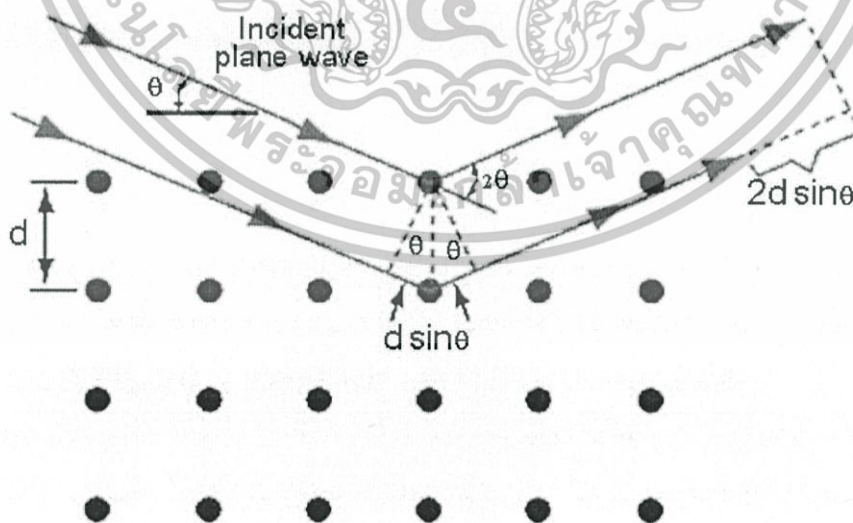


รูปที่ 2.9 แผนผังแสดงส่วนประกอบของ Fourier Transform Infrared Spectrometer [10]

### 2.7.3 X-Ray Diffraction (XRD)[11]

เป็นเทคนิคการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มีมุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายใน โครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในรูปด้านล่างซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก



รูปที่ 2.10 Bragg's Law [11]

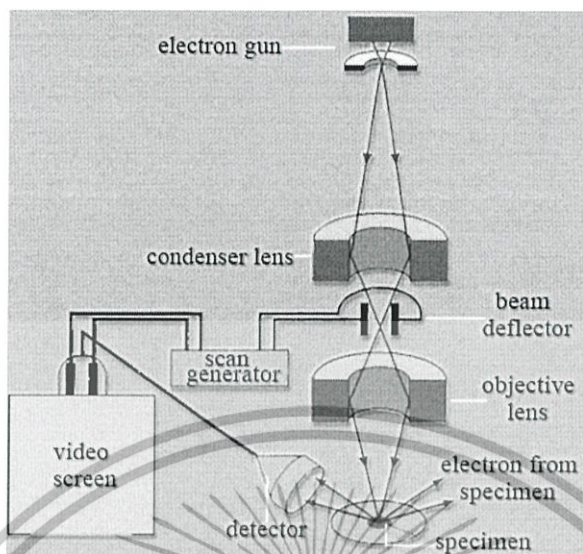
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ Theta รังสีเอ็กซ์ บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน Theta เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆถูกเสนอในรูปแบบสมการ ซึ่งสมการดังกล่าว เรียกว่า “Bragg’s Law”

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณ หรือ หาค่าประกอบตัวอย่าง ที่เป็น Amorphous ได้ เนื่องจากตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แต่เราอาจสามารถให้ XRD ค้นหา ปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ได้ โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

#### 2.7.4 Scanning Electron Microscope (SEM) [12]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่องTransmission electron microscopy(TEM) (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



รูปที่ 2.11 ส่วนประกอบการทำงานของเครื่อง SEM [12]

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์ โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ได้รับความสนใจและถูกวิจัยเป็นอย่างมากในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา โดยมีการพัฒนาและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยามาอย่างต่อเนื่อง จนได้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Hybrid catalyst) ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

Dingfeng Jin และคณะ(2007) [13] ได้ทำการศึกษาซีโอไลต์ Y ที่ดัดแปลงด้วย La,Ce,Pr,Nd,Sm และ Eu ถูกเตรียมขึ้นผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะด้วย XRD,FT-IR และ NH<sub>3</sub>-TPD จะพบว่าโลหะจะถูกเอนแคปซูล (Encapsulated) อยู่ในรูพรุนซูเปอร์เคจ (Supercage) ของซีโอไลต์ Y และส่งผลให้ความเป็นกรดเพิ่มสูงขึ้น โดย La-,Ce-,Pr- และ Nd-zeolite Y นั้นจะมีความว่องไวและความเสถียรสูงมากกว่าซีโอไลต์ Y ปกติ สำหรับกระบวนการ ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของเมทานอลไปเป็นโคเมทิลอีเทอร์ ในส่วนของการสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากการทำไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์ จะใช้ Cu-Mn-Zn/modified-Y ซึ่งพบว่า Cu-Mn-Zn /La-Y และ Cu-Mn-Zn/Ce-Y จะมีความว่องไวมากกว่า Cu-Mn-Zn/pure-HY

Ali Hadipour และ Morteza Sohrabi (2008) [14] ในการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการจำลองรูปแบบของปฏิกิริยาทางจลนศาสตร์ของแก๊สสังเคราะห์ที่เปลี่ยนไปเป็นโคเมทิลอีเทอร์โดยใช้สารผสมของ โลหะออกไซด์ (CuO, ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และตัวเร่งปฏิกิริยาของของแข็งกรด (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา 23 ชนิด ถูกเตรียมตามการวิจัยที่ออกแบบไว้ล่วงหน้าแล้วซึ่งประกอบด้วย 4 ระยะด้วยกัน โดยในแต่ละระยะจะมีการประยุกต์วิธีการออกแบบการทดลองด้วย จำนวนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งใช้ปริมาณของโลหะในกรดที่ค่าต่าง ๆ กัน , สังเกตได้ว่าตัว ZnO ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา, ธรรมชาติของสารตกตะกอน , อัตราส่วนของอะลูมินาต่อโลหะออกไซด์ทั้งหมดและอุณหภูมิในการเผา จะมีผลกระทบมากที่สุดต่อการใช้งานของตัวเร่ง การวัดความสามารถและการเคลื่อนไหวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกดำเนินการให้สำเร็จโดยใช้ catalytic fixed bed microreactor อุณหภูมิในการดำเนินการอยู่ระหว่าง 230-300 °C ความดัน 8 bar การทดลองนี้จะดำเนินการโดยประยุกต์กับช่วงที่กว้างของ catalyst mass ต่อ molar feed ratios

Banjong Boonchom และ Nart Phuvongpha (2009) [15] ได้ศึกษาตัวเร่งโคบอลต์ไอโรนไพโรฟอสเฟต (CoFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ซึ่งจะถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาในสถานะของแข็งโดยใช้โคบอลต์คาร์บอเนต เหล็กและกรดฟอสฟอริกในระบบที่มี น้ำ-เมทานอล ต่อจากนั้นทำการเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคของ CoFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ที่ได้มีขนาด 36±7 นาโนเมตร เปรียบเทียบของ FT-IR แสดง

ให้เห็นไอออนของ  $P_2O_7^{4-}$  ในโครงสร้าง XRD, UV-Vis near IR และ FTIR ได้ผลลัพธ์คือ  $CoFeP_2O_7$  ที่สังเคราะห์นั้นมีความคล้ายคลึงกับ  $M_2P_2O_7$  ( $M=Fe$  และ  $Co$ ) โดยจะสังเกตได้จากความถี่ในช่วง  $370-1400\text{ cm}^{-1}$  โหมดการยึดแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของ  $PO_4^{3-}$  สังเกตได้จากช่วงความถี่  $1100-1000$  และ  $1000-900\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ โหมดการสั่นของ  $PO_4^{3-}$  พบในช่วง  $600-500\text{ cm}^{-1}$  และของ P-O-P bridge อยู่ในช่วง  $500-370\text{ cm}^{-1}$

Miriam Stiefel, Ruaa Ahmad, Ulrich Arnoldt และ Manfred Döring (2011) [16] การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ dehydration ในแบบต่างๆ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจาก synthesis gas ที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์มากจะอยู่ภายใต้ชุดของสภาวะปฏิกิริยาที่แตกต่างกันระบบของตัวเร่งประกอบด้วยการรวมกันของ methanol catalyst ( $CuO/ZnO$  system) กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ methanol dehydration บน  $\gamma-Al_2O_3$  หรือ zeolites โดย  $\gamma-Al_2O_3$  ที่ปิ้งชี้ว่าเป็นตัวเร่งที่ดีที่สุด และยังคงศึกษาที่พารามิเตอร์ต่างๆ เช่น temperature,  $H_2/CO$  ratio and space velocity ผลกระทบของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Cu/ZnO/Al_2O_3-\gamma-Al_2O_3$  ถูกตรวจสอบโดยไม่เสื่อมสภาพและสามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณน้ำจะต่ำกว่า 10% ในช่วงการทำงานเป็นเวลาหลายๆ ชั่วโมง และใช้เวลาหลายวันในการที่น้ำ 10% จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ปฏิกิริยา water gas shift จะให้ผลดีกว่าและคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นผลิตภัณฑ์หลัก หลังจากสิ้นสุดการการเติมน้ำจะสังเกตเห็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน แต่ระบบจะมีคาร์บอนและการเลือกเกิดเป็น DME เพิ่มขึ้น ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาและอิทธิพลของ  $CO_2$  ในแก๊สที่ป้อนเข้าไปได้รับการศึกษาในการทดลองประมาณ 3 สัปดาห์ พบว่าการมี  $CO_2$  8% ทำให้คาร์บอนและการเปลี่ยนแปลงของ CO ลดลงประมาณ 10% และคาร์บอนและการเลือกเกิดเป็น DME ลดลงประมาณ 5% เมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์

Heqing Jiang, Hans Bongard, Wolfgang Schmidt และ Ferdi Schüth (2012) [17] Mesoporous copper-alumina ( $Cu-Al_2O_3$ ) องค์ประกอบของทองแดง ที่แตกต่างกันถูกสังเคราะห์ขึ้นในปฏิกิริยาแบบ one-pot ผ่านทางการระเหยแบบ induced self-assembly ของ Pluronic P123 และสารตั้งต้นของโลหะในสารละลาย ethanolic ใน nitric acid Mesoporous  $Cu-Al_2O_3$  ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่า BET surface area เป็น  $265\text{ m}^2/\text{g}$  และ pore volume เป็น  $0.48\text{ cm}^3/\text{g}$  ผลของ XRD ซึ่งให้เห็นว่าผนังของ mesoporous  $Cu-Al_2O_3$  ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นลักษณะอสัณฐานและสามารถเปลี่ยนเป็นวัสดุที่เป็นผลึกได้โดยการ thermal treatment ต่อไปที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทองแดงเกิดขึ้นเป็นอนุภาคเล็กๆ ภายในองค์ประกอบ  $H_2$  flow ไม่เกิน 5% ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้โครงสร้าง mesoporous ยังไม่สามารถยุบตัวลงหลังจากตัวอย่างลดลงที่ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา

4 ชั่วโมงและอนุภาคของทองแดงจะมีขนาดประมาณ 6 nm กระจายตัวอยู่ใน mesoporous C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> network เราจะใช้ mesoporous Cu/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็น bifunctional catalyst สำหรับสังเคราะห์ dimethyl ether จาก synthesis gas แบบขั้นตอนเดียว และ CO conversion เท่ากับ 72% และ DME selectivity มีค่า 69% เกิดขึ้นได้ที่ความดัน 50 bar และอุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. โครเมียมไนเตรต (Cr (II)  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) Loba chemie (AR)
2. ซิงค์ไนเตรต (Zn (II)  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Loba chemie (AR)
3. กรดฟอสฟอริก (85 % w/w  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) Mallinckrodt baker (ACS)
4. แอมโมเนีย (30 % w/w  $\text{NH}_3$ )
5. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. เครื่องชั่งความละเอียด 2 ตำแหน่ง รุ่น TR-403 ยี่ห้อ Denver Instrument Company
3. เครื่องปั่นกวน รุ่น EURO-ST D ยี่ห้อ IKA
4. pH meter รุ่น Ultra basic UB-10 ยี่ห้อ Denver Instrument Company
5. เครื่องกรองแบบลดความดัน (vacuum filtration)
6. กระดาษกรอง (Filter paper) เบอร์ 42 ยี่ห้อ Whatman
7. เตาอบ (Oven) ยี่ห้อ Memmert
8. เตาเผา (Furnace) ยี่ห้อ Chavachote
9. โถดูดความชื้น (Desiccator)
10. เครื่องอัดสาร
11. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermo gravimetric Analysis, TGA) รุ่น Pyris 1 TGA ยี่ห้อ Perkin
12. เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT- IR) รุ่น Spectrum Gx ยี่ห้อ Perkin Elmer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8 advance ยี่ห้อ Bruker AXS
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น 1455 VP ยี่ห้อ LEO

### 3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

#### 3.3.1 การเตรียมโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยวิธีตกตะกอน

- 3.3.1.1. ใช้โครเมียมไนเตรตจำนวน 29.86 กรัมเป็นสารตั้งต้น
- 3.3.1.2. ใช้กรดฟอสฟอริกปริมาณ 6.36 มิลลิลิตรเป็นแหล่งของฟอสเฟต
- 3.3.1.3. บั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสเฟตในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 250 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้อง
- 3.3.1.4. ค่อยๆปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย
- 3.3.1.5. ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.3.1.6. กรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าค่าความต่างศักย์ของน้ำที่กรองได้จะมีค่าใกล้เคียงกับน้ำปราศจากไอออน
- 3.3.1.7. อบสารในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

#### 3.3.2 การเตรียมซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยวิธีตกตะกอน

- 3.3.2.1. ใช้ซิงค์ไนเตรตจำนวน 25.524 กรัมเป็นสารตั้งต้น
- 3.3.2.2. ใช้กรดฟอสฟอริกปริมาณ 5.8767 มิลลิลิตรเป็นแหล่งของฟอสเฟต
- 3.3.2.3. บั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสเฟตในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 250 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้อง
- 3.3.2.4. ค่อยๆปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ให้เท่ากับ 8 ด้วย สารละลายแอมโมเนีย
- 3.3.2.5. ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.3.2.6. กรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าค่าความต่างศักย์ของน้ำที่กรองได้จะมีค่าใกล้เคียงกับน้ำปราศจากไอออน
- 3.3.2.7. อบสารในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.3 การเตรียมโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

3.3.3.1 ใช้โครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่เตรียมได้โดยวิธีตกตะกอนเป็นสารตั้งต้น

3.3.3.2 ผสมโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตในอัตราส่วนโดยมวลของ (โครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟต: ซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต) คือ (0: 1), (2: 8), (4: 6), (6: 4), (4: 6), (2: 8), (1: 0)

3.3.3.3 นำของแข็งที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.3.2 มาทำการเผา (Calcinations) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำของแข็งที่ได้ ไปวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐานและลักษณะออสติฐานในระดับจุลภาคของโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่ได้จากการเผา

### 3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะใช้ในการเผา (Calcination)

3.4.2 ตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสาร

3.4.3 ตรวจสอบลักษณะผลึกและออสติฐานด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) เพื่อหาองค์ประกอบต่างๆของสาร

3.4.4 ตรวจสอบลักษณะออสติฐานของสารในระดับจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) เพื่อใช้ในการศึกษาออสติฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของสาร

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ( $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ ) โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) ซึ่งเป็นวิธีสังเคราะห์ที่ง่ายและรวดเร็ว ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต รวมถึงผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก โดยอาศัยสมบัติสารทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) , โครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุลด้วยเครื่องตรวจวัดสารระเหยอินทรีย์และอนินทรีย์ในบรรยากาศด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy , FT-IR) , โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer , XRD) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy , SEM) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ในการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ซึ่งใช้  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เป็นสารตั้งต้นและใช้  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เป็นแหล่งฟอสเฟต ผ่านวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) โดยใช้สารละลายแอมโมเนีย 30% เป็นตัวกลางเพื่อควบคุมค่า pH ให้มีค่าเท่ากับ 8 ซึ่งเป็นค่าที่สารสามารถเกิดเป็นโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตได้เหมาะสมที่สุดและสามารถนำมาสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตได้โดยนำสารทั้งสองผสมกันแล้วผ่านกระบวนการแคลไซน์ดังปฏิกิริยา

30%  $\text{NH}_3$ , pH=8



30% NH<sub>3</sub>, pH=8

Calcination 750°C



ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

สารตั้งต้น	แหล่งฟอสเฟต	ปรับ pH โดยใช้
Cr(II) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30% NH <sub>3</sub>
Zn(II)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (% yield) ของโครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักถ้วยเผา (กรัม)	น้ำหนักหลังเผา (กรัม)	น้ำหนักสาร (กรัม)	%yield
Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	63.5357	69.8365	6.3008	78.76
CrZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ที่อัตราส่วน Cr:Znเป็น 2:8	52.4737	58.8129	6.3392	79.24
CrZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ที่อัตราส่วน Cr:Znเป็น 4:6	70.5916	77.1796	6.5880	82.35
CrZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ที่อัตราส่วน Cr:Znเป็น 6:4	45.4106	52.1562	6.7456	84.32
CrZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ที่อัตราส่วน Cr:Znเป็น 8:2	51.2196	58.6324	7.4128	92.66
Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	62.3091	69.5235	7.2144	90.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม เมื่อได้โครเมียมไฮดรอกไซด์โครเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮดรอกไซด์โครเจนฟอสเฟตแล้วนำมาแคลไซน์ โดยสารกลุ่มไฮดรอกไซด์โครเจนฟอสเฟตไฮเดรต จะเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 750 °C กลายเป็นกลุ่มสารที่เรียกว่า โลหะไฟโรฟอสเฟต จากตารางที่ 4.2 พบว่า  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr:Zn เป็น 8:2 ได้ %yield มากที่สุดคือ 92.66% และ  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ได้ %yield น้อยที่สุดคือ 78.76%

## 4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร (Characteristic materials and Identification method)

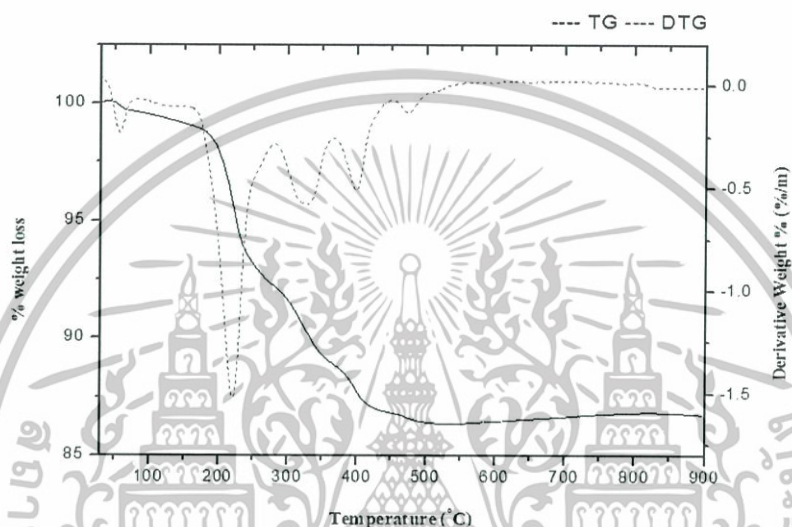
โดยทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis, (TGA) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy, (FT-IR) ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างของสารด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer, (XRD) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

### 4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA รุ่น Pyris 1 TGA ยี่ห้อ Perkin ) จะทำให้บ่งบอกถึงความเสถียรภาพทางความร้อน โดยข้อมูลจากการศึกษาเทอร์โมแกรมจะนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาของ  $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Cr(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  ซึ่งมีการสูญเสียน้ำอยู่ 3 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิมระหว่าง 50-90 °C ซึ่งน่าจะเกิดการคายความชื้นของน้ำในผลึก (Desorption) ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิมระหว่าง 90-200 °C ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการคายน้ำ (Dehydration) ของ  $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Cr(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิมระหว่าง

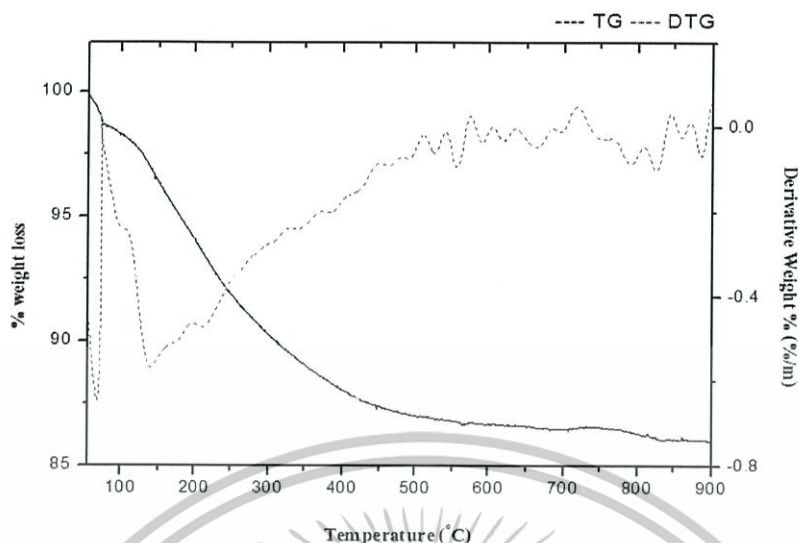
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

200-750 °C ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการเกิด  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และการเกิด  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  จากปฏิกิริยาที่ 4.4-4.5 และแสดงผลดังรูปที่ 4.12-4.13



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุกรม  $\text{ZnHPO}_4$  ที่เตรียมจาก  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4)$

จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์เทอร์โมแกรมพบว่าการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิ 40-90 °C คิดเป็นร้อยละ 0.677 ซึ่งเกิดการคายความชื้นของน้ำในผลึกและที่อุณหภูมิ 90-200 °C มีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 7.084 ซึ่งเกิดการคายน้ำของ  $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  ที่อุณหภูมิ 200-550 °C มีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 5.408 ซึ่งเกิดจากการเกิด  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  โดยที่อุณหภูมิ 300-350 °C จะเป็นการเปลี่ยนแปลงจากซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตไปเป็นอะมอर्फัสไพโรฟอสเฟต และที่อุณหภูมิ 400-550 °C เป็นการเปลี่ยนแปลงโดยเป็นการเสียน้ำหนักแบบ 2 ชั้น เกิดจากการเกิดผลึกของ  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  และ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของ  
อนุกรม  $\text{CrHPO}_4$  ที่เตรียมจาก  $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4)$

จากรูปที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์เทอร์โมแกรมพบว่าการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิ  $50-70^\circ\text{C}$  มีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 1.31 ซึ่งเกิดการคายความชื้นของน้ำในผลึกและที่อุณหภูมิ  $70-300^\circ\text{C}$  มีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 0.86 ซึ่งเกิดการคายน้ำของ  $\text{Cr}(\text{II})\text{HPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  และ ที่อุณหภูมิ  $300-750^\circ\text{C}$  มีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 11.05 ซึ่งเกิดจากการเกิด  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

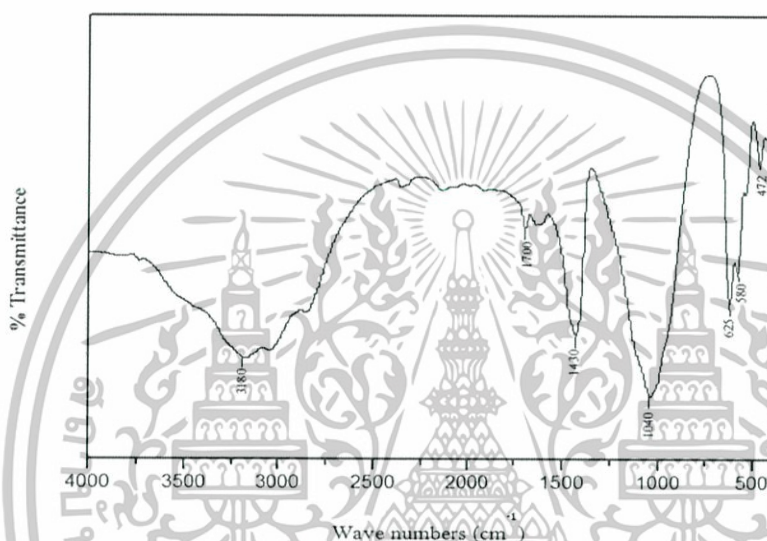
#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารด้วยเครื่องตรวจวัดสสารระเหยอินทรีย์และอินทรีย์ในบรรยากาศด้วยระบบอินฟราเรด (FT-IR)

ผลการบันทึกค่าสเปกตรัมของ FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.14-4.18 โดยจำแนกรูปแบบการสั่น คือ สารประกอบกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต โดยประกอบด้วยหน่วยย่อยการสั่น 2 แบบ คือ  $\text{HPO}_4^{2-}$  แอนไอออนและโมเลกุลน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งรูปแบบการสั่นพื้นฐานของ  $\text{HPO}_4^{2-}$  จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นที่ตำแหน่ง  $350-580$  ,  $700-900$  ,  $860-915$  ,  $940-1010$  ,  $1040-1170$  ,  $1210-1400$  ,  $2600-3250\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบการสั่นของ  $\text{O}_3\text{-P-O bending}$  ,  $\text{P-O-H stretching}$  ,  $\text{P-O(H) stretching}$  ,  $\text{V}_s(\text{PO}_3)$  ,  $\text{V}_{as}(\text{PO}_3)$  ,  $\text{P-O-H bending}$  และ  $\text{V}(\text{OH})$  ตามลำดับ โดยการสั่นพื้นฐานของน้ำหรือ  $\text{V}(\text{OH})$  จะแสดงการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

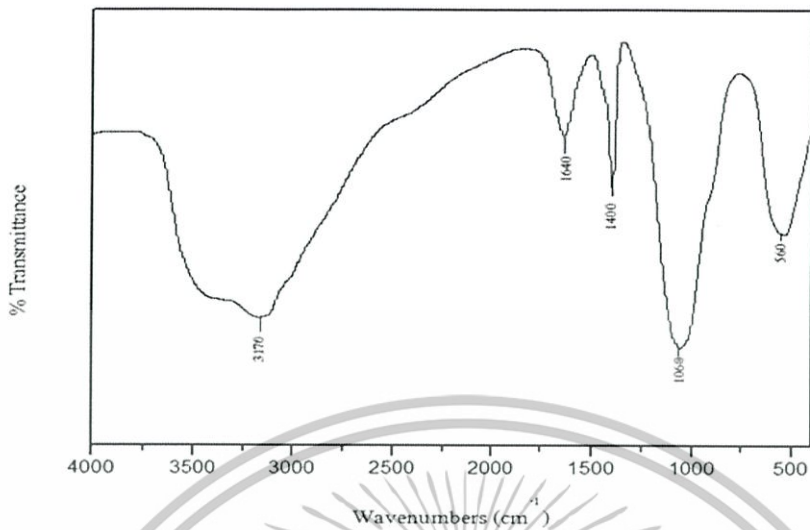
สั้นในช่วง 1600-1700 , 3100-3146 , 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบการสั้นของการสั้นแบบโค้งงอ( $V_2$ ) , การสั้นแบบยืดหดแบบสมมาตร ( $V_s$ ) , และการสั้นแบบยืดหดแบบอสมมาตร ( $V_{as}$ )

สำหรับรูปแบบการสั้นของสารไพโรฟอสเฟต [ $\text{P}_2\text{O}_7$ ] $^{4-}$  ซึ่งจะแสดงรูปแบบการสั้นของ P-O stretching ที่ปรากฏในช่วง 960-1150  $\text{cm}^{-1}$  จะประกอบด้วยช่วงการสั้นที่ 900-1000 , 1000-1100 และ 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  โดยเป็นช่วงการสั้นของ  $V_s(\text{POP})$ ,  $V_s(\text{PO}_2)$  และ  $V_{as}(\text{PO}_2)$  ตามลำดับ



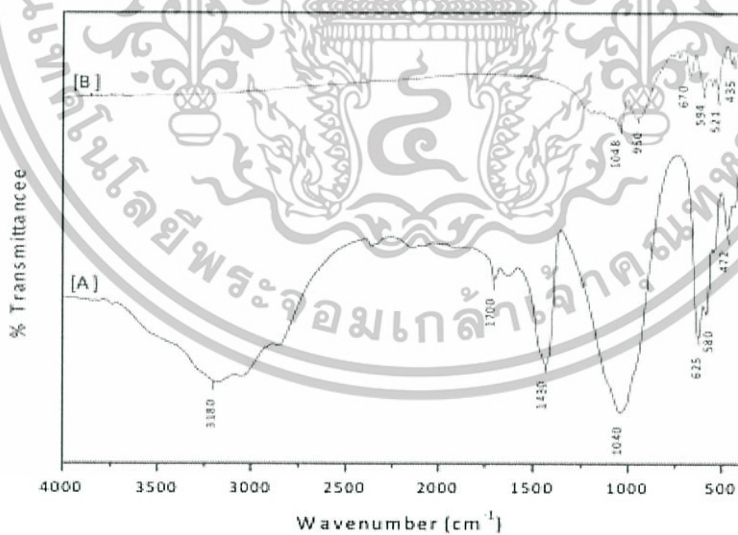
รูปที่ 4.14 สเปกตรัม FT-IR ของสาร  $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของ  $\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O (s)} + \text{H}_3\text{PO}_4$  ปรับ pH ด้วย  $\text{NH}_3$

จากรูปที่ 4.14 จะพบว่าสารที่ทำการสังเคราะห์ได้มีแถบการสั้นของสารไฮโดรเจนฟอสเฟต [ $\text{HPO}_4$ ] $^{2-}$  กับการสั้นของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งมีช่วงการสั้นอยู่ในรูปแบบการสั้นพื้นฐานดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นน่าจะเป็นสารไฮโดรเจนฟอสเฟต



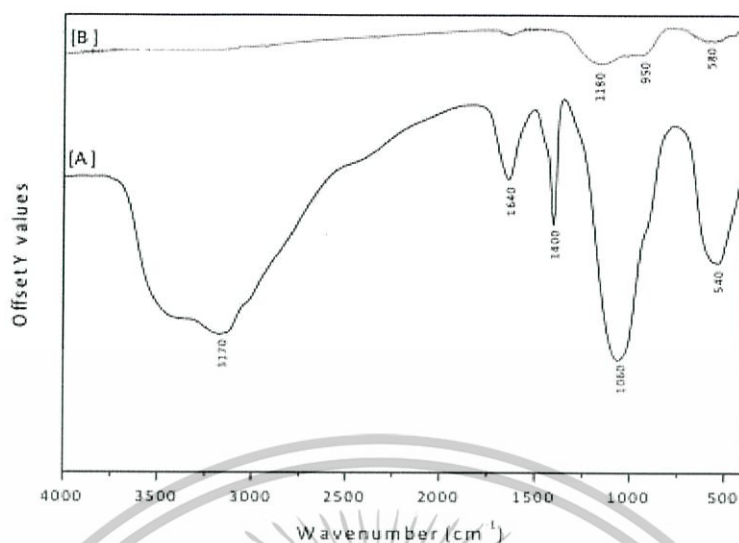
รูปที่ 4.15 สเปกตรัม FT-IR ของสาร  $\text{Cr(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของ  $\text{Cr(II)(NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O (s)} + \text{H}_3\text{PO}_4$  ปรับ pH ด้วย  $\text{NH}_3$

จากรูปที่ 4.15 จะพบว่าสารที่ทำการสังเคราะห์ได้มีแถบการสั่นของสาร ไฮโดรเจนฟอสเฟต  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  กับการสั่นของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งมีช่วงการสั่นอยู่ในรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นน่าจะเป็นสาร ไฮโดรเจนฟอสเฟต

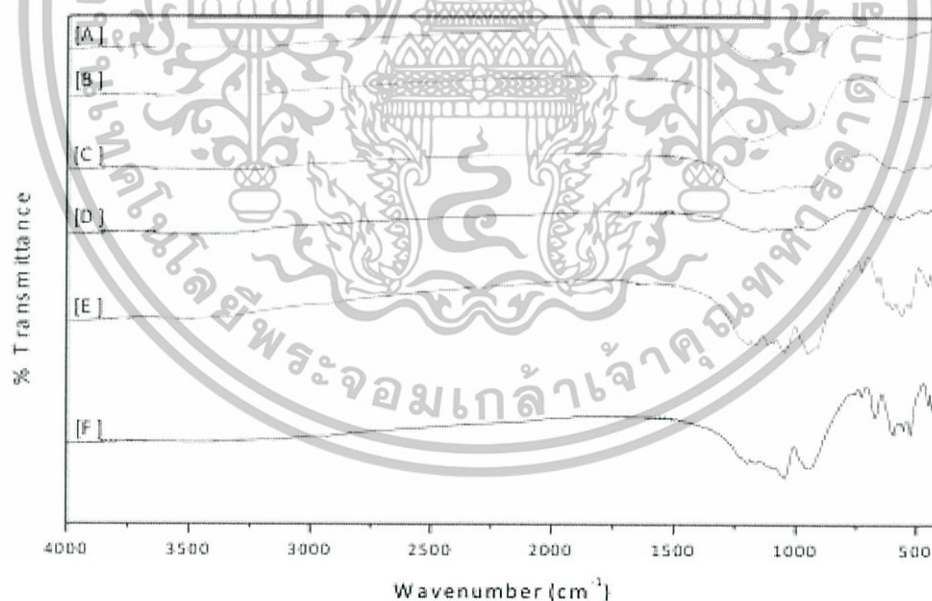


รูปที่ 4.16 สเปกตรัม FT-IR ของสาร [A]  $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  โดยแสดงการเปรียบเทียบกับสาร [B] อนุพันธ์ทางความร้อน  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ที่ได้รับการเผา  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  ที่อุณหภูมิ  $750 \text{ }^\circ\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 สเปกตร้า FT-IR ของสาร [A]  $\text{Cr(II)HPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  โดยแสดงการเปรียบเทียบกับสาร [B] อนุพันธ์ทางความร้อน  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ที่ได้รับการเผา  $\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  ที่อุณหภูมิ  $750^\circ\text{C}$  จากรูปที่ 4.16-4.17 จะพบว่าสาร [B] ที่ทำการสังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีแถบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  ซึ่งมีช่วงการสั่นอยู่ในรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 4.18 สเปกตร้า FT-IR ของสาร  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่ได้จากการเผา  $\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  ที่อุณหภูมิ  $750^\circ\text{C}$  โดยเปรียบเทียบอัตราส่วนที่แตกต่างกันระหว่าง

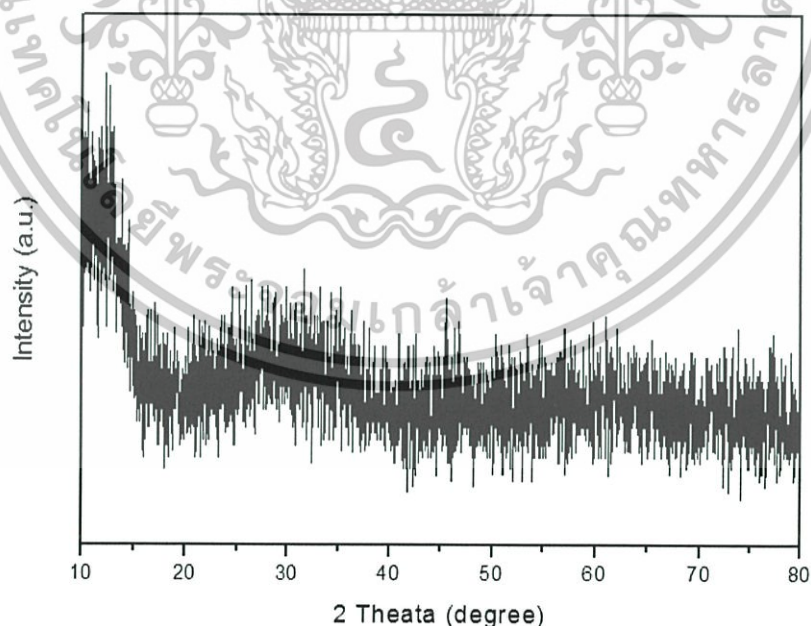
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[A]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ , ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 1:0 , [B]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ , ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 2:8  
 , [C]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ , ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 4:6 , [D]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ , ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 6:4  
 , [E]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ , ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 8:2 , [F]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$ , ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 0:1

จากรูปที่ 4.18 จะพบว่าสารที่ทำการสังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีแถบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  และแถบการสั่นของสารฟอสเฟต  $[\text{PO}_4]^{3-}$  ซึ่งมีช่วงการสั่นอยู่ในรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนั้นน่าจะเป็นสารไพโรฟอสเฟต

#### 4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

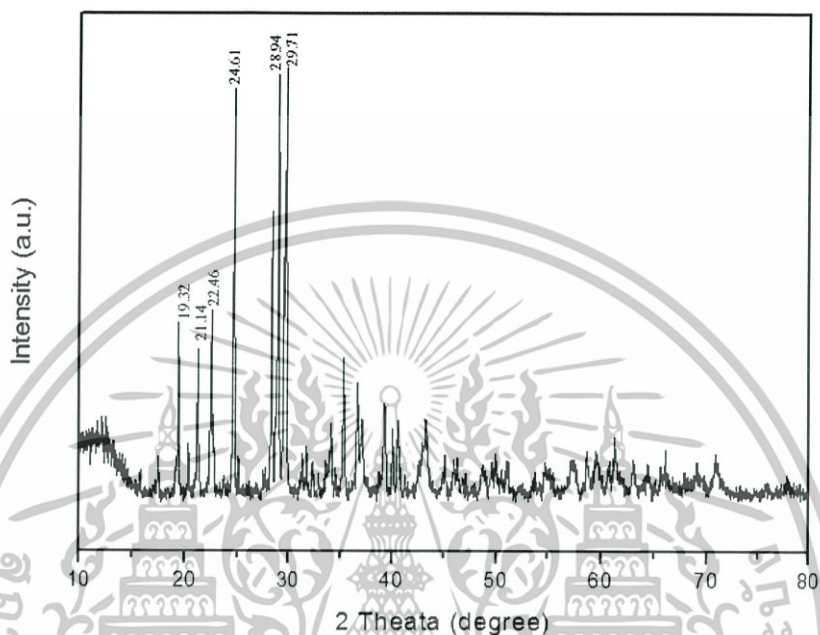
เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer , XRD รุ่น D8 advance ยี่ห้อ Bruker AXS) และนำสารที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติความเป็นผลึกเหมือนกันกับ  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ได้ผลการทดลองดังนี้



รูปที่ 4.19 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

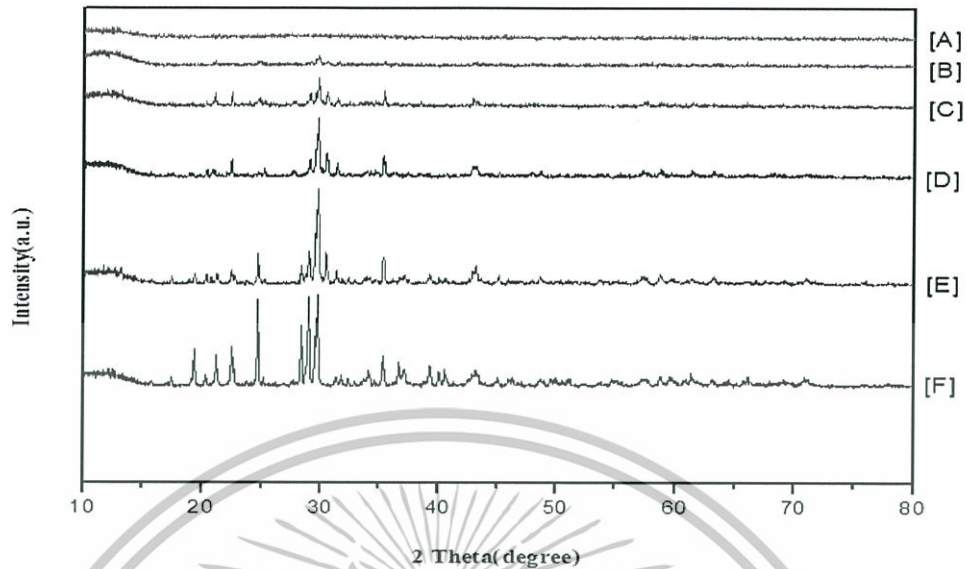
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.19 จะพบว่ากราฟ XRD ของ  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มีความเป็นอสัณฐานสูง ไม่สามารถ  
 กำหนดหลักได้ แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่ใช่  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.20 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากรูปที่ 4.20 จะพบว่ากราฟ XRD ของ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มีพีคสำคัญที่ 29.71 ซึ่งมีค่าตรงกับกราฟ  
 มาตรฐานของ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็น  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และพบพีคสำคัญที่ 19.32, 21.14,  
 22.46, 24.61 ซึ่งมิตามมาตรฐานตรงกับกราฟมาตรฐานของ  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  แสดงว่าเราอาจสังเคราะห์ได้  
 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  ด้วย



รูปที่ 4.21 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดย

เปรียบเทียบอัตราส่วนที่แตกต่างกันระหว่าง [A]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 1:0 , [B]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 2:8 , [C]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 4:6 , [D]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 6:4 , [E]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 8:2 , [F]  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr : Zn เป็น 0:1

จากรูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนที่มีซิงค์มากและโครเมียมน้อยจะมีความเป็นผลึกสูง และเมื่ออัตราส่วนของซิงค์น้อยและโครเมียมมากจะมีความเป็นออสัณฐานสูง

เมื่อนำผลที่ได้มาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และคำนวณค่า Crystallite size โดย  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มีความเป็นออสัณฐานสูง ไม่สามารถคำนวณค่า Crystallite size ได้  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  คำนวณค่า Crystallite size แล้วได้เท่ากับ 85.52 nm ส่วน  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ไม่มีกราฟมาตรฐานให้เปรียบเทียบ ทำให้ได้แค่คาดการณ์ สันนิษฐานค่า Crystallite size เท่านั้น

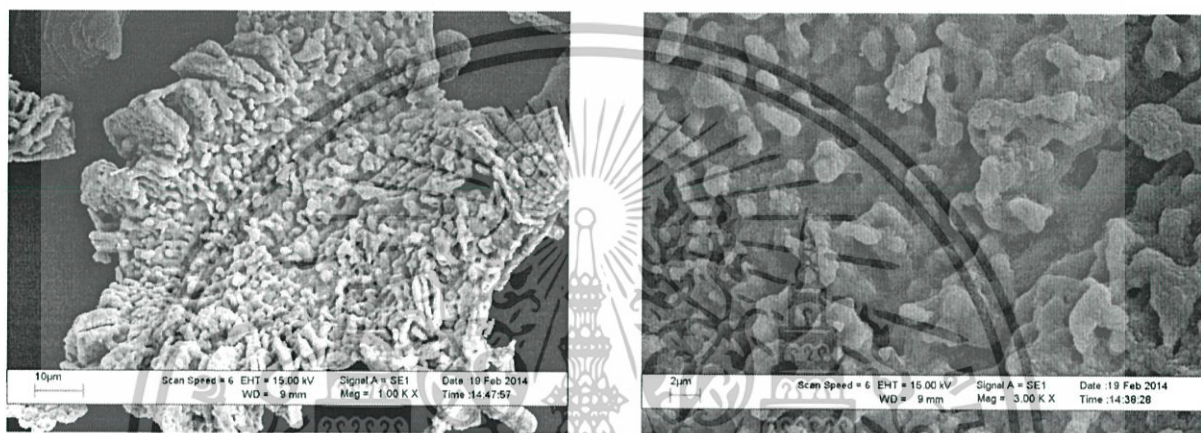
ตารางที่ 4.3 ตารางผลการคำนวณค่าเลตทิซพารามิเตอร์ของ  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$

compounds	systems	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\beta$ (drg.)	average crystalite size (nm)
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#34-1275	6.6	8.29	4.51	-	
	This work	6.5	8.381	4.594	106.77	$82.52 \pm 22.79$
	DIF This work-PDF	0.1	0.091	0.084		
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	PDF#76-0518	8.14	5.63	15.04	-	
	This work	8.24	5.69	15.14	104.07	$82.52 \pm 22.79$
	DIF This work-PDF	0.1	0.06	0.1		

\*สาร  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 2:8,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 4:6,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 6:4,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วน Cr: Zn เป็น 8:2 มีความเป็นออสัณฐานสูง ไม่สามารถคำนวณหาค่า crystallite size ได้

#### 4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)

นำสารที่เตรียมได้มาทำการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM รุ่น 1455 VP ยี่ห้อ LEO) โดยทำการตรวจสอบลักษณะ พบว่าได้ผลดังรูป

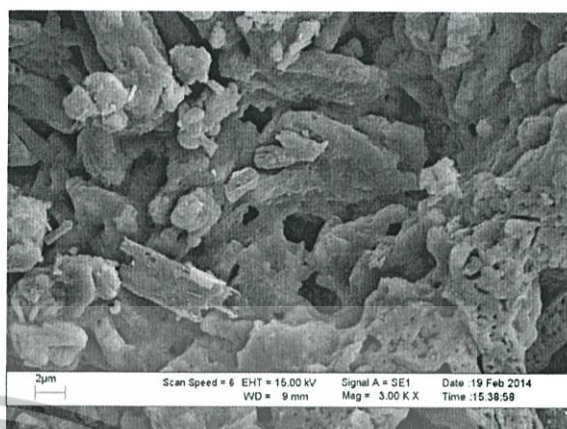
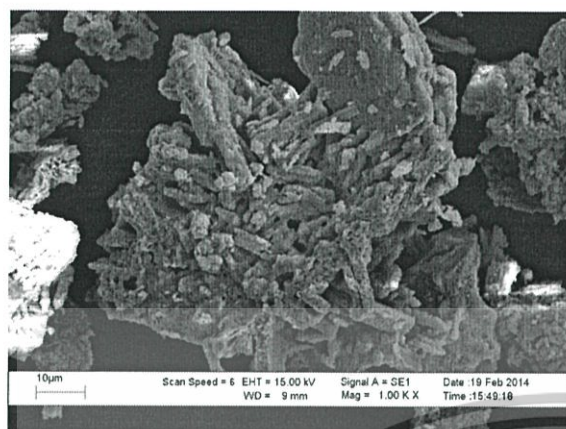


รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $Zn_2P_2O_7$  กำลังขยาย 1000 เท่า, (b)  $Zn_2P_2O_7$  กำลังขยาย 3000 เท่า



รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $CrZnP_2O_7$  (2:8) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b)  $CrZnP_2O_7$  (2:8) กำลังขยาย 3000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



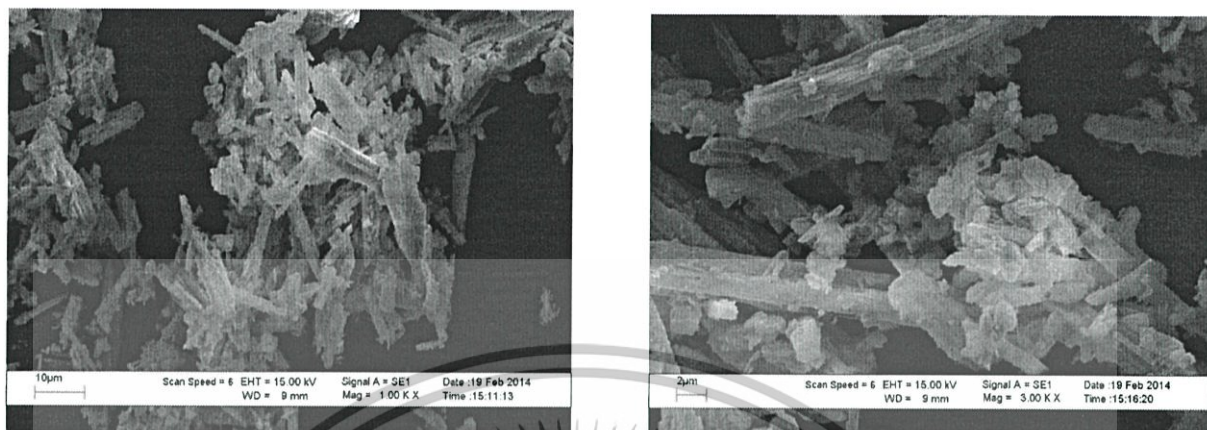
รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (4:6) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b)  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (4:6) กำลังขยาย 3000 เท่า

จากรูปที่ 4.22-4.24 พบว่าลักษณะของเกรนมีทั้งแผ่นและเป็นเกร็ดแตกต่างกัน โดยรูปที่ 4.22 มีลักษณะเป็นแผ่นและขนาดใหญ่ รูปที่ 4.23 มีลักษณะเป็นเกร็ดและขนาดเล็ก รูปที่ 4.24 มีลักษณะเป็นเกร็ดและขนาดเล็ก



รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (6:4) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b)  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (6:4) กำลังขยาย 3000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (8:2) กำลังขยาย 1000 เท่า, (b)  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (8:2) กำลังขยาย 3000 เท่า



รูปที่ 4.27 ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  กำลังขยาย 1000 เท่า, (b)  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  กำลังขยาย 3000 เท่า

จากรูปที่ 4.25-4.27 พบว่าลักษณะของเกรนมีทั้งเป็นแท่งและเป็นเกร็ดแตกต่างกัน โดยรูปที่ 4.25 มีลักษณะเป็นแท่งและขนาดใหญ่ รูปที่ 4.26 มีลักษณะเป็นแท่งและขนาดใหญ่ รูปที่ 4.27 มีลักษณะเป็นเกร็ดและขนาดเล็ก มีการกระจายตัวสูง

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการสังเคราะห์โครเมียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต (Synthesis results)

จากการสังเคราะห์  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  จากสารตั้งต้นคือ  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  และ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  และใช้แหล่งฟอสเฟตคือกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4$  โดยนำสารตั้งต้นมาละลายด้วยกรดฟอสฟอริกแล้วเติมน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำไปปั่นกวนและควบคุมอุณหภูมิที่ 0 องศาเซลเซียสสำหรับ  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  และที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) สำหรับ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ปรับ pH ให้เท่ากับ 8 ด้วย  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 30% นำตะกอนของสารที่สังเคราะห์ได้ไปอบให้แห้งจะได้  $\text{CrHPO}_4$  และ  $\text{ZnHPO}_4$  ตามลำดับ หลังจากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้มาบดผสมกันในอัตราส่วนต่างๆและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เพื่อให้สาร  $\text{CrHPO}_4$  และ  $\text{ZnHPO}_4$  สลายตัวไปเป็น  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  พบว่าสามารถสังเคราะห์สาร  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (8:2),  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (6:4),  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (4:6),  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  (8:2) และ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ได้โดยมี %yield เท่ากับ 78.76%, 92.66%, 84.32%, 82.35%, 79.24% และ 90.18% ตามลำดับ

#### 5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร (Characteristic materials and Identification method)

##### 5.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากการตรวจสอบเอกลักษณ์พบว่า  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิห้องและที่ pH = 8 ผลจาก TGA แสดงให้เห็นถึงช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาที่ 750 องศาเซลเซียสขึ้นไป ผลจาก FT-IR แสดงหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเอกลักษณ์ ยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{ZnHPO}_4$  และ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ผลจาก XRD บ่งชี้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูง มีขนาดผลึก  $82.52 \pm 22.79$  นาโนเมตร และผลจาก SEM แสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงผลึก

### 5.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากการตรวจสอบเอกลักษณ์พบว่า  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและที่ pH = 8 ผลจาก TGA แสดงให้เห็นถึงช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาคือ 750 องศาเซลเซียสขึ้นไป ผลจาก FT-IR ไม่สามารถยืนยันได้ชัดเจนว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{ZnHPO}_4$  และ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ผลจาก XRD บ่งชี้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นอสัณฐานสูง ไม่สามารถคำนวณขนาดผลึกได้และผลจาก SEM แสดงให้เห็นถึงลักษณะของความเป็นอสัณฐาน

### 5.2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$

จากการตรวจสอบเอกลักษณ์พบว่า  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ผลจาก FT-IR ไม่สามารถยืนยันได้ชัดเจนว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ผลจาก XRD บ่งชี้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะมีความเป็นผลึกหรือความเป็นอสัณฐานสูงนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของ Cr และ Zn ในโครงสร้างโดยเมื่อมีอัตราส่วนของ Cr มากจะมีความเป็นอสัณฐานมาก และเมื่อมีอัตราส่วนของ Zn มากจะมีความเป็นผลึกมากขึ้น แต่ผลจาก XRD แสดงให้เห็นถึงความเป็นอสัณฐานมากจึงไม่สามารถคำนวณขนาดผลึกได้และผลจาก SEM แสดงให้เห็นถึงลักษณะของความเป็นอสัณฐานและความเป็นผลึกของ โครงสร้าง

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาการเตรียมสารประกอบ  $\text{CrHPO}_4$ ,  $\text{ZnHPO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และ  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ด้วยวิธีอื่นนอกเหนือจากวิธีตกตะกอนร่วมเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับงานวิจัยนี้
2. ทำการศึกษาและเปรียบเทียบผลของการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์โคเมทิลิเทอร์ด้วยตัวเร่ง  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$  ที่อัตราส่วนต่างๆ
3. ในขั้นตอนการเผา (Calcination) ของ  $\text{ZnHPO}_4$  เพื่อให้เปลี่ยนเป็น  $\text{ZnP}_2\text{O}_7$  อุณหภูมิที่ใช้อาจจะสูงเกินไป ซึ่งสามารถทำที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้นได้
4. สารเคมีที่ใช้ในการทำทดลองเป็นสารระเหยมีฤทธิ์กัดกร่อน จึงควรสวมถุงมือและผ้าปิดจมูก (Mask) ทุกครั้ง และควรทำการทดลองในตู้ดูดควันเพื่อป้องกันอันตรายจากการเกิดปฏิกิริยา
5. ในการเตรียมสารประกอบที่มีโลหะเช่น โครเมียมอาจจะละลายในกรดได้ยากควรใช้เครื่องสลายอนุภาคด้วยคลื่นเสียงช่วยในการละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] [online].Available; <http://web.ku.ac.th/schoolnet/snet3/supinya/energy/energy.htm>  
27/09/2013
- [2] [online].Available; <http://th.wikipedia.org/wiki/พลังงาน> 27/09/2013
- [3] [online].Available;<http://www.kmitl.ac.th/emc/web%20trm/Energy%20%20in%20project%20group/2/Thailand/Trend%20in%20Thai%20Energy.htm> 27/09/2013
- [4] [online].Available;[http://www.dede.go.th/dede/images/stories/stat\\_dede/sit\\_q1\\_56/sit\\_q1\\_56.pdf](http://www.dede.go.th/dede/images/stories/stat_dede/sit_q1_56/sit_q1_56.pdf) 29/09/2013
- [5] [online].Available; <http://www.espthailand.com/article/definition-of-biomass.html>  
29/09/2013
- [6] [online].Available; [https://attachment.fbsbx.com/file\\_download.php?id=589448844449357&cid=ASuL4I6QKZX0GS5II6X5yPR164yrsiLH3k\\_IYe8kYLmFGwG2eezYjDuTBdY4H7JyTYE&inline=1&ext=1381989325&hash=ASvp2tOun8YwrA0W](https://attachment.fbsbx.com/file_download.php?id=589448844449357&cid=ASuL4I6QKZX0GS5II6X5yPR164yrsiLH3k_IYe8kYLmFGwG2eezYjDuTBdY4H7JyTYE&inline=1&ext=1381989325&hash=ASvp2tOun8YwrA0W) 29/09/2013
- [7] อนุรักษ์ กฤษดาอนุรักษ์.การเร่งปฏิกิริยา. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
- [8] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร, สุราสินี เนรมิตตกพงศ์, อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์.การเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.การประชุมวิชาการนานาชาติวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21 , 10-11 พฤศจิกายน , 2554 ,จังหวัดสงขลา
- [9] [online].Available; [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569)Thermogravimetric Analysis (TGA) 05/10/2013
- [10] [online].Available; <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/itemlist/tag/เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ.html> 05/10/2013

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] [online].Available; [http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm)  
05/10/2013
- [12] [online].Available; <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>  
05/10/2013
- [13] Dingfeng Jin, Bing Zhu, Zhaoyin Hou , Jinhua Fei, Hui Lou, Xiaoming Zheng,  
“Dimethylether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified  
zeolite Y and dual Cu–Mn–Zn catalysts ” *Journal of Fuel.*,vol 86,2007. 2707–2713
- [14] Ali Hadipour, Morteza Sohrabi , “Synthesis of some bifunctional catalysts and  
determinationof kinetic parameters for direct conversion of syngas to dimethyl  
ether ” *Chemical Engineering Journal.*,vol 137,2008.294–301
- [15] Banjong Boonchom ,Nart Phuvongpha , “Synthesis of new binary cobalt iron  
pyrophosphate  $\text{CoFeP}_2\text{O}_7$ ,” *Journal of Materials Letters.*,vol 63,2009, 1709–1711
- [16] Miriam Stiefel, Ruaa Ahmad, Ulrich Arnold, Manfred Döring , “Direct synthesis of  
dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas:Influence of dehydration  
catalysts and operating conditions” *Journal of Fuel Processing Technology.*,vol  
92,2011. 1466–1474
- [17] Heqing Jiang, Hans Bongard, Wolfgang Schmidt, Ferdi Schüth , “One-pot synthesis  
of mesoporous Cu–c- $\text{Al}_2\text{O}_3$  as bifunctional catalyst for direct dimethyl ether  
synthesis” *Journal of Microporous and Mesoporous Materials.*,vol 164 , 2012 ,3-8



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

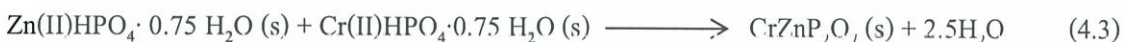
สมการเคมีในการสังเคราะห์  $\text{CrZnP}_2\text{O}_7$



30% NH<sub>3</sub> . pH=8



Calsination 750°C



หมายเหตุ สมการที่ 4.4 และ 4.5 อ้างอิงมาจากผลการทดลอง

การคำนวณ

มวลโมเลกุลของสาร

$\text{Cr(II)(NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	= 400.15	กรัม/โมล
$\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	= 297.48	กรัม/โมล
$\text{H}_3\text{PO}_4$	= 98	กรัม/โมล
$\text{NH}_3$	= 17	กรัม/โมล
$\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$	= 161.5	กรัม/โมล
$\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$	= 174.88	กรัม/โมล
$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 278	กรัม/โมล
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 304	กรัม/โมล
$\text{CrZnP}_2\text{O}_7$	= 291	กรัม/โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### สมการการสังเคราะห์โครเมียมไพโรฟอสเฟต



ต้องการ  $\text{CrHPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  15 g จะได้  $15 \text{ g} / 161.5 \text{ gmol}^{-1} = 0.0929 \text{ mol}$

ต้องใช้  $\text{Cr(II) (NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.0929 \text{ mol} \times 400.15 \text{ gmol}^{-1} = 37.1739 \text{ g}$

สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% w/w) ความหนาแน่น 1.69 g/ml

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85 g } \text{H}_3\text{PO}_4 / 100\text{g solution} \times 1/98 \text{ gH}_3\text{PO}_4 / \text{mol H}_3\text{PO}_4$$

$$= 0.867 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 / 100\text{g solution} \times 1.69 \text{ g ml}^{-1} / \text{ml}$$

$$= 0.0146 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 / \text{ml}$$

ดังนั้นถ้าใช้ 0.0929 mol ต้องใช้สารทั้งหมด  $0.0146 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 / 1 \text{ ml} = 0.0929 \text{ mol} / \text{A}$

$$\text{A} = 6.36 \text{ ml}$$

สรุปใช้  $\text{Cr(II) (NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  29.86 g

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% w/w) 6.36 ml

### สมการการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต



ต้องการ  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$  15 g จะได้  $15 \text{ g} / 174.88 \text{ gmol}^{-1} = 0.0858 \text{ mol}$

ต้องใช้  $\text{Zn(II) (NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.0858 \text{ mol} \times 297.48 \text{ gmol}^{-1} = 25.524 \text{ g}$

สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% w/w) ความหนาแน่น 1.69 g/ml

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85g } \text{H}_3\text{PO}_4 / 100\text{g solution} \times 1/98 \text{ gH}_3\text{PO}_4 / \text{mol H}_3\text{PO}_4$$

$$= 0.867 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 / 100 \text{ g solution} \times 1.69 \text{ g ml}^{-1} / \text{ml}$$

$$= 0.0146 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 / \text{ml}$$

ดังนั้นถ้าใช้ 0.0858 mol ต้องใช้สารทั้งหมด  $0.0146 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 / 1 \text{ ml} = 0.0858 \text{ mol} / \text{A}$

$$\text{A} = 5.8767 \text{ ml}$$

สรุปใช้  $\text{Zn(II) (NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  25.524 g

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% w/w) 5.8767 ml

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้