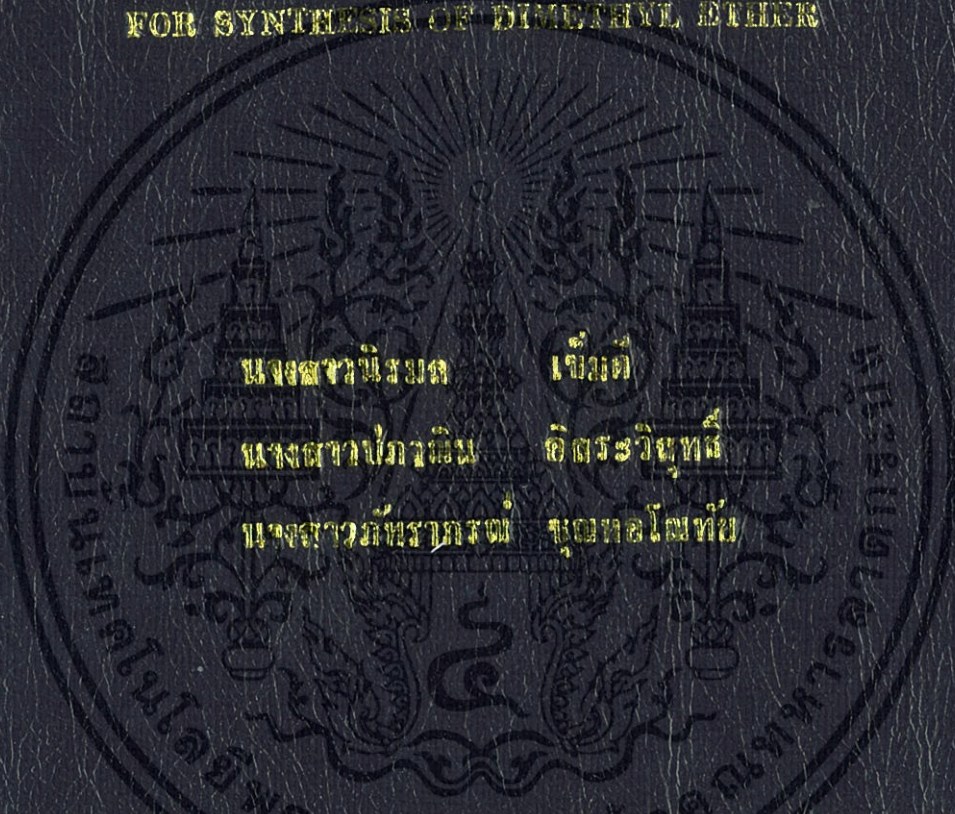


การสังเคราะห์และตรวจสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา  
คอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF COPPER NICKEL PYROPHOSPHATE CATALYSTS  
FOR SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER



นางสาวนิรมล

เจียมดี

นางสาวไพภาณีน

อัครวิษุทธิ์

นางสาวกัญจกรณี

ชอุบลไธทัษ

โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของงานศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษ 2556

การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา  
คอปเปอร์นิคเกิลไพโรฟอสเฟต  
สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์  
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF COPPER NICKEL PYROPHOSPHATE CATALYSTS  
FOR SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER



นางสาว นิรมล เข็มดี  
นางสาว ปภาณิน อิศระวิสุทธิ  
นางสาว ภัทรารมณห์ ชุณหอโณทัย

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2556

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF COPPER NICKEL PYROPHOSPHATE CATALYSTS  
FOR SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT 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 การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์  
Synthesis and Characterization of Copper Nickel Pyrophosphate Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether




ชื่อนักศึกษา นางสาว นิรมล เข้มดี รหัสนักศึกษา 53050251  
นางสาว ปภาณิน อิศระวิสุทธิ รหัสนักศึกษา 53050258  
นางสาว ภัทราภรณ์ ชุณหอ โฉมทัย รหัสนักศึกษา 53050306

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย	
ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์		
ชื่อนักศึกษา	นางสาว นิรมล	เข็มดี	รหัสนักศึกษา 53050251
	นางสาว ปภาณิน	อิสระวิสุทธิ	รหัสนักศึกษา 53050258
	นางสาว ภัทรารณณ์	ชุนหอ โนนทัย	รหัสนักศึกษา 53050306
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต		
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม		
ปีการศึกษา	2556		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ		

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตที่ทำการสังเคราะห์ คือ  $Cu_xNi_{1-x}P_2O_7$  เมื่อ  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  และ  $1.0$  ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid State Combustion) จากนั้นนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ โดยวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) การตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของสารด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR) การตรวจสอบลักษณะผลึกและอสัณฐานของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) จากการศึกษาพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการสังเคราะห์คอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต คือ 800 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นผลึกทั้งหมด

<b>Title</b>	Synthesis and Characterization of Copper Nickel Pyrophosphate Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether		
<b>Students</b>	Miss Niramon Khemdee	Student ID.	53050251
	Miss Paphanin Isaravisut	Student ID.	53050258
	Miss Pattraporn Chunha-anothai	Student ID.	53050306
<b>Degree</b>	Bachelor of Science		
<b>Major Program</b>	Industrial Chemistry		
<b>Academic Year</b>	2013		
<b>Advisor</b>	Asst. Prof. Dr.Montree Thongkam		

### ABSTRACT

This special project investigates the synthesis of copper nickel pyrophosphate catalysts for synthesis of dimethyl ether (DME). The catalysts  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ , when  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  and  $1.0$  were prepared by solid state combustion method. The synthesized catalysts were characterized using thermogravimetric analysis (TGA) to determine changes in weight in relation to change in temperature. Structural synthetic substances are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The metal pyrophosphate catalysts were checked concerning their crystallinity and phase by X-Ray Diffraction (XRD) and morphologies of all catalysts were observed by scanning electron microscopy (SEM). It was found that the optimum temperature for synthesis of copper nickel pyrophosphate catalysts was  $800\text{ }^\circ\text{C}$  and all of the synthesized catalysts are crystalline.

# กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณหลายท่านดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำแนะนำให้คำปรึกษาและเสนอแนะแนวทางแก้ปัญหา ตลอดจนช่วยตรวจแก้โครงการพิเศษฉบับนี้ให้ เป็นไปอย่างถูกต้อง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ข้อคิดเห็น ข้อเสนอแนะ และช่วยตรวจสอบเพิ่มความสมบูรณ์ให้กับโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ เจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดา และบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจที่ดีตลอดมา คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากโครงการพิเศษนี้ ขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

นางสาว นิรมล เจ็มดี

นางสาว ปภาณิน อิศระวิสุทธิ

นางสาว ภัทราภรณ์ ชูณหอโณทัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูปภาพ	VIII
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME)	4
2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	5
2.1.2 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.	8
2.2 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalytic Reaction)	9
2.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	10
2.2.2 สารว่องไว	10
2.2.3 ตัวรองรับหรือตัวพา	11
2.2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	11
2.3 โลหะฟอสเฟต	13
2.4 เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.4.1 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation)	15
2.4.2 เทคนิคการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)	16
2.4.3 เทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel)	16
2.4.4 เทคนิคการเตรียมจากการเผาที่สถานะของแข็ง (Solid State Combustion)	17
2.4.5 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)	18

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.6 เทคนิคการเตรียมจากคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Irradiation)	19
2.5 เทคนิคการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร	20
2.5.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)	20
2.5.2 การตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)	22
2.5.3 การตรวจสอบลักษณะผลึกและอสัณฐานของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	25
2.5.4 การตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)	27
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย</b>	
3.1 สารเคมี	32
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	33
3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	33
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ไฟโรฟอสเฟต	33
3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไฟโรฟอสเฟต	33
3.3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต	33
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์	34
3.4.1 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)	34
3.4.2 ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)	34
3.4.3 ตรวจสอบลักษณะผลึกและอสัณฐานของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	35
3.4.4 ตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)	35

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล</b>	
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis Results)	36
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Charateristic Materials and Identification Method)	38
4.2.1 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)	38
4.2.2 ผลการตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)	40
4.2.3 ผลการตรวจการสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	42
4.2.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)	45
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis Results)	48
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Charateristic Materials and Identification Method)	48
5.2.1 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)	48
5.2.2 ผลการตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)	49
5.2.3 ผลการตรวจการสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	49
5.2.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)	50
5.3 ข้อเสนอแนะ	50
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	51
<b>ภาคผนวก</b>	54

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของ ไดมethylอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	5
4.2 ตารางแสดงน้ำหนักสาร (กรัม) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตที่สัดส่วนโมลต่างๆ	34
4.3 ตารางแสดงสัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อนิกเกิลที่ใช้เป็นสารตั้งต้น	37
4.4 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของคอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง	37
4.5 ตารางแสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $Cu_xNi_{1-x}P_2O_7$	44
ก.1 ตารางแสดงน้ำหนักสาร (กรัม) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารต่างๆ	54
ก.2 ตารางแสดงสัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์และนิกเกิลที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์สารต่างๆ	54

# สารบัญรูปภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ DME ทางอ้อมโดยผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล	6
2.3 กระบวนการสังเคราะห์ DME ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์	7
2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	12
2.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต	14
2.6 กราฟแสดงการสูญเสียน้ำหนักจากการเกิดปฏิกิริยาของสาร A เป็นสาร B	21
2.7 แผนภาพของเครื่องมือ Thermogravimetric Analysis	21
2.8 ระบบ Michelson Interferometer ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์	22
2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี	26
2.10 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer)	27
2.11 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	28
4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ในการสังเคราะห์ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	38
4.13 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ในการสังเคราะห์ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	39
4.14 สเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็งจาก $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	41
4.15 สเปกตรัม FT-IR ของสาร $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็งจาก $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	41
4.16 กราฟแสดงการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสังฐาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน PDF#21-0299	42
4.17 กราฟแสดงการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสังฐาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน PDF#74-1604	43
4.18 กราฟแสดงการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสังฐาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน PDF#48-0562 โดยที่ [A]; $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$ , [B]; $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$ , [C]; $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ , [D]; $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$ , [E]; $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	43

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.19 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	45
4.20 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	45
4.21 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	46
4.22 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	46
4.23 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	46
4.24 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	47
4.25 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	47



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญในการตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของมนุษย์และเป็นปัจจัยพื้นฐานการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม พลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้ในปัจจุบันคือพลังงานที่มาจากซากดึกดำบรรพ์ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปและยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มความต้องการในการใช้เชื้อเพลิงในปริมาณที่สูงขึ้นมาก เนื่องจากมีการนำเชื้อเพลิงไปเปลี่ยนเป็นพลังงานและนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า ภาคการขนส่ง และภาคอุตสาหกรรม ด้วยอัตราการใช้เชื้อเพลิงของมนุษย์ที่เพิ่มปริมาณสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณเชื้อเพลิงสำรองในปัจจุบันที่มีอยู่ลดน้อยลงและมีการคาดการณ์ว่าจะถูกใช้หมดไปในอนาคต ทำให้ราคาเชื้อเพลิงมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงต้องมีการพัฒนาพลังงานทดแทนเพื่อใช้ในการดำเนินชีวิตประจำวันให้มีปริมาณที่พอเพียง มีคุณภาพดีและราคาที่เหมาะสม สอดคล้องกับความต้องการของผู้ใช้ เพื่อให้สามารถตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของมนุษย์และสามารถตอบสนองความต้องการใช้ในกิจกรรมการผลิตต่างๆ ได้อย่างเพียงพอ

ในปัจจุบันจึงมีการคิดค้นพลังงานทางเลือกใหม่หรือพลังงานทดแทนที่สะอาดเพื่อนำมาใช้แทนพลังงานเดิมที่ใช้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์โดยไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ขึ้นมา โดยพลังงานทดแทน ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานไฮโดรเจน และพลังงานชีวมวล ซึ่งพลังงานเหล่านี้สามารถใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงในรูปแบบต่างๆ ได้ พบว่าพลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้คือ ไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล และเชื้อเพลิงชีวมวล โดยหนึ่งในนั้นคือ ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) ซึ่งมีสูตรทางเคมี คือ  $C_2H_6O$  เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์ จะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) กล่าวคือมี จุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่  $-25$  องศาเซลเซียส จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของเหลวได้ง่าย เมื่อเกิดกระบวนการเผาไหม้ขึ้นจะไม่ปลดปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $SO_2$ ) และปลดปล่อยก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $NO_x$ ) ในปริมาณที่ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงในปัจจุบันซึ่งเป็นมลพิษทางอากาศ นอกจากนี้ยังมีค่าซีเทนสูง อยู่ระหว่าง  $55 - 60$  สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้ ที่สำคัญไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็ว จากประโยชน์และคุณสมบัติเด่นเหล่านี้ ไดเมทิลอีเทอร์จึงได้รับการยอมรับให้เป็นพลังงานทดแทนสำหรับอนาคต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การผลิตโดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้ 2 กระบวนการคือ กระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ และกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจะใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น แก๊สสังเคราะห์จะเปลี่ยนเป็นเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เช่น คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) เป็นต้น จากนั้นเมทานอลจะเปลี่ยนไปเป็นโดเมทิลอีเทอร์โดยขจัดน้ำออกด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีนั้น ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดการค้ำ ตัวอย่างเช่น แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) หรือ HZSM-5 ซึ่งมีความเป็นกรดสูง จึงไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ อีกทั้งยังได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการไม่สูงนัก และในงานวิจัยเมื่อไม่นานมานี้ [1] พบว่าโลหะฟอสเฟตนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลได้ และยังมีความเป็นกรดที่ต่ำกว่า ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต เพื่อใช้ในการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอล

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต
2. ศึกษาลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟตด้วยวิธีการเผาสถานะของแข็ง โดยใช้

- แหล่งที่มาของคอปเปอร์ คือ คิวปริคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ )
- แหล่งที่มาของนิกเกิล คือ นิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ( $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- แหล่งที่มาของฟอสเฟต คือ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )

2. ศึกษาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกบเปอร์นิคเกิลไพโรฟอสเฟตโดยมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Cu : Ni ดังนี้

1 : 0

0.8 : 0.2

0.6 : 0.4

0.5 : 0.5

0.4 : 0.6

0.6 : 0.8

0 : 1

3. การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกบเปอร์นิคเกิลไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้ ดังนี้

- วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)
- ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)
- ตรวจสอบลักษณะผลึกและออสถันฐานของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
- ตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ทราบสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกบเปอร์นิคเกิลไพโรฟอสเฟต
2. ได้ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาออกบเปอร์นิคเกิลไพโรฟอสเฟต

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือ เมทอกซีมีเทน มีสูตรโมเลกุล คือ  $C_2H_6O$  เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ที่สภาวะอุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศจะมีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสี และติดไฟได้ง่าย สามารถทำให้อยู่ในรูปของเหลวได้ภายใต้ความดัน 6 บาร์ หรือที่อุณหภูมิ  $-25$  องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับโพรเพนและบิวเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เทคโนโลยีปัจจุบันจึงมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว โดยมีค่าความร้อน (Heating value) เท่ากับ  $6,900$  kcal/kg ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามีเทน และโพรเพน แต่สูงกว่าเมทานอล และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่าสูงกว่าของน้ำมันดีเซล โดยที่ค่าซีเทนของน้ำมันดีเซลมีค่าประมาณ 40-50 ค่าซีเทนเป็นตัวบอกลักษณะในการจุดระเบิด ถ้าค่าซีเทนมากจะมีความสามารถในการจุดระเบิดได้เร็ว ดังนั้นจึงสามารถใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนน้ำมันดีเซลได้

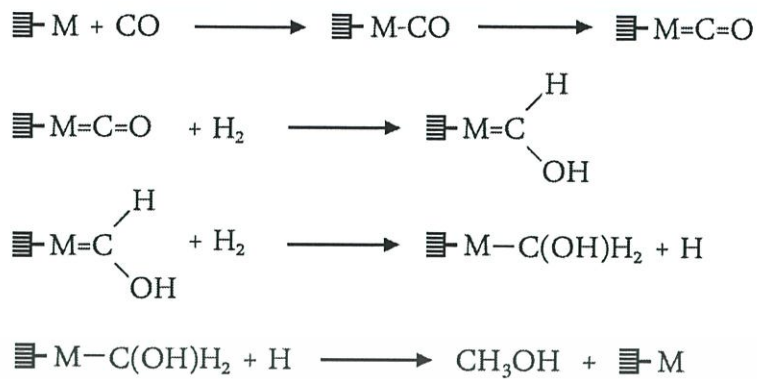
การศึกษาผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อม พบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) แต่ไม่เป็นพิษ ไม่มีผลต่อการก่อมะเร็งและไม่ก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต มีครึ่งชีวิตที่ใช้ในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศสั้นมากเมื่อเทียบกับก๊าซอื่นๆที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและทำลายชั้นโอโซน เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือก๊าซมีเทน เป็นต้น การเผาไหม้ไดเมทิลอีเทอร์จะได้ผลิตภัณฑ์ที่สะอาด ปราศจากเขม่าและมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ เนื่องจากในโครงสร้างของโมเลกุลมีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยวซึ่งไม่มีพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยมีอะตอมของออกซิเจนประกอบอยู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอม ปริมาณออกซิเจนจึงเพียงพอที่จะทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ( $NO_x$ ) ในปริมาณน้อยและไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $SO_2$ ) จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้ ไดเมทิลอีเทอร์จึงเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ ทำให้การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเป็นไปได้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [2-3]

Properties	DME	Propane	n-Butane	Methane	Methanol	Diesel
Chemical formular	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	-
Boiling point (°C)	-25.1	-42.0	-0.5	-161.5	64.6	-93.2 to 96.9
Liquid Density (g/cm <sup>3</sup> , 20 °C)	0.67	0.49	0.57	-	0.79	0.84
Specific gravity (vs.air)	1.59	1.52	2.00	0.55	-	-
Vapor pressure (atm , 25 °C )	6.1	9.3	2.4	246	-	-
Explosion limit (%)	3.4-17	2.1-9.4	1.9-8.4	5.15	5.5-36	0.6-6.5
Cetane number	55-60	5	10	0	5	40-50
Lower heating value (kcal/Nm <sup>3</sup> )	14,200	21,800	28,300	8,600	-	-
Lower heating value (kcal/kg)	6,900	11,100	10,930	12,000	5,040	10,000

### 2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล (Dehydration of Methanol) ซึ่งเป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์มีโครงสร้างคือ CH<sub>3</sub>OH โดยที่เมทานอลสามารถผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์ หรือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ผ่านกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ซึ่งนิยมใช้โลหะคอปเปอร์-ซิงค์ ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [4]

ปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการสังเคราะห์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีหลัก คือ การสังเคราะห์ทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล และการสังเคราะห์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์

#### 2.1.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม

การสังเคราะห์วิธีนี้จะใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน หรือแก๊สสังเคราะห์ ที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติ นำมาทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตเมทานอล โดยที่เมทานอล 2 โมเลกุลจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลแสดงดังสมการที่ (2.1)



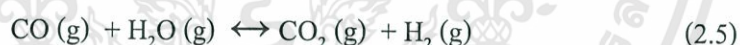
รูปที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ DME ทางอ้อมโดยผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล [5]

### 2.1.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์

กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง มีข้อดีกว่ากระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยที่การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ร่วมกับปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ 2 อย่าง (Bifunctional catalyst) โดยเริ่มจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอลดังสมการที่ (2.2) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ดังสมการที่ (2.3) เมื่อรวมปฏิกิริยาแล้วจะได้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ดังสมการที่ (2.4)



แต่ในการทำปฏิกิริยาอาจมีปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas shift reaction) เกิดขึ้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่น้ำในระบบจะเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.5) ทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์เปลี่ยนไปดังสมการที่ (2.6)



รูปที่ 2.3 กระบวนการสังเคราะห์ DME ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ [5]

## 2.1.2 การนำโดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [6]

### 2.1.2.1 เชื้อเพลิงสำหรับกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทนแต่เกิดปัญหาคือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีเถ้าเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วย ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นโดเมทิลอีเทอร์ต่อไป ซึ่งการจากการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์จะต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวแล้ว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ซึ่งเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิด คือ ถ่านหิน น้ำมัน แก๊สปิโตรเลียมเหลว และโดเมทิลอีเทอร์

### 2.1.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยค่าซีเทนของโดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนประมาณ 40-55 ดังนั้นถ้าหากใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากนี้โดเมทิลอีเธอร์ยังไม่มีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบ จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน

การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์อีกด้วยยังไม่เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์และฝุ่น ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวได้มีการศึกษาและใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

- 1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของโดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
- 2) การเดินเครื่องเงียบ ไม่มีเสียงรบกวน
- 3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30
- 4) ลดระยะเวลาในการเผาไหม้และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มมากขึ้น

### 2.1.2.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยพบว่า ไดมethylอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว และสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายกว่า เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่สูงกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ -25 องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดคือ -42 องศาเซลเซียส ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่าย และด้วยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันจึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานการผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถใช้โรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

### 2.1.2.4 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ทำงานโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็น ไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้เลยโดยไม่มีการสันดาป จึงมีประสิทธิภาพมากในการลดไอเสีย หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน แล้วให้กำเนิดไฟฟ้าและความร้อน

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน แต่ มีเทน เอทานอล และแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อได้ค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไฮโดรเจนสูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเมทานอล

## 2.2 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalytic Reaction) [7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) ซึ่งโดยทั่วไปมีลักษณะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย

### 2.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว (Active Component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ช่วยต่อการกระจายตัวของสารว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่าตัวสนับสนุนหรือโปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ไปในปริมาณน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.2.2 สารว่องไว

สารว่องไวแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 2.2.2.1 โลหะ

มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม คอปเปอร์ และซิลเวอร์ การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว บนโลหะเหล่านี้ได้และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และไอรอน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจาก โลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะโลหะหมู่ทรานซิชันเท่านั้น ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เอริเดียม แพลทินัม โกลด์ และซิลเวอร์ ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด

#### 2.2.2.2 โลหะออกไซด์

โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนโมลิบดีนัม และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงสร้างผลึกได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดั่งไฮโดรเจนออก ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์ โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดั่งไฮโดรเจนออก

### 2.2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดมักประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา สารประกอบซีโอไลต์ชนิดต่างๆ รวมถึงสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ของแข็งที่เป็นกรดมักเตรียมได้จากการจับไอออนของธาตุแฮโลเจนไว้ในโครงสร้างอะลูมินา ชนิดของกรดอาจเป็นแบบ ลิวอิสหรือบรอนสเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

### 2.2.2.4 โลหะและกรด

โลหะและกรด หรืออาจเรียกได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ 2 อย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรดทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแต่อาจเร่งในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

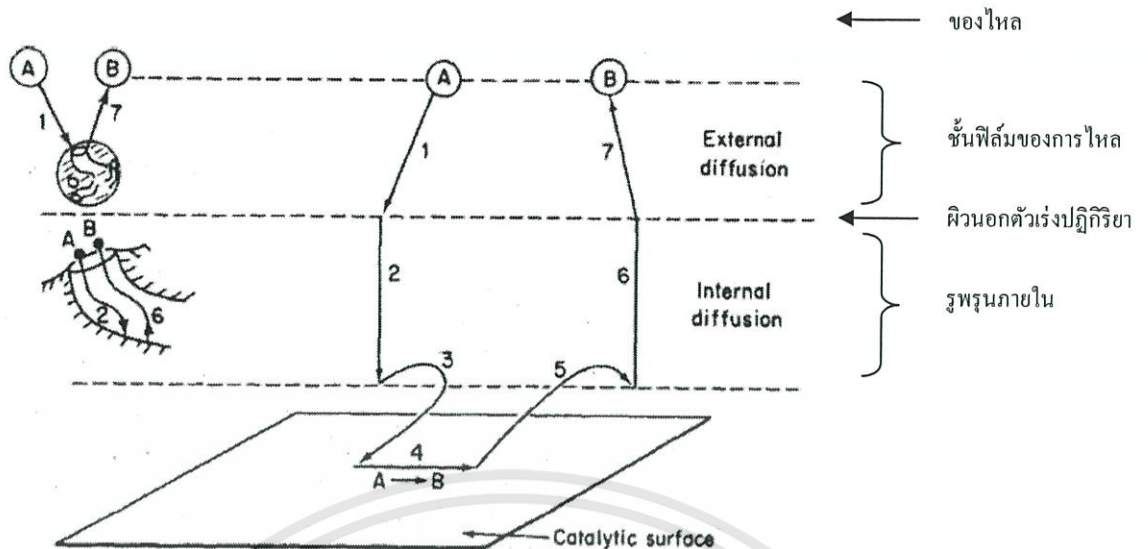
### 2.2.3 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ บางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหลายวัฏภาค (Multiphasic Catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวอย่างเช่น ซิลิกา อะลูมินา ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และไทเทเนียม เป็นต้น

### 2.2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิพันธ์ [8]

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย 7 ขั้นตอน ได้แก่

- 1) สารตั้งต้นแพร่ผ่านชั้นฟิล์มไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External Diffusion)
- 2) สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal Pore Diffusion)
- 3) การดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่จุดกัมมันต์ (Active Site)
- 4) สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาบนจุดกัมมันต์ (Surface Reaction)
- 5) การคายซับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากจุดกัมมันต์ (Desorption of Product)
- 6) สารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนภายใน ไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal Pore Diffusion of Product)
- 7) สารผลิตภัณฑ์แพร่ผ่านชั้นฟิล์มของไหล ไปยังของไหลภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา (External Diffusion of Product)



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ [8]

กระบวนการข้างต้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ ขั้นตอนการแพร่ ได้แก่ ขั้นตอนลำดับที่ 1, 2, 6 และ 7 ซึ่งเป็นกระบวนการทางกายภาพ และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ขั้นตอนลำดับที่ 3, 4 และ 5 ซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมี จากการศึกษาข้างต้นจะต้องมีการแพร่จากภายนอกไปยังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะต้องอาศัยความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นที่พื้นผิวดังกล่าวและภายนอกชั้นฟิล์มของไหล หากอัตราการไหลของสารป้อนเข้าจะทำให้เกิดความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นมาก สารตั้งต้นจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มไปยังผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย

ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนและในขณะเดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาไปพร้อมกับการแพร่ ถ้าสารนั้นมีโมเลกุลขนาดใหญ่หรือรูพรุนมีขนาดเล็ก จะส่งผลให้สารตั้งต้นเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นของสารภายในรูพรุนนั้นน้อยกว่าความเข้มข้นของสารภายนอก นอกจากนี้หากปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จะยิ่งทำให้ความเข้มข้นของสารภายในรูพรุนต่างจากภายนอกมากขึ้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนสามารถทำได้โดยการลดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้หรืออาจใช้การออกแบบรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย เช่น ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวงแหวนหรือผลึกเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

## 2.3 โลหะฟอสเฟต

สารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สีเคลือบเซรามิก สารเคลือบผิวโลหะกันการกัดกร่อน หรือปุ๋ย เป็นต้น โดยโลหะฟอสเฟตนั้นมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ จะเรียกว่าแร่ฟอสเฟต และเกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ขึ้นโดยหมู่ฟอสเฟตที่มักพบ เช่น 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 ( $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) เป็นต้น สำหรับแร่ฟอสเฟตที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า กระบวนการเฟอร์โรไลซิส (Ferrolysis Process) ด้วยสภาวะความเป็นกรด-เบส ระยะเวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยที่ตะกอนโลหะฟอสเฟตมีความสามารถในการละลายน้ำได้น้อย ส่วนโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีต่างๆ เป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตหมู่ที่ต้องการได้ โดยมีงานวิจัยสนใจสังเคราะห์โลหะฟอสเฟตรูปแบบต่างๆ อย่างแพร่หลาย

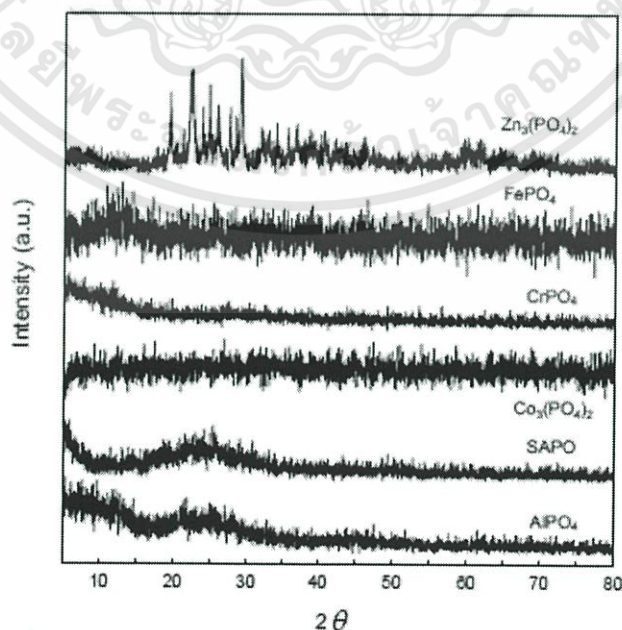
A. Bensalem และ G. Iyer (1995) [9] ได้ทำการสังเคราะห์แมกนีเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 0.78\text{H}_2\text{O}$ ) โดยทำการเตรียมตัวอย่างด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ที่อุณหภูมิห้องโดยผสมสารทั้งสองในน้ำกลั่น หลังจากนั้นทำการปั่นกวนตัวอย่างอย่างรวดเร็ว และปรับค่า pH ให้เท่ากับ 6 โดยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) จะเกิดตะกอนขึ้น แล้วกรองผ่านเครื่องกรองลดความดัน จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีระบบผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic) มีแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 9.295$  อังสตรอม  $b = 8.038$  อังสตรอม และ  $c = 10.482$  อังสตรอม

Krit Lertjiamratn และคณะ (2010) [10] ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน โดยผสมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรตและกรดฟอสฟอริก ปั่นกวนพร้อมควบคุมอุณหภูมิที่ 0 องศาเซลเซียส และปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนียให้ pH เท่ากับ 7 และนำสารที่ได้ นำไปล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อน แล้วล้างอีกครั้งด้วยโพรพานอล จากนั้นกรองตะกอนผ่านเครื่องกรองลดความดัน อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยงานวิจัยนี้มีการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต กับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการพรีทรีทเมนต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Pretreatment) ด้วยไอน้ำเป็นเวลา 15 นาที ซึ่งเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่ามีหมู่ P-OH

เกิดขึ้น และเกิดการเปลี่ยนแปลงของความเป็นกรดจากแบบลิวอิสไปเป็นแบบบรอนสเตดมากขึ้น เมื่อดำเนินการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการพริทรีทเมนท์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลสูงขึ้น

และต่อมาปี 2011 มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร์ สุชาติณี เนรมิตตกพงศ์ และอาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ [11] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตต่างๆ ได้แก่ อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์ฟอสเฟต โครเมียมฟอสเฟต เพอร์ไรต์(III)ฟอสเฟต ซิงค์ฟอสเฟต และซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง การเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่าชนิดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยกวนสารละลายโลหะในเตรตกับสารละลายกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และปรับค่า pH ด้วย สารละลายแอมโมเนีย ได้สารที่เป็นเจล จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น กรองเอาตะกอนไปอบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วเผา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้น มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออสถูเนียนทั้งหมดคั่งรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ ใน 300 องศาเซลเซียส ต่อระยะเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอลเป็น เวลา 50 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกาอะลูมิเนียม ฟอสเฟต ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลสูงตลอดการทดลอง โดยสำหรับตัวเร่ง ปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นจะมีค่าสูงในช่วง 5 ชั่วโมงแรก เกิดจากความใหม่ของพื้นผิว ของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หลังจากนั้นจะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการสะสมอะตอมของคาร์บอน บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ฟอสเฟต มีแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลลดลงอย่างช้าๆและต่อเนื่องตลอด การทดลอง ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ทั้ง 2 ชนิดนี้ มีความเสถียรสูงต่อการทำ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนจากเมทานอลเพื่อผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น และ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดให้ค่าการเลือกเกิดที่สูงตลอดการทดลอง

ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟตและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อให้ได้ไดเมทิล อีเทอร์นั้น ต้องการความเป็นกรดแบบปานกลาง โดยพบว่าอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเป็นกรดของ พื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาที่สุด และนอกจากนี้ยังพบว่าการเติมซิลิกาลงไปในตัวเร่ง ปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต สูงขึ้นซึ่งมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ในระยะเวลาที่สั้นลงมีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟตเท่านั้นที่มีความเสถียรสูงและให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูง ตลอดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าได้เมทิลอีเทอร์ เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และฟอร์มาลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รอง ค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่ง ปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทุกชนิดให้ค่าที่สูงประมาณร้อยละ 90

## 2.4 เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตมีอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและ ข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป วิธีหลักๆที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน โดยมีรายละเอียดโดยสรุปดังต่อไปนี้

### 2.4.1 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation) [12]

การเตรียมจากการตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภทปริมาณ วิเคราะห์ (Quantitative Analysis) แบบเปียกและนิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลือ อนินทรีย์ต่างๆ

การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน (Precipitant) ที่เหมาะสมอย่างช้าๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อลดขีดความสามารถในการละลายลงทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้น ซึ่งการตกตะกอนจะประกอบด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) ของโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอมที่สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้อยู่เสมอ และนอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกัน จะทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy)

การควบคุมการตกตะกอนนั้น สามารถทำได้ด้วยการควบคุมอัตราการผสมกับอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่น ๆ อีก ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่า pH อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้นจำเป็นจะต้องมีการทิ้งสารละลายเอาไว้ช่วงเวลานึง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการตกตะกอนสามารถให้วัสดุผงที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคเล็ก

#### 2.4.2 เทคนิคการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

การเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ หรือพวกโลหะต่าง ๆ โดยปกติจะใช้น้ำทำให้อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous Powder) นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลนี้จะมีความแตกต่างจากเทคนิคการตกตะกอน คือ ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้เคียงกับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ คือ 374 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 20 เมกะปาสคาล จึงต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดความดันไอ (Autoclave)

#### 2.4.3 เทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel)

การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล (Sol-gel) เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับนิยมนามาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น ตัวดูดซับ (Absorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin Films) การเคลือบวัสดุ (Coating)

เอกสารนี้เป็นเอกสารทบทวนเนื้อหาสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใช้เห็นใจโปรดอย่าเผยแพร่เอกสารนี้โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) เป็นต้น ซึ่งการเตรียมผงด้วยเทคนิค โชล-เจล ประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้

1) เตรียม โชลจากการผสมสารตั้งต้นขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณที่เหมาะสมในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคมีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

2) ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยให้แห้งไปเป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (Electrolyte) ที่เหมาะสมลงไปเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการ สร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) จะเป็นกลไกที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วย ป้องกันไม่ให้เกิดการแยกออกไปกองอยู่อีกด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (Gelation) จะอาศัยกลไกการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

3) ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะ ช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดแยกไปจากกัน ในระหว่างที่มีการทำให้แห้ง จึง ช่วยให้เราสามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้ การกำจัดของเหลวออกไปจากตัวเจลภายใต้สภาวะยิ่งยวด (Supercritical State) หรือภาวะวิกฤติมิติ เกิน (Hypercritical State) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่น ตัว ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดย่อยเจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

4) ทำการแคลไซน์เจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการ ผงที่เตรียม ได้โดยวิธี โชล-เจลจะมีขนาดอนุภาคเล็กละเอียดมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตรและมี พื้นที่ผิวมาก การเผาเผินทำให้เกิดการเกาะตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

#### 2.4.4 เทคนิคการเตรียมจากการเผาไหม้ของแข็ง (Solid State Combustion)

การเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ที่สถานะของแข็ง เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยา เคมีระหว่างสารตั้งต้นที่สถานะเป็นของแข็งผสมกันอยู่ วิธีนี้สามารถเตรียมได้ □ โดยการนำสาร ตั้งต้น □ ที่เป็นของแข็ง มาชั่งน้ำหนักให้ □ ได้ □ สด □ วนตามต้องการ แล้วนำมาบดผสมจนเป็น เนื้อเดียวกัน จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่าง ชนิดกัน แล้วเกิดเป็นชนิดใหม่ขึ้นมา กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า การเผา (Calcination)

มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ระหว่างอนุภาคผง ของตัวทำปฏิกิริยา เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของ อนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผสม ความเป็นเนื้อ เดียวกันของวัสดุผสม สภาพวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

โดยทั่วไปแล้ว ถ้าใช้อุณหภูมิของวัสดุผงที่มีขนาดใหญ่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผงผสมก็จะลดลง เนื่องจากอนุภาคของวัสดุผงต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้น นอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาก็มีผลต่อระยะทางในการแพร่และจำนวนผิวที่อนุภาคสัมผัสกันด้วย การเตรียมวัสดุผงจากการเผาไหม้ของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่วัสดุผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ (Agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ จึงมีโอกาสทำให้วัสดุผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (Contamination) ปะปนมาด้วย และเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้

#### 2.4.5 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [13]

เป็นกระบวนการที่จะนำสารโลหะมากกว่าสองชนิดเข้าไปอยู่ตำแหน่งแลตทิซภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary Metal Phosphates) ซึ่งหลักการจะคล้ายกับวิธีตกตะกอนแบบธรรมดา คือ เตรียมสารละลายโลหะสองชนิดแล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสฟอรัส พร้อมกับปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสม เพื่อจะทำให้เกิดตะกอน

การตกตะกอนร่วมแบ่งเป็น 3 แบบ คือ แบบแทนที่ในแลตทิซผลึก แบบดูดซับที่ผิว (Surface Adsorption) และแบบดูดซับสารอื่นไว้ในผลึก (Occlusion)

##### 1) การตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก

เป็นการตกตะกอนร่วมที่เกิดขึ้นโดยตะกอนที่เกิดขึ้นมีสารปนเปื้อนเข้าไปอยู่ในแลตทิซผลึกของตะกอน โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป การตกตะกอนร่วมแบบนี้ ตะกอนและสารปนเปื้อนจะต้องมีสูตรโครงสร้างหรือโครงสร้างของผลึกเหมือนกัน ไอออนของสารประกอบชนิดหนึ่ง สามารถไปแทนที่ไอออนของสารประกอบอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ในโครงผลึกได้โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป เราเรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันว่า ไอโซมอร์ฟัส (Isomorphous) และเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่าภาวะรูปร่างเหมือนกัน (Isomorphism) ในการแก้ไขปัญหการตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก สามารถทำได้โดยแยกไอออนที่เป็นสารปนเปื้อนออกไปก่อน หรือไม่ใช้สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้

##### 2) การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับที่ผิว

การตกตะกอนร่วมแบบนี้ที่ผิวของตะกอนจะมีชั้นดูดซับปฐมภูมิ ที่มีไอออนที่เป็นไอออนร่วมของตะกอนและไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สองหรือชั้นทุติยภูมิ จะเป็นแกนเตอร์ไอออนซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีสภาพการละลายได้น้อยที่สุดกับไอออนในชั้นดูดซับปฐมภูมิ สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้จะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้คือ

##### 2.1) พื้นที่ผิวของตะกอน สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะมี

มากถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมาก และถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวน้อย สารปนเปื้อนจะถูกดูดซับไว้ได้น้อย

สำหรับตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กต่อจำนวนน้ำหนักของตะกอนเท่ากันดังนั้นตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะดูดซับสารปนเปื้อนไว้ได้น้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็ก

2.2) ประจุของตะกอน ตะกอนที่มีประจุบวก สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแอนไอออนแต่ตะกอนจะมีประจุลบ สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแคตไอออน ทั้งนี้ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ให้สารประกอบที่มีสภาพละลายต่ำได้

2.3) อนุภาคการแตกตัวของแลตทิซ ไอออนกับไอออนของสารปนเปื้อน ถ้ามีค่ามากจะทำให้เกิดการปนเปื้อนน้อย แต่ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้เกิดการปนเปื้อนมาก

2.4) ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่าน้อยปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่ามากปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่ามากแต่เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับถึงจุดๆหนึ่ง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าคงตัว เพราะไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีก

### 3) การตกตะกอนร่วมแบบจับสิ่งอื่นไว้ในผลึก

การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารปนเปื้อนเข้าไปสอดแทรกภายในผลึกของตะกอนในกระบวนการตกตะกอนเนื่องจากข้างในผลึกมีโพรงมาก ผลึกโตเร็วเกินไปหรือตกตะกอนเร็วเกินไป การย่อยตะกอนจะช่วยให้สารปนเปื้อนหลุดออกมาได้บ้าง ส่วนการล้างตะกอนไม่สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกได้ แต่การตกตะกอนซ้ำโดยการละลายตะกอนแล้วให้ตกตะกอนใหม่ซ้ำอีกครั้งหนึ่งจะทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

#### 2.4.6 เทคนิคการเตรียมจากคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Irradiation)

กระบวนการเตรียมโดยไมโครเวฟ เป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนด้วยตัวมันเองที่เกิดขึ้น โดยผ่านการดูดซึมพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้า เนื่องจากสารจะดูดซึมพลังงานไมโครเวฟโดยตรง จึงทำให้ได้รับความร้อนอย่างสม่ำเสมอ รวดเร็ว ใช้อุณหภูมิต่ำกว่าที่จำเป็น โดยทั่วไปจะค่อนข้างใช้เวลาในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังไม่ซับซ้อน และประหยัดพลังงาน โดยได้มีการพัฒนาและนิยมใช้สำหรับซีโอไลต์และวัสดุเซรามิกทั่วไป ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่นิยมใช้อื่นๆ จะเห็นว่าวิธีนี้ใช้เวลาสั้นในการสังเคราะห์ ขนาดผลผลิตที่ได้มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ ความบริสุทธิ์สูง และมีรูปร่างหลากหลาย

## 2.5 เทคนิคตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร

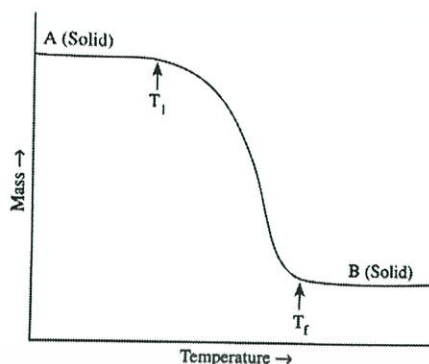
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเอกลักษณ์ของคอปเปอร์ไฟโรฟอสเฟต ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต ( $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) และคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต ( $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ ) โดยใช้เทคนิคต่างๆดังต่อไปนี้

### 2.5.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis, TGA) [8]

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยการวัดมวล (Mass) ของสารซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิหรือเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิในขณะที่สารได้รับความร้อนตามอุณหภูมิที่ตั้งโปรแกรมไว้ โดยที่ Thermogravimetry มีวิธีการทำด้วยกันอยู่ 3 วิธีคือ

- 1) ใช้ Isothermal Thermogravimetry วิธีการนี้ใช้วัด Sample mass เป็นฟังก์ชันกับเวลาที่อุณหภูมิตั้งที่
- 2) ใช้ Quasi-iso Thermal Thermogravimetry วิธีการนี้สารตัวอย่างจะถูกเผาจนได้มวลคงที่ในแต่ละชุดเมื่อใช้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น
- 3) ใช้ Dynamic Thermogravimetry วิธีการนี้สารตัวอย่างจะถูกเผาในสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิหลากหลายเมื่อใช้อัตราคงที่ที่ได้ศึกษามาก่อน ปกติจะใช้อัตราที่เป็นเส้นตรง (Linear Rate) โดยวิธีนี้เป็นวิธีที่นำไปประยุกต์อย่างกว้างขวางที่สุด

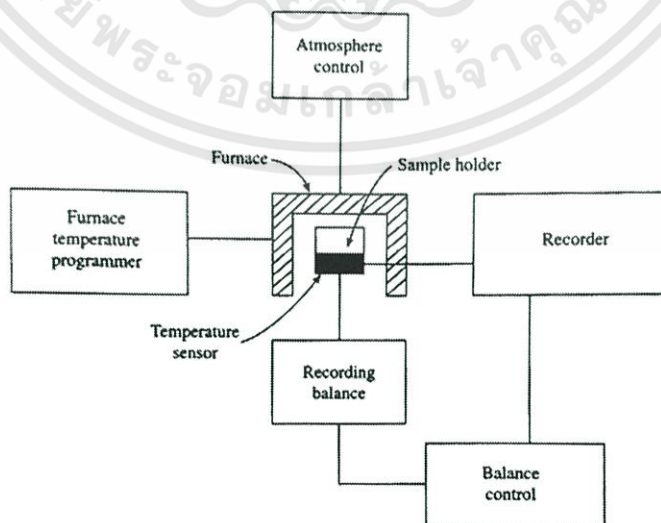
ลักษณะเฉพาะของขั้นตอนแรกของกราฟมวลที่ลดลงได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 อุณหภูมิสองช่วงอาจจะถูกเลือกให้เป็นลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยา Non-iso Thermal ในขั้นตอนแรกได้ให้  $T_i$  เป็นอุณหภูมิเริ่มต้นหรืออุณหภูมิของการสลายตัวอย่างเป็นทางการ (Procedural Decomposition Temperature: PDT) ซึ่งให้คำนิยามได้ว่าเป็นอุณหภูมิที่ผลรวมของมวลที่เปลี่ยนไปมีค่ามากพอที่จะทำให้เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้ และ  $T_f$  เป็นอุณหภูมิสุดท้ายที่ผลรวมของมวลที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าสูงสุดครั้งแรกซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาที่สิ้นสุดลง ที่อัตราการให้ความร้อนที่เป็นเส้นตรง  $T_f$  จะต้องสูงกว่า  $T_i$  และ  $(T_f - T_i)$  เป็นอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น A จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_i$  และ B จะเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_f$



รูปที่ 2.6 กราฟแสดงการสูญเสียน้ำหนักจากการเกิดปฏิกิริยาของสาร A เป็นสาร B [14]

เครื่องมือ Thermogravimetric ประกอบด้วยส่วนสำคัญและจำเป็น 3 อย่างคือ เครื่องชั่ง เตาเผา และ เครื่องที่ใช้ควบคุมระบบ แสดงในรูปที่ 2.7

- 1) เครื่องชั่ง จะต้องมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลง (Sensitivity) สูงและเชื่อถือได้ ส่วนนี้จะอยู่ตรงกลางของเครื่อง Sensitivity ของเครื่องชั่งโดยทั่วไปจะต้องอยู่ในระดับ  $1 \mu\text{g}$  และน้ำหนักสูงสุดที่รับได้คือ 1 กรัม
- 2) เตาเผา (Furnace) ช่วงอุณหภูมิของเตาเผานั้นขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้สร้าง อุณหภูมิปกติสามารถใช้ได้ถึง 1000 องศาเซลเซียส
- 3) เครื่องที่ใช้ควบคุมระบบและการเก็บข้อมูล ซึ่งปัจจุบันนี้ PC ได้เข้าไปร่วมกับบริษัทผลิตเครื่องมือในทางการค้าเกือบทั้งหมด เช่น ควบคุมระบบ Heating และ Cooling การเก็บข้อมูล ตลอดจนคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงของมวลต่ออุณหภูมิ



รูปที่ 2.7 แผนภาพของเครื่องมือ Thermogravimetric Analysis [14]

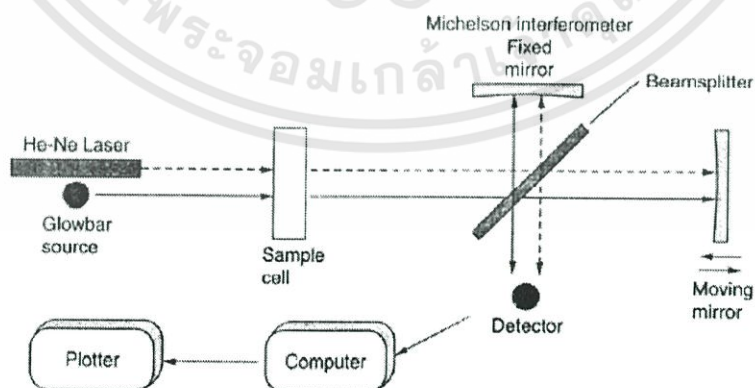
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ผู้ใดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาเผาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

### 2.5.2 การตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เป็นเครื่องมือที่พัฒนามาจากเครื่อง IR spectrometer ใช้ในการวิเคราะห์ โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Infrared Radiation) ซึ่งการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุล

มีหลักการทำงานและการวิเคราะห์คือ รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิด (IR source) จะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้คือ Michelson Interferometer ประกอบไปด้วย ตัวแยกลำรังสี (Beam Splitter) กระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ (Moving mirror) และกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ (Fixed Mirror) โดยกระจกทั้งสองตั้งฉากกัน ที่ตัวแยกลำรังสีแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ จากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกลำรังสี เกิดการแทรกสอดขึ้น ลำรังสีจะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด



รูปที่ 2.8 ระบบ Michelson Interferometer ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์ [15]

รังสีอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (Wave Number) ประมาณ  $12,800-10 \text{ cm}^{-1}$  หรือความยาวคลื่นจาก  $0.78-1000 \text{ }\mu\text{m}$  โดยรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

1) รังสีช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near IR Region) มีช่วงเลขคลื่น  $12,800-4000 \text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (Absorption Band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์หาปริมาณของกลุ่มหมู่ฟังก์ชัน และศึกษาโครงสร้างโมเลกุล

2) รังสีช่วงอินฟราเรดกลาง (Middle IR region) มีช่วงเลขคลื่น  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$  โดยช่วงนี้แบ่งออกเป็น Group Frequency Region และ Finger Print Region โดยที่ Group Frequency Region มีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง  $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวกหมู่ฟังก์ชัน แต่ไม่ให้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ส่วน Finger print region จะมีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง  $1300-200 \text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

3) รังสีช่วงอินฟราเรดไกล (Far IR region) มีช่วงเลขคลื่น  $200-10 \text{ cm}^{-1}$  ช่วงนี้มักไม่ค่อยใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมมักเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล

ช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นรังสีช่วงอินฟราเรดกลาง คือ  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  กระบวนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะ และสภาวะที่เหมาะสม คือ รังสีนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดีที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน และต้องเกิดการคู่ควบ (Coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์คู่ขั้ว (Dipole Moment) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป

ดังนั้นเมื่อใช้รังสีอินฟราเรดผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้ เรียกสารนั้นว่า IR Active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ แสดงว่าสารนั้นเป็น IR Inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์คู่ขั้วคู่มากจะได้ IR Absorption Peak สูง หากมีการเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้ IR Absorption Peak ต่ำ

### การเตรียมสารตัวอย่าง

#### กรณีสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

1) ใช้วิธีอัดและรีดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วยโลหะบนแผ่นโลหะเรียบ หรือแผ่นพลาสติก หรือบนแผ่นโลหะที่ฉาบด้วยพอลิเมอร์ที่ทนความร้อน เทคนิคนี้เหมาะที่จะใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นพลาสติก

2) เทคนิคมัลล์ (Mull Technique) เป็นวิธีการเตรียมสารโดยการบดสารในมินเนอรัล ออยล์ (Mineral Oil) หรือ นูจอล (Nujol) เตรียมได้โดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 2-3 mg บดใน โกร่งอะเกต (Agate Mortar) จากนั้นหยคนูจอล ลงไป 1-2 หยด แล้วบดต่อจนเป็นเนื้อเดียวกัน นำ สารตัวอย่างที่บดได้ใส่ลงบนโซเดียมคลอไรด์วินโดว์ แล้วนำอีกแผ่นมาประกบ โดยที่นูจอล จะไม่ ครอบกวนสเปกตรัมที่ได้ เทคนิคนี้เรียกว่าสปลิต มัลล์ (Split Mull Technique) การเตรียมสารที่เป็น ของแข็งมักมีปัญหาเกี่ยวกับการกระเจิงแสง จึงแก้ปัญหาโดยการบดสารตัวอย่างให้เป็นผงละเอียด และให้แขวนลอยในของเหลวที่มีดัชนีหักเหใกล้เคียงกับของแข็งเพื่อลดการกระเจิงแสง

3) วิธีการอัดเม็ด (KBr Pellet Method) วิธีนี้ให้ของแข็งแขวนลอยในเม็ด โปแทสเซียมโบรไมด์ เตรียมโดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 2.0 mg ผสมกับ โปแทสเซียมโบรไมด์ใน โกร่งอะเกต บดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน ตามปกติเทคนิคนี้ควรใช้สารตัวอย่างเข้มข้นประมาณ 0.1-2 % แล้วนำไปอัดด้วยความดันสูงด้วยเครื่องไฮดรอลิก จะได้สารเป็นแผ่นใสโปร่งแสง

4) เทคนิคฟิล์ม (Film Technique) ทำได้โดยตัดวางตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆ โดยใช้เครื่องตัดหรือหลอม สารตัวอย่างแล้วทิ้งให้แห้งจนได้เป็นแผ่นฟิล์ม

5) วิธีเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นสารละลาย ใช้สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยให้ สารตัวอย่างละลายในตัวทำละลายที่ระเหยได้ง่าย แล้วนำสารละลายนั้นเทลงบนแผ่นกระจก หรือ แผ่นพลาสติก ทิ้งให้ตัวทำละลายระเหยออกไปจนได้เป็นแผ่นฟิล์ม แล้วใช้มีดตัดแผ่นฟิล์ม

#### กรณีสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว

ตัวอย่างที่เป็นของเหลววิเคราะห์ได้ในสภาพของเหลวที่บริสุทธิ์โดยเตรียมใส่ เซลล์ที่มีความหนาพอประมาณ ถ้าใช้ตัวทำละลายต้องเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เพื่อป้องกันไม่ให้ ตัวทำละลายดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

#### กรณีสารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส

ตัวอย่างที่เป็นแก๊สใส่ในเซลล์บรรจุแก๊สที่เป็นหลอดแก้วคล้ายท่อมีหน้าต่างทำ ด้วยโซเดียมคลอไรด์ โปแทสเซียมโบรไมด์ หรือ แคลเซียมฟลูออไรด์

ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัด สเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เนื่องจากการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ ส่วน FT-IR Spectrometer จะวัดที่ ความถี่ต่างๆอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังสามารถช่วยให้การวิเคราะห์ง่าย และสะดวกขึ้นด้วยการใช้ คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงาน ส่วนข้อเสีย คือ เป็นเครื่องมือที่มีราคาแพง และต้องเสียค่า บำรุงรักษาสูง [16]

### 2.5.3 การตรวจสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) [17]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหา ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) อย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture Analysis) ได้อีกด้วย

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืนการกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ และมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น

ความเข้ม (Intensity, I) ของรังสีเอ็กซ์ ขึ้นกับกระแสไฟที่ใช้ (Current, i) ความต่างศักย์ (Voltage, V) และเลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้า (Z) ตัวแปรทั้งหมดมีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$I = kiZV^2 \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่}$$

ส่วนความถี่ของรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะจะเป็นฟังก์ชันกับเลขอะตอมตามกฎของมอสลีย์ (Moseley 's Law)

$$V = k(z-1) \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่}$$

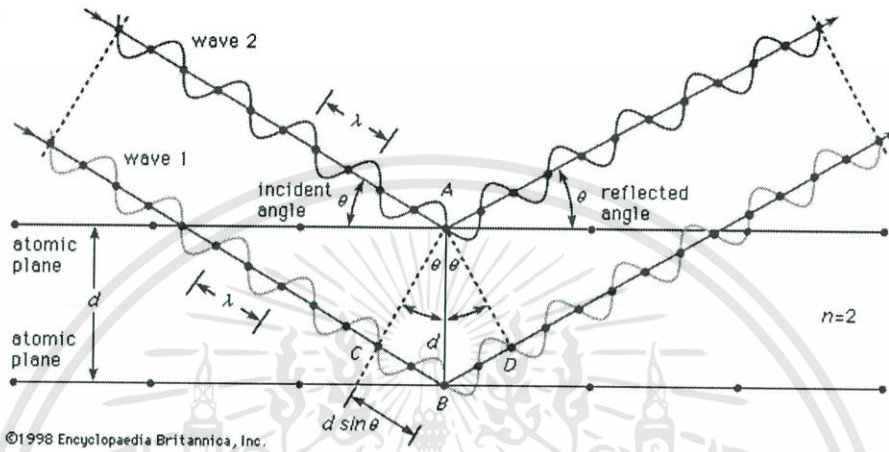
การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบ่งออกเป็นสองชนิดคือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single Crystal X-ray Diffraction)

1) Powder X-ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอ็กซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิถุภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรือออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิถุภาคของวัสดุได้

2) Single Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่าง

อะตอมใน โมเลกุล ได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้น

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในรูปที่ 2.9



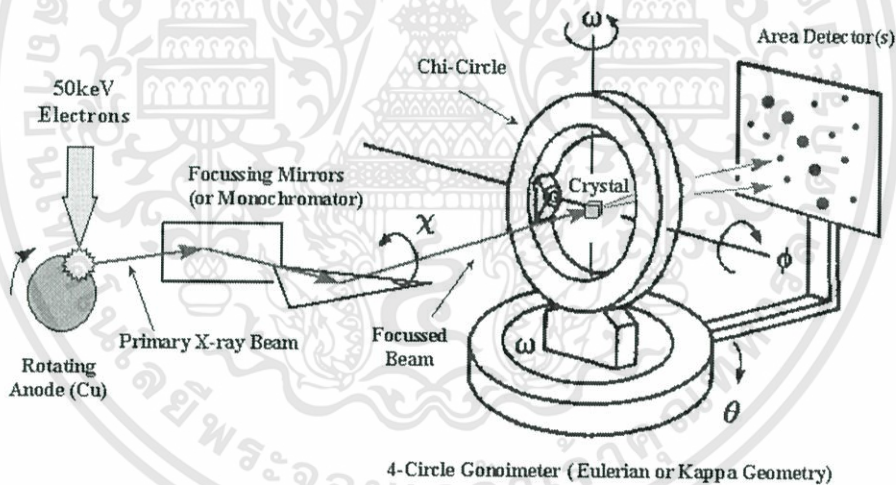
รูปที่ 2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี [18]

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สองคือ การเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg' law) ดังสมการ  $n\lambda = 2d\sin\theta$

โดย  $n$  คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้  $d$  คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ  $\theta$  คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุด

ออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณร้อยละ 1 ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น  $K\alpha$  และ  $K\beta$  จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาพิคของ  $K\beta$  ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัด (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม  $2\theta$  โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) แสดงดังรูปที่ 2.10

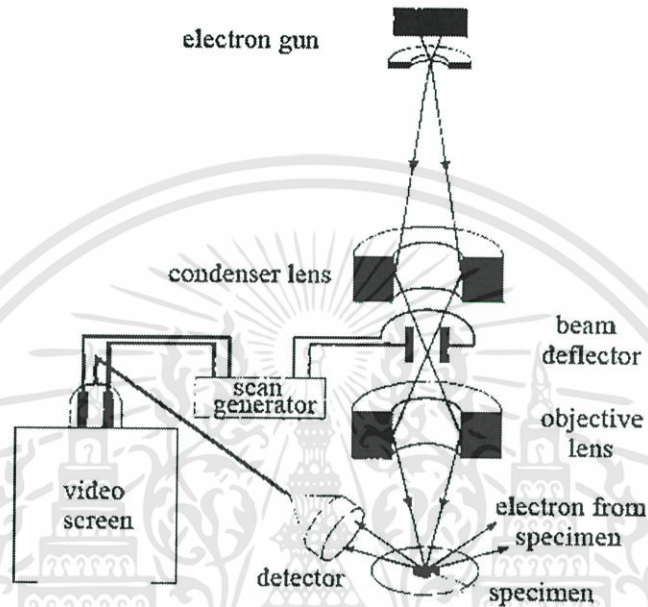


รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) [19]

#### 2.5.4 การตรวจสอบลักษณะพื้นฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [20]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM ขนาดของตัวอย่างไม่จำเป็นต้องบางเท่ากับตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดด้วยเครื่อง TEM เนื่องจากไม่ได้ทำการตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุ

ผ่านตัวอย่าง การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการตรวจวัด ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



รูปที่ 2.11 หลักการทำงานของเครื่อง SEM [20]

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอแสดงผลต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอได้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Fu และคณะ (2005) [21] ได้ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า H-ZSM-5 และ Steam De-aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิส เช่น แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) แต่เนื่องจากความเป็นกรดที่สูงของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ส่งผลให้เมทานอลเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและโค้ก (Coke) โดยเริ่มเกิดโค้กขึ้นที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสและเกิดมากที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินานั้นจะให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส จึงได้มีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาด้วยไทเทเนียมซัลเฟต ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ) ทำให้สามารถเพิ่มจำนวนและความแรงของพื้นผิวความเป็นกรดแบบบรอนสเตด และเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลเฟตบนแกมมาอะลูมินา ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ในการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในช่วงอุณหภูมิ 240-320 องศาเซลเซียสจะไม่เกิดไฮโดรคาร์บอนและโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแรงแบบกรด บรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล และเพิ่มค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา แกมมาอะลูมินานั้น ได้ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเคมี แต่มีข้อเสียคือเกิดการเสื่อมสภาพ จึงมีงานวิจัยที่ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น โดย Yaripour และคณะ (2005) [1] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ได้แก่ ซิลิกาไททานีย (Silica-Titania) อลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) และแกมมาอะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยฟอสฟอรัส เมื่อทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ และ GHSV  $15600 \text{ h}^{-1}$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกาไททานียมีพื้นที่ผิวน้อยและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแกมมาอะลูมินา นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแกมมาอะลูมินา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยฟอสฟอรัส ซึ่งอยู่ในรูปของอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) จะให้ผลดีที่สุด คือมีค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ร้อยละ 89.6 และไม่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ดัดแปลงด้วยฟอสฟอรัส จึงได้รับความสนใจ

ต่อมา Kumar และคณะ (2006) [22] ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีการฝังเคลือบ โดยใช้อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบออสถุกันทั้งหมด ส่วนการเตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบ ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับแหล่งของฟอสฟอรัสที่ใช้ เมื่อใช้กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) เป็นแหล่งของฟอสฟอรัสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบออสถุกัน แต่การใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบผลึก และเมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างแบบออสถุกันจะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบผลึก นอกจากนี้เมื่อใช้อุณหภูมิจนถึงช่วง 350 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีความว่องไวมากขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบจะมีความว่องไวลดลง เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากแบบออสถุกันเป็นแบบผลึกขึ้น ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถสูงที่สุดคือ ปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีโครงสร้างแบบออสถุกันซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลไปเป็น ไคเมทิลอีเทอร์สูง และมีร้อยละของค่าการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์เป็น 100 จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพื่อเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่มีการใช้แหล่งฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดี

Pongtanawat Khemthong และคณะ [23] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟตต่างๆเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเพื่อผลิตไฮดรอกซีเมทิลเฟอรูโรล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำการสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน ได้เป็นคอปเปอร์ไฮโดรเจนฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ( $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) และจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 900 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) ในงานวิจัยนี้มีการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ คอปเปอร์ไฮโดรเจนฟอสเฟตโมโนไฮเดรต คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต และ กรดฟอสฟอริก จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตมีประสิทธิภาพดีที่สุด มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของฟรุกโตสเท่ากับ 94 และร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 36 ดังนั้น คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

กฤษณ์และวัชรารักษ์ [24] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบออสถุกันและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบออสถุกันที่ถูกปรับปรุง ได้แก่  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Cr-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Zn-Al})\text{PO}_4$  และ  $(\text{Mn-Al})\text{PO}_4$  เพื่อศึกษาผลการผลิตไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง นอกจากนี้ได้มีการทดสอบค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์ด้วยวิธีการเพิ่มอุณหภูมิทีละขั้นตั้งแต่ 150 ถึง 425 องศาเซลเซียส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ผ่านการยินยอมจากเจ้าของลิขสิทธิ์ หากต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อเจ้าของลิขสิทธิ์เอกสารฉบับนี้

จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$  นั้นให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 90 ในทุกชั้นอุณหภูมิ ดังนั้น นิกเกิลฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดที่น่าสนใจ

Onoda และคณะ [25] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไพโรฟอสเฟตขึ้นโดยวิธีการตกตะกอน เพื่อนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไตรฟลูออโรมีเทน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายนิกเกิลไนเตรต และสารละลายโซเดียมไพโรฟอสเฟต แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากผลจากวิเคราะห์ XRD พบว่า สารที่สังเคราะห์ได้ให้กราฟที่ตรงกับกราฟมาตรฐาน ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เป็นนิกเกิลไพโรฟอสเฟต

Banjong Boonchom และ Naratip Vittayakorn (2010) [26] ได้ทำการสังเคราะห์คอปเปอร์ไอออนไพโรฟอสเฟต ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการ One Step-Thermal โดยใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์คาร์บอเนตและเหล็กไนโอตราส่วนโดยโมลเป็น 1:1 จากนั้นเติมกรดฟอสฟอริก 5 มิลลิลิตร แล้วบั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเทาชมพู บดให้เป็นผงละเอียด แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนไม่พบฟอสเฟตไอออน ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) จากนั้นล้างด้วยเมทานอลแล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากผลการวิเคราะห์ FT-IR คอปเปอร์ไอออนไพโรฟอสเฟตจะให้สเปกตรัมที่คล้ายคลึงกับโลหะไพโรฟอสเฟตที่ใช้โลหะชนิดเดียว (Single Metal Pyrophosphates)  $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$  และ  $\text{Fe}$ ) โดยที่ไพโรฟอสเฟตไอออน ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) จะมีโหมดการสั่นในช่วง  $370\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Line Broadening พบว่า คอปเปอร์ไอออนไพโรฟอสเฟตที่ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 16-34 นาโนเมตร

## บทที่ 3

# การดำเนินงานวิจัย

### 3.1 สารเคมี

1. คิวปริกคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ (CuCO<sub>3</sub>•Cu(OH)<sub>2</sub>) (Extra Pure grade ,Loba Chemie)
2. นิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต (NiCO<sub>3</sub>•2Ni(OH)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O) (Analytical grade, UNILAB)
3. ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (Analytical grade, Loba Chemie)

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องชั่งความละเอียด 2 ตำแหน่ง รุ่น TR-602 บริษัท Denver Instrument
2. โกร่งบดสาร (Mortar)
3. โถดูดความชื้น (Desiccator)
4. เตาเผา (Furnace) บริษัท Chavachote
5. เครื่องอัดเม็ดสารตัวอย่าง
6. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) รุ่น Pyris 1 TGA บริษัท PerkinElmer
7. เครื่องตรวจวัดตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) รุ่น FT-IR Spectrum GX บริษัท PerkinElmer
8. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer , XRD) รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker AG
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO 1455 VP บริษัท LEO

### 3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

1. ใช้คิวปริกคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้น
2. ใช้ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟตเป็นแหล่งฟอสเฟต
3. ชั่งคิวปริกคาร์บอนไดออกไซด์ 2.68 กรัม และไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต 3.20 กรัม แล้วผสมกัน
4. บดคิวปริกคาร์บอนไดออกไซด์และไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟตในโถรงบดสารเป็นเวลา 45 นาที
5. นำของแข็งที่บดได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

#### 3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไพโรฟอสเฟต

1. ใช้นิกเกิลคาร์บอนไดออกไซด์เตตระไฮเดรต เป็นสารตั้งต้น
2. ใช้ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟตเป็นแหล่งฟอสเฟต
3. ชั่งนิกเกิลคาร์บอนไดออกไซด์เตตระไฮเดรต 3.05 กรัม และไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต 3.20 กรัม แล้วผสมกัน
4. บदनิกเกิลคาร์บอนไดออกไซด์เตตระไฮเดรตและไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟตในโถรงบดสารเป็นเวลา 45 นาที
5. นำของแข็งที่บดได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

#### 3.3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต

1. ใช้คิวปริกคาร์บอนไดออกไซด์ และนิกเกิลคาร์บอนไดออกไซด์เตตระไฮเดรต เป็นสารตั้งต้น
2. ใช้ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟตเป็นแหล่งฟอสเฟต
3. ชั่งคิวปริกคาร์บอนไดออกไซด์ นิกเกิลคาร์บอนไดออกไซด์เตตระไฮเดรต และไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ตามสัดส่วน โมลต่างๆ ดังตารางที่ 4.2 แล้วผสมกัน
4. บดคิวปริกคาร์บอนไดออกไซด์ นิกเกิลคาร์บอนไดออกไซด์เตตระไฮเดรตและไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟตในโถรงบดสารเป็นเวลา 45 นาที

5. นำของแข็งที่บดได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงน้ำหนักสาร (กรัม) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตที่สัดส่วนโมลต่างๆ

	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
$\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	2.15	0.61	3.20
$\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	1.61	1.22	3.20
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	1.34	1.53	3.20
$\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	1.07	1.83	3.20
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	0.54	2.44	3.20

### 3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์

#### 3.4.1 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)

วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของสารต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยใช้การวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวและความละเอียดสูง ในสภาวะแวดล้อมที่กำหนด วิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักรวมไปถึงวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของเฟสตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งแสดงผลเป็นกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิ

#### 3.4.2 ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)

วิเคราะห์โครงสร้างของสารอาศัยการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดแตกต่างกัน โดยช่วง Wave Number  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  จะเป็นช่วงที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลนอกจากนั้นยังเป็นช่วง Finger Print Region ซึ่งมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัว

### 3.4.3 ตรวจสอบลักษณะผลึกและอัฐฐานของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD อาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

### 3.4.4 ตรวจสอบอัฐฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM อาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการให้ความร้อนที่ขั้วแคโทด ยิ่งไปยังพื้นที่ผิววัตถุ เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนไปกระตุ้นให้วัตถุเกิดพลังงานมากขึ้นวัตถุจะคายพลังงานมากขึ้น ซึ่งวัตถุคายพลังงานออกมาในลักษณะลำแสงอิเล็กตรอน Back Scatter Electron

## ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต ( $\text{CuNiP}_2\text{O}_7$ ) โดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid State Combustion) ในบทนี้นำเสนอผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงผลการสังเคราะห์คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต และนิกเกิลไพโรฟอสเฟตด้วย ซึ่งสารที่สังเคราะห์ได้จะถูกระบุเอกลักษณ์ต่างๆ ได้แก่ วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis, TGA) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ตรวจสอบลักษณะผลึกและออสติฐานของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) และตรวจสอบสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

### 4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis Results)

การสังเคราะห์คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ใช้สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของคอปเปอร์คือ คิวปริคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ ส่วนแหล่งของฟอสเฟตคือ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ดังสมการ



การสังเคราะห์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต ใช้สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของนิกเกิลคือ นิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ส่วนแหล่งของฟอสเฟตคือ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ดังสมการ



การสังเคราะห์คอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟต ใช้สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของคอปเปอร์คือ คิวปริคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ แหล่งของนิกเกิลคือ นิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต และแหล่งของฟอสเฟตคือ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงตามสมการที่ (4.1) และ (4.2) ใช้สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์และนิกเกิลแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงสัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อนิกเกิลที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

Cu	Ni
1	0
0.8	0.2
0.6	0.4
0.5	0.5
0.4	0.6
0.2	0.8
0	1

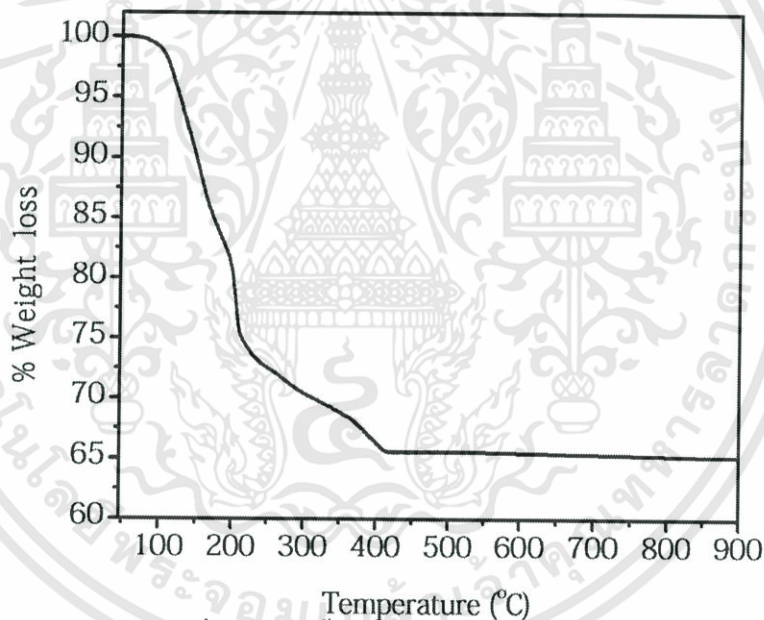
ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)	น้ำหนักจริง (กรัม)	ร้อยละผลผลิต
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3.65	3.31	90.68
$\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	3.63	3.45	95.00
$\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	3.60	3.42	94.95
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	3.59	3.49	97.21
$\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	3.58	3.50	97.76
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	3.55	3.36	94.65
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3.53	3.28	92.92

## 4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Charateristic Materials and Identification Method)

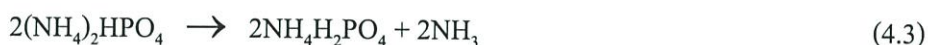
### 4.2.1 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) ทำให้ทราบการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยข้อมูลดังกล่าวนำมาใช้กำหนดอุณหภูมิในการเผาของสารผสมระหว่างคิวปริคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ กับ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต และสารผสมระหว่างนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรตกับ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต จากผลการทดลองพบว่า



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ในการสังเคราะห์  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากรูปที่ 4.12 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 4 ช่วง ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 50-160 °C คิดเป็นร้อยละ 12.65 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ดังสมการ [27]



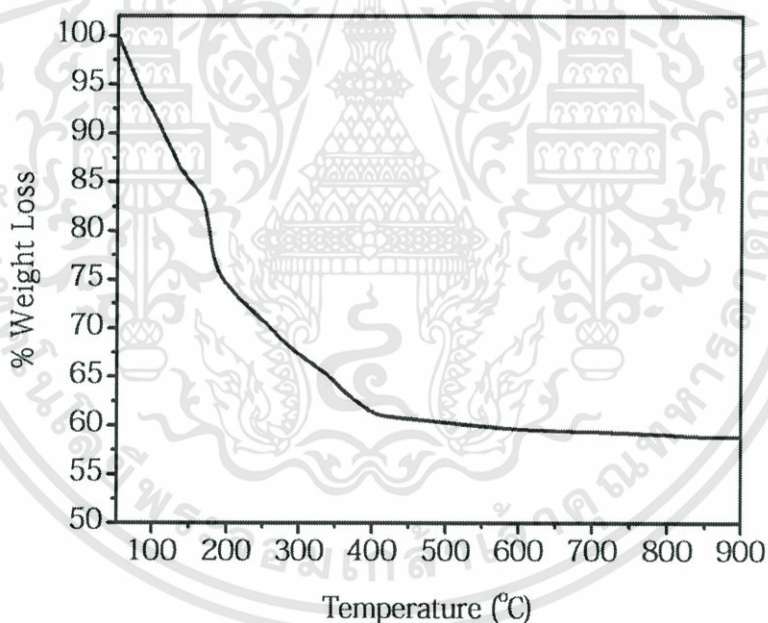
ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 160-205 °C คิดเป็นร้อยละ 9.28 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ คิวปริคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ ดังสมการ [28]



ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 205-340 °C ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริกกับคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากสมการที่ (4.4) และ (4.5) ตามลำดับ โดยการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 8.93 ดังสมการ [29]



ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 340-900 °C คิดเป็นร้อยละ 4.13 ซึ่งเกิดคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ดังสมการ [23]



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ในการสังเคราะห์  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากรูปที่ 4.13 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 5 ช่วง ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 50-140 °C คิดเป็นร้อยละ 13.84 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ดังสมการที่ (4.8) และ (4.9) [27]



ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 140-185 °C คิดเป็นร้อยละ 9.61 ซึ่งเกิดจากการ Dehydration ของนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ดังสมการ [30]



ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 185-320 °C คิดเป็นร้อยละ 10.33 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ดังสมการ [30]



ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 340-400 °C ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยากันของ กรดฟอสฟอริกกับนิกเกิลออกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากสมการที่ (4.9) และ (4.11) ตามลำดับ โดยการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 4.85 ดังสมการ [31]



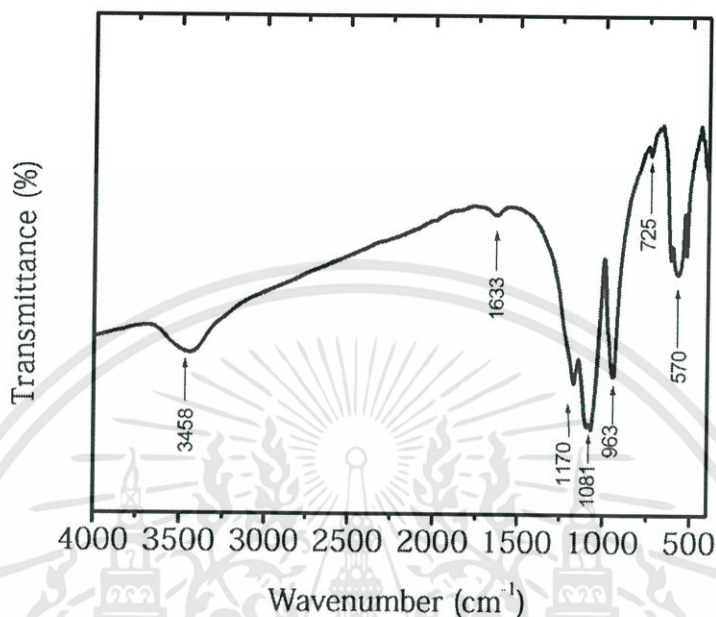
ช่วงที่ 5 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 400-900 °C คิดเป็นร้อยละ 2.52 ซึ่งเกิดนิกเกิลไพโรฟอสเฟต ดังสมการ [32]



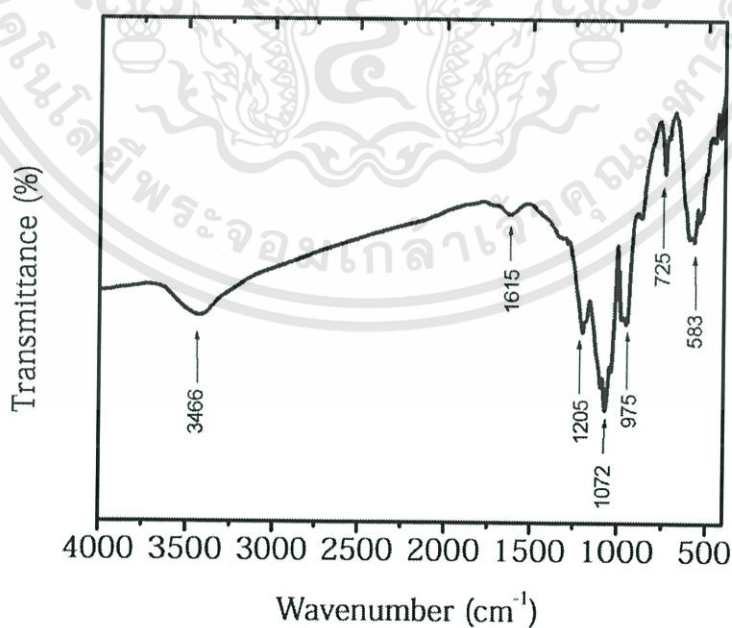
#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)

ผลการบันทึกสเปกตรัมของ FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.14 สำหรับสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นคิวปริคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ และแหล่งของฟอสเฟตคือไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต และรูปที่ 4.15 สำหรับสารนิกเกิลไพโรฟอสเฟต ใช้สารตั้งต้นเป็น นิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต และแหล่งของฟอสเฟตคือ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต โดยรูปแบบการสั่นของหมู่ไพโรฟอสเฟต  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  จะแสดงรูปแบบการสั่นของ P=O stretching ในช่วง  $1140\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$  ส่วนรูปแบบการสั่นของ P-O stretching จะปรากฏในช่วง  $730\text{-}1260 \text{ cm}^{-1}$  โดยประกอบไปด้วยช่วงการสั่นของ  $\text{Vs}(\text{POP})$ ,  $\text{Vas}(\text{POP})$  และ  $\text{V}(\text{PO}_3)$  มีเลขคลื่นในช่วง  $730\text{-}790 \text{ cm}^{-1}$ ,  $940\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1025\text{-}1260 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ โดยที่

รูปแบบการสั่นของ P-O bending จะปรากฏในช่วง  $490-600\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงการสั่นของ  $\delta(\text{PO}_3)$  นอกจากนี้รูปแบบการสั่นของ O-H stretching จะปรากฏในช่วง  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  และรูปแบบการสั่นของ O-H bending จะปรากฏในช่วง  $1600-1740\text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 4.14 สเปกตรัม FT-IR ของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง จาก  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

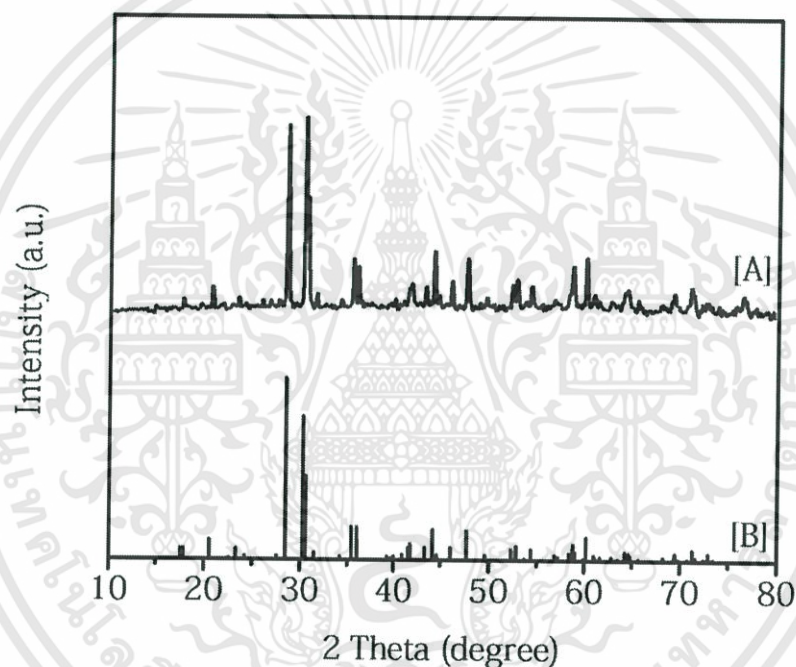


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม FT-IR ของสาร  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง จาก  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

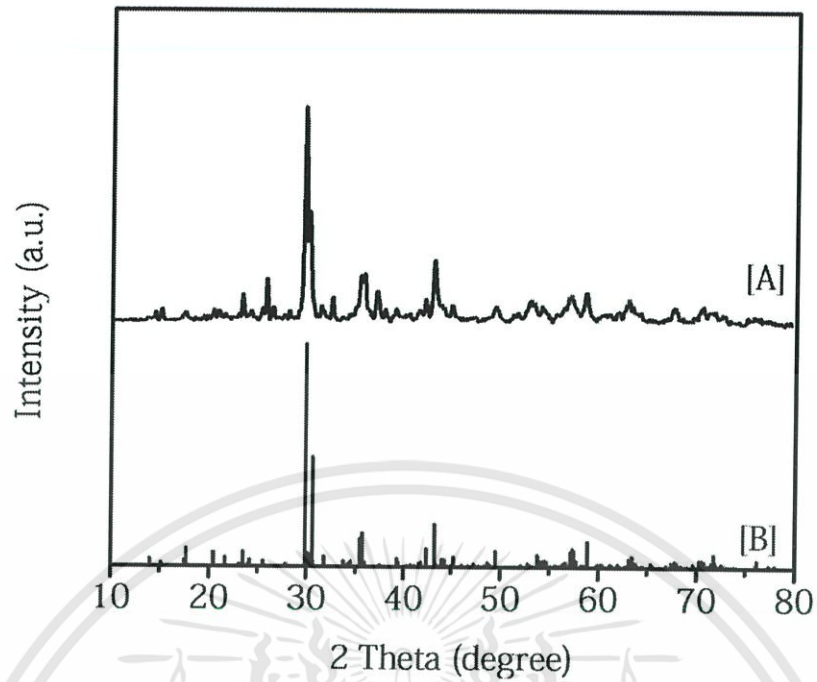
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

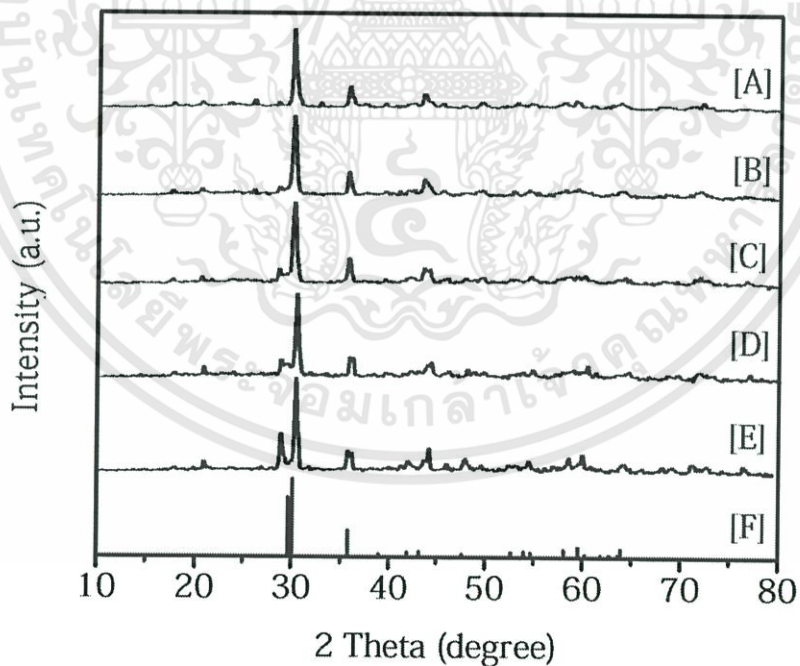
ตรวจสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer) เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน พบว่ามีพีคปรากฏที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับตำแหน่งของกราฟมาตรฐานของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และ  $\text{CuNiP}_2\text{O}_7$  ทำให้ยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{x-1}\text{P}_2\text{O}_7$  ได้



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน PDF#21-0299



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน PDF#74-1604



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน PDF#48-0562 โดยที่ [A];  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$ , [B];  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$ , [C];  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ , [D];  $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$ , [E];  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฮดรอกไซด์ฟอสเฟต ที่ได้จากสารตั้งต้น  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และแหล่งฟอสเฟตจาก  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  จะมีความเป็นผลึกสูง จากนั้นนำผลที่ได้มาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และคำนวณหาขนาดผลึก ผลการคำนวณแสดงดังตารางต่อไปนี้

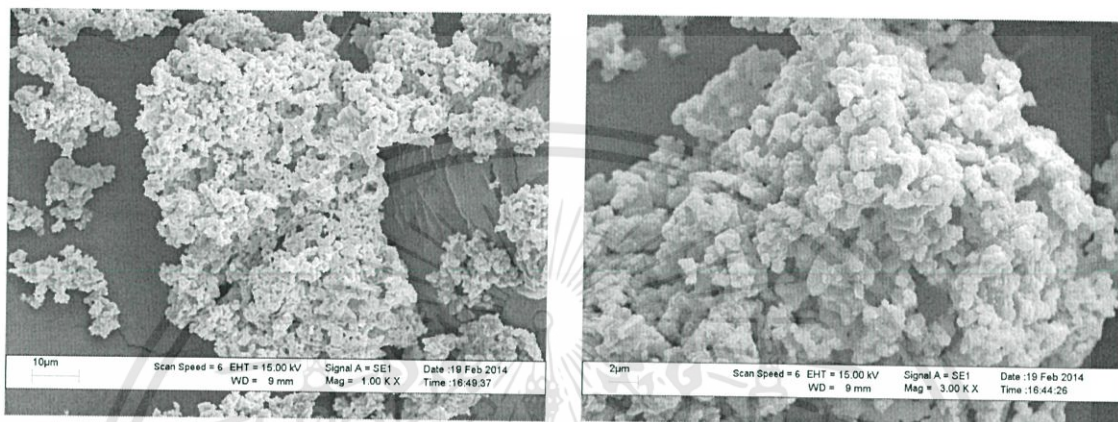
ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$

Compounds	Systems	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\beta$ (deg.)	Average Crystallite Size (nm)
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#21-0299	6.8800	8.1100	9.1600	109.5400	
	This work	6.8707	8.1052	9.1498	109.5758	41.37±8.29
	DIF This work-PDF	0.0093	0.0048	0.0102	0.0358	
$\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#48-0562	8.5650	8.2550	8.7150	132.3100	
	This work	7.8780	8.1140	8.8759	127.2903	38.08±7.82
	DIF This work-PDF	0.6870	0.1410	0.1609	5.0207	
$\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#48-0562	8.5650	8.2550	8.7150	132.3100	
	This work	8.0679	8.1803	8.2948	128.7732	36.53±6.69
	DIF This work-PDF	0.4971	0.0747	0.4202	3.5369	
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#48-0562	8.5650	8.2550	8.7150	132.3100	
	This work	8.5915	8.0597	9.0115	130.0332	35.83±10.65
	DIF This work-PDF	0.0265	0.1953	0.2965	2.2768	
$\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#48-0562	8.5650	8.2550	8.7150	132.3100	
	This work	10.0496	8.3300	10.2984	134.6170	33.07±15.95
	DIF This work-PDF	1.4846	0.0750	1.5834	2.3070	
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#48-0562	8.5650	8.2550	8.7150	132.3100	
	This work	8.8352	8.5300	8.8072	133.2538	31.53±7.20
	DIF This work-PDF	0.2702	0.2750	0.0922	0.9438	
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#74-1604	13.0900	8.2750	8.9740	104.9400	
	This work	13.1423	8.2530	9.0453	109.7072	30.80±10.75
	DIF This work-PDF	0.0523	0.0220	0.0713	4.7672	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

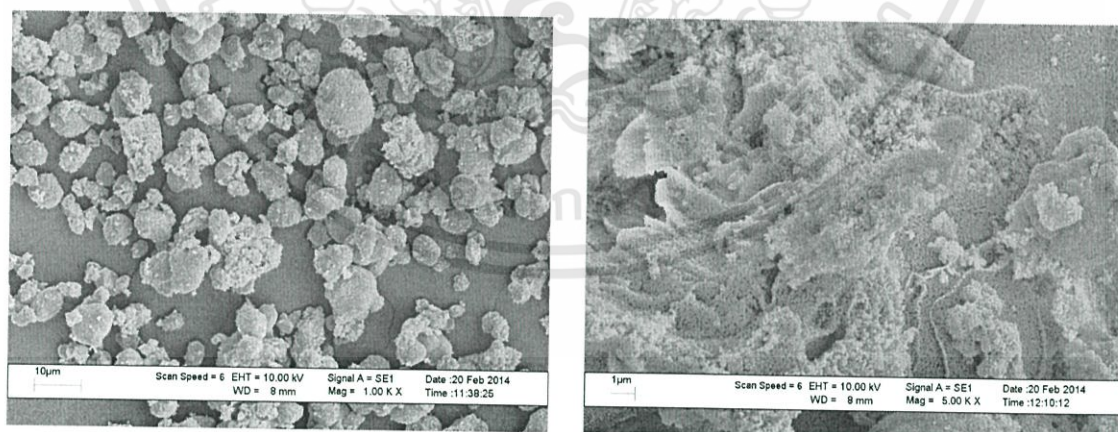
#### 4.2.4 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานและลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบ พบว่าพื้นผิวของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$

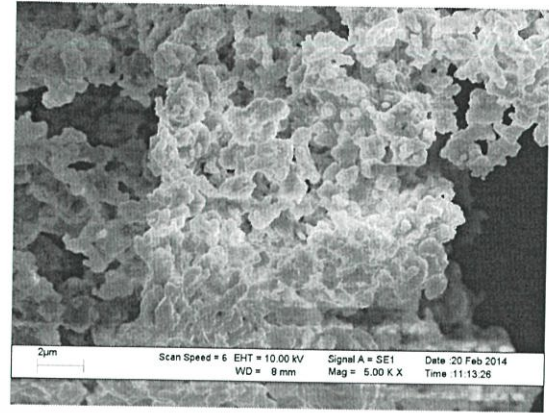
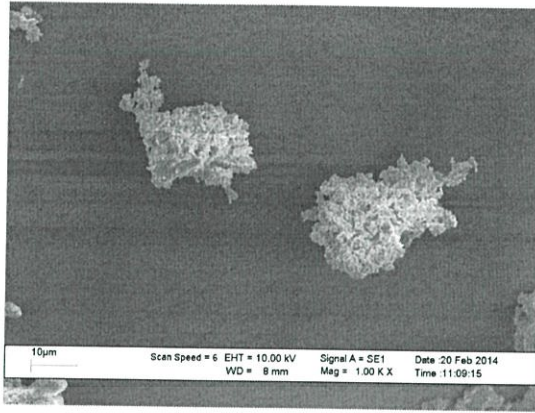
จากรูปที่ 4.19 ลักษณะพื้นผิวของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มีลักษณะเป็นกลุ่มของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กจับตัวกันเป็นกลุ่มขนาดใหญ่



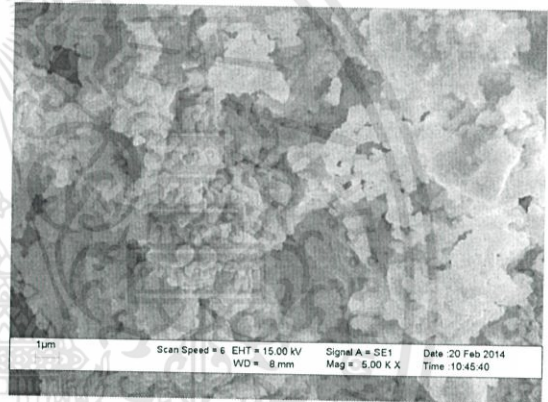
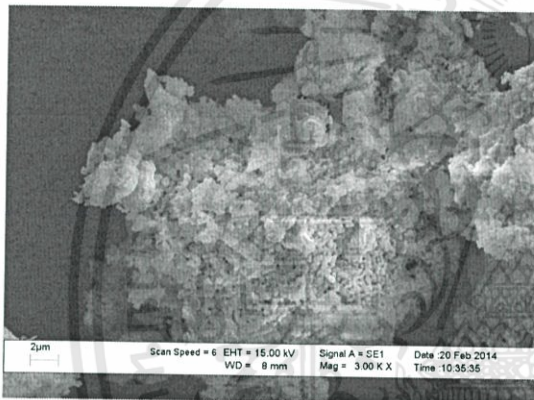
รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากรูปที่ 4.20 ลักษณะพื้นผิวของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กมากเกาะกลุ่มกันเป็นแผ่น

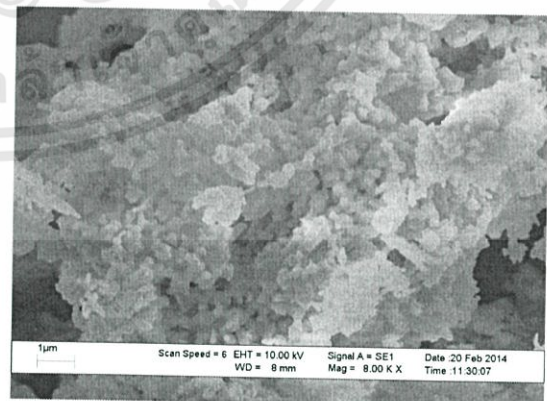
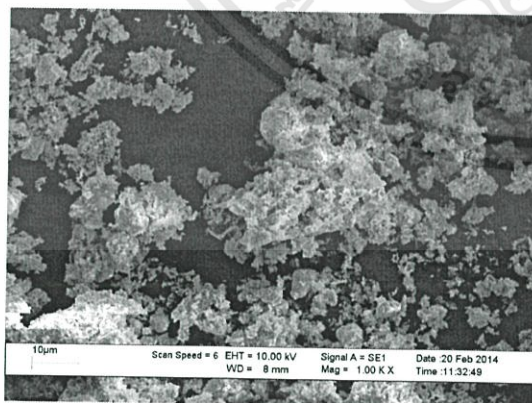
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$

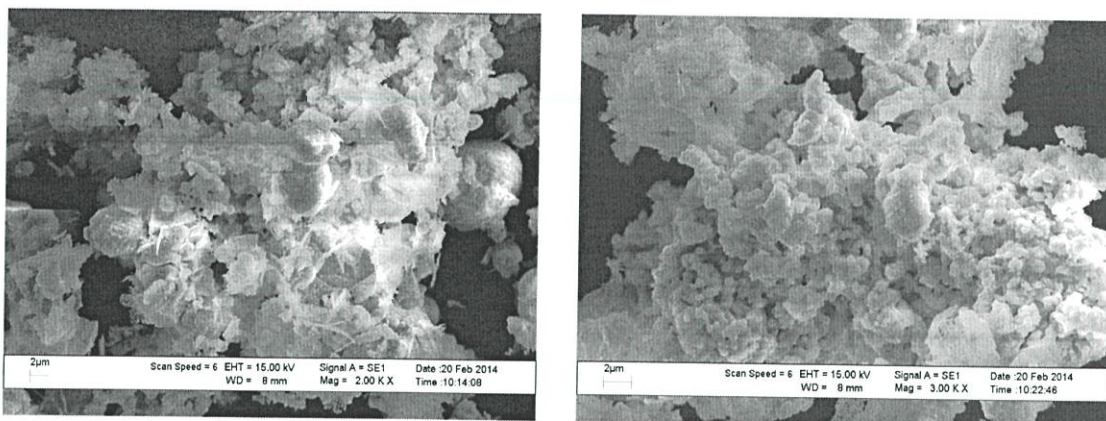


รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$

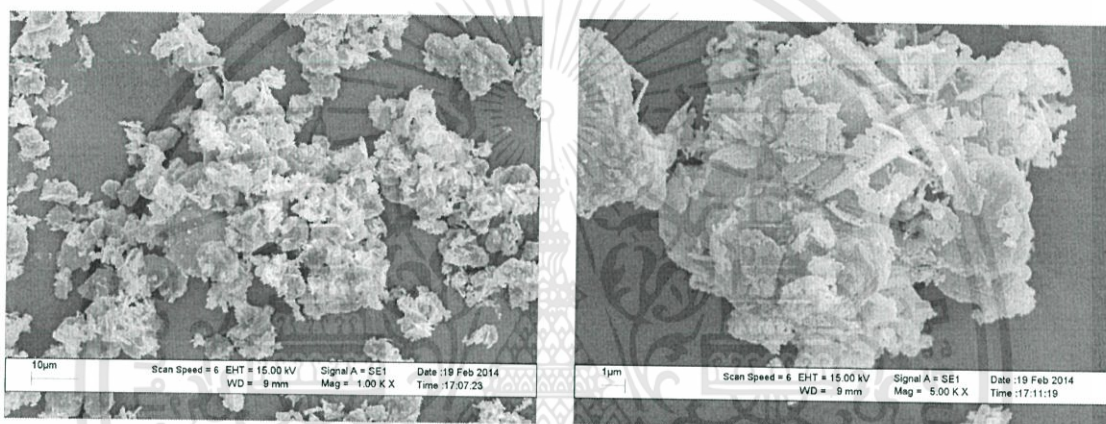


รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$

จากรูปที่ 4.21-4.25 พบว่าอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กที่จับตัวกันเป็นแผ่นของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เกาะอยู่บนอนุภาคทรงกลมขนาดใหญ่ของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  โดยมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามสัดส่วนโดยโมลของ นิกเกิลที่สูงขึ้น

## สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis Results)

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลไฟโรฟอสเฟตโดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของคอปเปอร์ คือ คิวปริกคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) แหล่งของนิกเกิลคือ นิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ( $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) และใช้แหล่งฟอสเฟตจากไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) นำมาบดผสมเข้าด้วยกันตามสัดส่วนโมลต่างๆ ที่ทำการศึกษา จากนั้นนำสารที่บดได้ทั้งหมดไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็น  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ

### 5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic Materials and Identification Method)

#### 5.2.1 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA)

วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารระหว่างคิวปริกคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์กับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต และนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรตกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต โดยอาศัยสมบัติทางความร้อน พบว่าคิวปริกคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์กับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต มีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 4 ช่วง โดยที่ ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 50-160 °C คิดเป็นร้อยละ 12.65 ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 160-205 °C คิดเป็นร้อยละ 9.28 เกิดจากการสลายตัวของคิวปริกคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 205-340 °C เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริกกับคอปเปอร์ออกไซด์ คิดเป็นร้อยละ 8.93 และ ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 340-900 °C คิดเป็นร้อยละ 4.13 ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดคอปเปอร์ไฟโรฟอสเฟต

ส่วนนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรตกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โธฟอสเฟต พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 5 ช่วง โดยที่ ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 50-140 °C คิดเป็นร้อยละ 13.84 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โธฟอสเฟต ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 140-185 °C คิดเป็นร้อยละ 9.61 ซึ่งเกิดจากการ Dehydration ของนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 185-320 °C คิดเป็นร้อยละ 10.33 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของนิกเกิลคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เตตระไฮเดรต ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 340-400 °C คิดเป็นร้อยละ 4.85 ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยากันของกรดฟอสฟอริกกับนิกเกิลออกไซด์ และ ช่วงที่ 5 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 400-900 °C คิดเป็นร้อยละ 2.52 ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดนิกเกิลไพโรฟอสเฟต

จากการวิเคราะห์ที่ได้พบว่าอุณหภูมิ 800 °C คืออุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการสังเคราะห์คอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟต

### 5.2.2 ผลการตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)

จากการทดลองพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ มีแถบการสั่นของหมู่ไพโรฟอสเฟต  $[P_2O_7]^{4-}$  แสดงรูปแบบการสั่นของ P=O stretching ในช่วง  $1140-1320\text{ cm}^{-1}$  ส่วนรูปแบบการสั่นของ P-O stretching จะปรากฏในช่วง  $730-1260\text{ cm}^{-1}$  โดยประกอบไปด้วยช่วงการสั่นของ  $V_s(\text{POP})$ ,  $V_a(\text{POP})$  และ  $V(\text{PO}_3)$  มีเลขคลื่นในช่วง  $730-790\text{ cm}^{-1}$ ,  $940-980\text{ cm}^{-1}$  และ  $1025-1260\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ โดยที่รูปแบบการสั่นของ P-O bending จะปรากฏในช่วง  $490-600\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงการสั่นของ  $\delta(\text{PO}_3)$  นอกจากนี้รูปแบบการสั่นของ O-H stretching จะปรากฏในช่วง  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  และรูปแบบการสั่นของ O-H bending จะปรากฏในช่วง  $1600-1740\text{ cm}^{-1}$

### 5.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและออสัณฐาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบพื้นผิวของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้นำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน พบว่าพีค XRD ที่ได้ปรากฏตำแหน่งเดียวกับพีคมาตรฐานของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และ  $\text{CuNiP}_2\text{O}_7$  ทำให้ยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตได้ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้ คือ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$ ,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ทั้งหมดมีความเป็นผลึกสูง และสามารถคำนวณขนาดผลึกได้ เท่ากับ  $41.37 \pm 8.29$ ,  $38.08 \pm 7.82$ ,  $36.53 \pm 6.69$ ,  $35.83 \pm 10.65$ ,  $33.07 \pm 15.95$ ,  $31.53 \pm 7.20$  และ  $30.80 \pm 10.75$  นาโนเมตร ตามลำดับ

จากตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$  จะให้พีค XRD ใกล้เคียงกับพีคมาตรฐานของ  $\text{CuNiP}_2\text{O}_7$  มากที่สุด และมีเลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานมากที่สุดเช่นกัน

#### 5.2.4 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

จากผลการวิเคราะห์พบว่าลักษณะพื้นผิวของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มีลักษณะเป็นกลุ่มของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กจับตัวกันเป็นกลุ่มขนาดใหญ่ ส่วนลักษณะพื้นผิวของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  จะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กเกาะกันเป็นแผ่น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$  และ  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$  พบว่าลักษณะพื้นผิวมีอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กที่จับตัวกันเป็นแผ่นของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เกาะอยู่บนอนุภาคทรงกลมขนาดใหญ่ของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  โดยมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามสัดส่วนโดยโมลของนิกเกิลที่สูงขึ้น

#### 5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้
2. เปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีต่างๆ เพื่อนำมาเป็นข้อมูลในการพิจารณาไปใช้ผลผลิตจริง
3. ทำการสังเคราะห์โคเมทิลอิเทอร์โดยใช้คอปเปอร์นิกเกิลไพโรฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละสัดส่วนโดยโมล

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., & Perregaard, F. "Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica–titania catalysts." *Catalysis Communications*, (6), (2005), 542–549.
- [2] Ohno, Y., Shikada, T., Ogawa, T., Ono, M., & Mizuguchi, M. "New clean fuel from coal- dimethyl ether." [online]. Available:[http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/42\\_2\\_SAN%20FRANCISCO\\_04-97\\_0705.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/42_2_SAN%20FRANCISCO_04-97_0705.pdf)
- [3] Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., Inokoshi, O., & Ohno, Y. "Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas." , *Studies in Surface Science and Catalysis*, (147), (2004), 379-384.
- [4] Matar, S., & Hatch, L.F. "Chemistry of petrochemical processes." , 2<sup>nd</sup> ed. Houston: Gulf Publishing Company, (2000).
- [5] [online]. Available: [http://www.dmeforum.jp/about/process\\_e.html](http://www.dmeforum.jp/about/process_e.html)
- [6] นิพนธ์ สิงห์ศักดิ์ดา. "ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต." ปรินญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. (2551).
- [7] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. "การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์." กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. (2547).
- [8] Fogler, H. S. "Elements of chemical reaction engineering." 3<sup>rd</sup> ed. (n.p.): Prentice Hall Professional Technical Reference. (2004).
- [9] Bensalem, A., & Iyer, G. "Ambient pressure and temperature synthesis of new layered magnesium phosphate:  $MgHPO_4 \cdot 0.78H_2O$ ". *Journal of Solid State Chemistry*, (114), (1995), 598-600.
- [10] Lertjiamratna, K., Praserthdama, P., Arai, M., Panpranot, J. "Modification of acid properties and catalytic properties of  $AlPO_4$  by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether." *Applied Catalysis A: General*, (378), (2010), 119-123.

- [11] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร, สุชาลีณี เนรมิตตกพงศ์ และอาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์. “การเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.” การประชุมวิชาการ นานาชาติวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21, อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา, พฤศจิกายน, (2554).
- [12] ไพรัช ทองละเอียด. “การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปพาไทต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย.” ปรินญาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, (2553).
- [13] อนงค์ ศรี โสภา. เคมีวิเคราะห์. [online]. Available: [http://science.psu.ac.th/pdf/teaching/Analyze\\_chem9.pdf](http://science.psu.ac.th/pdf/teaching/Analyze_chem9.pdf)
- [14] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. “หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ: Principles and Techniques of Instrumental Analysis Part II.” กรุงเทพมหานคร: ชวนพิมพ์, (2553).
- [15] [online]. Available: <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf>
- [16] แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. “หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ: Principles and Techniques of Instrumental Analysis.” กรุงเทพมหานคร, (2534).
- [17] บัญชา ธนบุญสมบัติ. “การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟเฟรคชัน.” สภาคมนส่งเสริมเทคโนโลยี ญี่ปุ่น, (2544).
- [18] Department of interior. 2001. “X-ray diffraction primer” [Online]. Available: <http://www.pubs.usgs.gov/of/2001/0f01-041/html/deos/xrpd.html>.
- [19] University of Cambridge, England “X-ray crystallography” [Online]. Available: <http://www.bloggang.com/viewblog.php?id=timestonenjoy&date=11-02-20068&group=1&gblog=1=22>.
- [20] [Online]. Available: <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>
- [21] Fua, Y., Honga, T., Chena, J., Auroux, A., & Shena, J. “Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether.” *Thermochimica Acta*, (434), (2005), 22–26.
- [22] Kumar, V.S., et al, “Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether.” *Catalysis Communications*, (7), (2006), 745–751.

- [23] Khemthong, P., Daorattanachai, P., Laosiripojana, N., & Faungnawakij, K. "Copper phosphate nanostructures catalyze dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural." *Catalysis Communications*, (29), (2012), 96-100.
- [24] กฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์ และ วัชรารภรณ์ หัตถกิจนิกร. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จาก เมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Me-Al-P. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง, (2549).
- [25] Onoda, H., Ohta, T., & Kojima, K. "Mechanochemical reforming of nickel pyrophosphate." *Materials Chemistry and Physics*, (98), (2006), 363–367.
- [26] Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn. "Synthesis and ferromagnetic property of new binary copper iron pyrophosphate  $\text{CuFeP}_2\text{O}_7$ ." *Materials Letters*, (64), (2010), 275–277.
- [27] Abba, H., Musa, H., Kogo, A. A., & Salisu A. A. "Studies on the effects of ammonium phosphates on the flammability properties of poly (vinyl alcohol) films." *Nigerian Journal of Basic and Applied Science*, 20(2), 2012), 173-176.
- [28] House, J.E. "Inorganic Chemistry" Canada: Academic Press, (2010)
- [29] Zhuo, Y., Liu, X., Pan, C., & Yang, D. "Copper-phosphate bonded high strength fiber composite material" Department of Materials Engineering and Applied Chemistry National University of Defense Technology Changsha, Hunan, China.
- [30] Henmi, H., Mori, M., Hirayama, T., Mizutani, N., & Kato, M. "Influence of the self-generated and controlled atmosphere on the thermal decomposition of basic nickel carbonate,  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ " *Thermochimica Acta*, (104), (1986), 101–109.
- [31] Gollinger, M., & Kowalski, Z. "Environmental and economic assessment of feed phosphate technology modernization", *Polish Journal of Environmental Studies*, (8), (1999), 67-72.
- [32] Onoda, H., & Sakumura, T. "Synthesis and pigmental properties of nickel phosphates by the substitution with tetravalent cerium cation" *Materials Sciences and Applications*, (2), (2011), 1578-1583.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

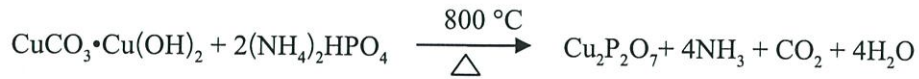
ตารางที่ ก.1 ตารางแสดงน้ำหนักสาร (กรัม) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารต่างๆ

	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2.68	0.00	3.20
$\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	2.15	0.61	3.20
$\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	1.61	1.22	3.20
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	1.34	1.53	3.20
$\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	1.07	1.83	3.20
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	0.54	2.44	3.20
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.00	3.05	3.20

ตารางที่ ก.2 ตารางแสดงสัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์และนิกเกิลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารต่างๆ

Cu	Ni
1	0
0.8	0.2
0.6	0.4
0.5	0.5
0.4	0.6
0.2	0.8
0	1

### การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$



จากสมการ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  1 โมล จะได้  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  1 โมล

ซึ่งเท่ากับ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  221.32 กรัม จะได้  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  301.04 กรัม

จากตารางที่ ก.1 ใช้  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  2.68 กรัม สามารถคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีได้ดังนี้

$$\text{โมล } \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{โมล } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

$$\frac{\text{g } \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{\text{Mw } \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mw } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$\frac{2.68}{221.32} = \frac{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}{301.04}$$

$$\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3.65$$

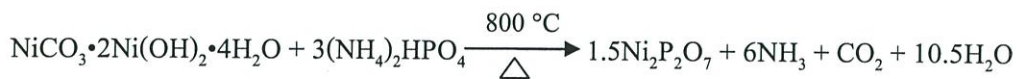
ดังนั้น การใช้  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  2.68 กรัม จะทำให้เกิด  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ทางทฤษฎี 3.65 กรัม

### การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$\begin{aligned} \text{จาก \%yield} &= \frac{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 (\text{การทดลอง})}{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 (\text{ทฤษฎี})} \times 100\% \\ &= \frac{3.31}{3.65} \times 100\% \\ &= 90.68\% \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าร้อยละผลผลิตของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เท่ากับ 90.68

### การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีของ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$



จากสมการ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1 โมล จะได้  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  1.5 โมล

และ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.67 โมล จะได้  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  1 โมล

ซึ่งเท่ากับ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  251.97 กรัม จะได้  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  291.32 กรัม

จากตารางที่ ก.1 ใช้  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  3.05 กรัม สามารถคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีได้ดังนี้

$$\begin{aligned} 0.67 \text{ โมล } \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= 1 \text{ โมล } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \frac{\text{g } \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{\text{Mw } \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times 0.67} &= \frac{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mw } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7} \\ \frac{3.05}{251.97} &= \frac{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7}{291.32} \\ \text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 &= 3.53 \end{aligned}$$

ดังนั้น การใช้  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  3.05 กรัมจะทำให้เกิด  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ทางทฤษฎี 3.53 กรัม

### การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$\begin{aligned} \text{จาก \%yield} &= \frac{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 (\text{การทดลอง})}{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 (\text{ทฤษฎี})} \times 100\% \\ &= \frac{3.28}{3.53} \times 100\% \\ &= 92.92\% \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าร้อยละผลผลิตของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เท่ากับ 92.92

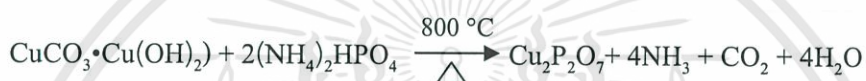
### การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีของ $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$

โดยการคำนวณของสาร  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  แบ่งเป็นการคำนวณของสาร x โมลของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และ  $1-x$  โมล ของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ใช้ 2 สมการดังนี้ ตามลำดับ



### ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีของ $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$

ก. การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  0.2 โมล



จากสมการ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  1 โมล จะได้  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  1 โมล

และ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  0.2 โมล จะได้  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  0.2 โมล

ซึ่งเท่ากับ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  44.26 กรัม จะได้  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  60.21 กรัม

จากตารางที่ ก.1 ใช้  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  0.54 กรัม สามารถคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีได้ดังนี้

$$\text{โมล } (\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2) = \text{โมล } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

$$\frac{\text{g } \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{\text{Mw } \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mw } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$\frac{0.54}{44.26} = \frac{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}{60.21}$$

$$\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.73$$

จะได้ การใช้  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  0.54 กรัม จะทำให้เกิด  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ทางทฤษฎี 0.73 กรัม

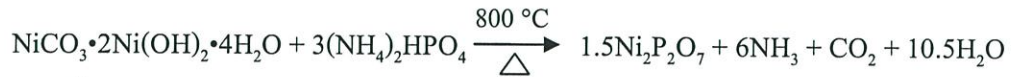
คำนวณ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เป็นโมลได้จาก

$$n = \frac{\text{g } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mw } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$= \frac{0.73}{301.04}$$

$$= 0.00242 \quad \text{โมล}$$

ข. การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  0.8 โมล



หารด้วย 1.5 ทั้งสมการจะได้



จากสมการ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1 โมล จะได้  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  1.5 โมล

และ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.536 โมล จะได้  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  0.8 โมล

ซึ่งเท่ากับ  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  201.57 กรัม จะได้  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  233.06 กรัม

จากตารางที่ ก.1 ใช้  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2.44 กรัม สามารถคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎีได้ดังนี้

$$\begin{aligned} 0.536 \text{ โมล } \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= 0.8 \text{ โมล } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \frac{\text{g } \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{\text{Mw } \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times 0.536} &= \frac{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mw } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.8} \\ \frac{2.44}{201.57} &= \frac{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7}{233.06} \\ \text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 &= 2.82 \end{aligned}$$

จะได้ การใช้  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2.44 กรัม จะทำให้เกิด  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ทางทฤษฎี 2.82 กรัม

ดังนั้น จะได้น้ำหนักทางทฤษฎีของ  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$  คือ  $0.73 + 2.82 = 3.55$  กรัม

$$\begin{aligned} \text{คำนวณ } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ เป็น โมล ได้จาก } n &= \frac{\text{g } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mw } \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7} \\ &= \frac{2.83}{291.32} \\ &= 0.00971 \quad \text{โมล} \end{aligned}$$

ซึ่งจะได้ สัดส่วนโดยโมลของ  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Cu : Ni) เป็น 0.00242 : 0.00971

หรือ 0.2 : 0.8

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตของ  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$

$$\begin{aligned} \text{จาก \%yield} &= \frac{\text{g Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7 \text{ (การทดลอง)}}{\text{g Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7 \text{ (ทฤษฎี)}} \times 100\% \\ &= \frac{3.36}{3.55} \times 100\% \\ &= 94.65\% \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าร้อยละผลผลิตของ  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$  เท่ากับ 94.65

หมายเหตุ : ผู้นำนักทางทฤษฎีและร้อยละผลผลิตของ  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ที่มีสัดส่วนโดยโมลระหว่างคอปเปอร์กับนิกเกิลสัดส่วนอื่นๆที่แสดงในตารางที่ ก.2 สามารถคำนวณได้โดยวิธีเดียวกันดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น

