

การเตรียมโลหะออกไซด์ (Cu, Zn, Al) และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr
PREPARATION METAL OXIDE (Cu, Zn, Al) AND HZSM-5 ZEOLITE DOPED Zr



รายงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของนารศึกษาคณะศึกษาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al)และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr

PREPARATION METAL OXIDE (Cu,Zn,Al) AND HZSM-5 ZEOLITE DOPED Zr



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al)และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr
PREPARATION METAL OXIDE (Cu,Zn,Al) AND HZSM-5 ZEOLITE DOPED Zr



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PREPARATION METAL OXIDE (Cu,Zn,Al) AND HZSM-5 ZEOLITE DOPED Zr



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2013**




เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al)และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr
Preparation Metal oxide (Cu,Zn,Al) and HZSM-5 Zeolite doped Zr

ชื่อนักศึกษา นางสาวฐิติยา โชติบวรสิทธิ์ รหัสนักศึกษา 53050212
นายณพล บวรชนเวช รหัสนักศึกษา 53050213
นางสาวณัฐทิษา ปากแคว รหัสนักศึกษา 53050217

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สามารถ คงทวีเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

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

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al)และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่เจือด้วย Zr			
นักศึกษา	นางสาวจิตติยา	โชติบวรสิทธิ์	รหัสนักศึกษา	53050212
	นายณพล	บวรชนเวช	รหัสนักศึกษา	53050213
	นางสาวฉัฐทิษา	ปากแคว	รหัสนักศึกษา	53050217
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต			
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม			
ปีการศึกษา	2013			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.สามารถ	คงทวีเลิศ		
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.มนตรี	ทองคำ		

บทคัดย่อ

ทำการเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al) โดยการตกตะกอนร่วมระหว่าง $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ และ $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ด้วย Na_2CO_3 ในอัตราส่วน Cu:Zn:Al เท่ากับ 6:3:1 แล้วเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารประกอบออกไซด์ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ หรือ CZA และทำการเตรียมซีโอไลต์HZSM-5 โดยเจือ Zr ในปริมาณ 0, 2, 4 และ 6 % โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการแบบวิธีเอบบ่มแบบพอดี้ แล้วเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์คั้งนี้ จากเทคนิค TGAพบการสลายตัวของ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 และ CuCO_3 ในช่วงอุณหภูมิ 153.488 ถึง 423.257 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์ผลึกและออสันฐานด้วยเทคนิค XRD พบว่า CZA ก่อนเผาพบสารประกอบออกไซด์ คือ CuO และ ZnO แต่CZAหลังเผาพบ CuO ส่วนซีโอไลต์HZSM-5 พบว่าฟีกของซีโอไลต์เลื่อนไปที่ตำแหน่ง 2-Theta เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Zr ที่เติมลงไป ซึ่งให้ผลการทดลองตรงกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของธาตุด้วยเทคนิค XRF พบว่า CZAก่อนและหลังเผามีปริมาณธาตุ Cu, Zn และAl ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในทำนองเดียวกันซีโอไลต์HZSM-5 พบปริมาณของ Zr เพิ่มมากขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค BET พบว่า CZA มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 87.92 ตารางเมตรต่อกรัม , ปริมาตรของรูพรุน 0.3144 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย 222.9 นาโนเมตร ส่วนในซีโอไลต์ HZSM-5 พบว่า เมื่อเติม Zr ในปริมาณ 4 % ส่งผลให้พื้นที่ผิวมีปริมาณมากที่สุด 509.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม, ปริมาตรรูพรุน 0.09117 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 24.09 นาโนเมตร

คำสำคัญ : CZA , ซีโอไลต์ HZSM-5

Special Project Title Preparation Metal oxide (Cu,Zn,Al) and HZSM-5 Zeolite doped Zr

Name Thitiya Chotbowornsit 53050212
 Napon Bavontanavej 53050213
 Natthicha Pakkwae 53050217

Degree Bachelor of Science

Program Industriail Chemistry

Academic Year 2014

Special Project Advisor Dr.Samart Kongtaweelert
 Asst.Prof.Dr.Montree Thongkam

ABSTRACT

Preparation Metal oxide (Cu,Zn,Al) by co-precipitation method of $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ and $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ With Na_2CO_3 ratio of Cu: Zn: Al was 6:3:1 and calcine at a temperature of 350 °C for 3 hours so oxides formation $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ or CZA and prepared zeolite HZSM-5 by doped Zr in ratios of 0, 2, 4 and 6 % (w/w) at incipient wetness impregnation method. Then , Calcine at temperature of 400 ° C for 5 hours and verify identity TGA technique for the decomposition of $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 and CuCO_3 temperature range 153.488 to 423.257 °C. Weight changes 7.963058% , crystal analysis and amorphous section with the XRD techniques found in CZA before calcine was CuO and ZnO, but CZA after calcine found CuO. In addition to the HZSM-5 zeolites , The peak of zeolite slider to the right to increase the amount of Zr is added to the experimental results match analysis of the chemical composition of technical elements with XRF that showed before and after calcine of CZA elements found Cu,Zn and Al didn't significant different. Similarly, HZSM-5 zeolites found the quantity of the Zr volume increasing by 2, 4 and 6 % respectively. In addition, an analysis of surface area and pore volume with BET, found surface area of CZA is 87.92 m²/g, the pores volume is 0.3144 cm³/g and the average pore diameter is 222.9 nm. In zeolites HZSM-5, filled with Zr 4 % , as a result, maximum surface area is 509.4 m²/g make the pores volume increases to 0.9117 cm³/g and the average pore diameter is 24.09 nm.

Keyword : CZA , Zeolite HZSM-5

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ และ อาจารย์ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการเป็นอย่างยิ่งที่กรุณาให้คำปรึกษา ช่วยเหลือ แนะนำ และสนับสนุนให้การทำงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี อีกทั้งยังช่วยฝึกฝนทักษะในการปฏิบัติงานให้เป็นอย่างระบบ และช่วยแนะนำการค้นคว้าข้อมูลต่างๆ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับการทำวิจัยให้มีประสิทธิภาพ

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ แนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือและการสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

นางสาวฐิติยา

นายณพล

นางสาวณัฐิษา

โชติบวรสิทธิ์

บวรธนเวช

ปากแคว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VIII
สารบัญรูป	X
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 วิธีดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไคเมทิลอีเทอร์(DME)	4
2.2 เมทานอล	5
2.2.1 สมบัติทางกายภาพ	5
2.2.2 สมบัติทางเคมี	6
2.3 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์	9
2.3.1 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์	9
2.3.2 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล	12
2.4 การนำไคเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์	13
2.4.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน	13
2.4.2 เชื้อเพลิงสำหรับขนส่ง	14
2.4.3 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า	14
2.4.4 เซลล์เชื้อเพลิง	15
2.5 ผลกระทบของไคเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม	15

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 ซีโอไลต์	16
2.6.1 ความเป็นมาของซีโอไลต์	16
2.6.2 โครงสร้างของซีโอไลต์	16
2.6.3 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์	17
2.6.4 สมบัติของซีโอไลต์	18
2.6.5 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์	18
2.6.6 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์	19
2.6.7 การใช้ซีโอไลต์สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger)	19
2.6.8 การดูดซับ (Molecular sieve)	19
2.6.9 การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite Catalyst)	20
2.6.10 ซีโอไลต์ZSM-5 (MFI: Mordenite Framework Inverted)	20
2.7 เซอร์โคเนียม (Zirconium)	21
2.8 การเร่งปฏิกิริยาเคมี	22
2.8.1 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา	22
2.8.2 เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา	23
2.8.3 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	24
2.8.4 สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน	25
2.8.5 การเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธุ์	25
2.8.5.1 องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	26
2.8.5.2 ว่างไว้	26
2.8.5.3 ตัวรองรับหรือตัวพา	27
2.8.5.4 ตัวโปรโมเตอร์	28
2.8.5.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	30
2.8.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
2.8.6.1 สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
2.9 เครื่องล้างอัลตราโซนิค(ULTRASONIC CLEANER)	32
2.10 การพิสูจน์เอกลักษณ์	35
2.10.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	35

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.10.2 X-ray Diffractometer (XRD)	36
2.10.3 X-ray fluorescence spectrometry (XRF)	36
2.10.4 Surface Area and Porosity Analyzer (BET)	38
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	38
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	43
3.1 อุปกรณ์การทดลอง	43
3.1.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	43
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้	44
3.3 วิธีการทดลอง	44
3.3.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	44
3.3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม	44
3.3.2 การคัดแปรด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี้	45
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)	45
3.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	45
3.4.2 X-ray Diffractometer (XRD)	45
3.4.3 X-ray fluorescence spectrometry (XRF)	45
3.4.4 Surface Area and Porosity Analyzer (BET)	45
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	46
4.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)	46
4.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD)	48
4.2.1 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของCuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (CZA) ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	48
4.2.2 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์HZSM5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%	50

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)	52
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer (BET)	53
บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ	56
5.1 สรุปผลการทดลอง	56
5.1.1 ผลจากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัย สมบัติทางความร้อน	56
5.1.2 ผลจากข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของCZA ก่อนและหลังเผา ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสและซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%	56
5.1.3 ผลการหาล่องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ใน CZA ก่อนและหลังเผา	57
5.1.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของCZA ก่อนและหลังเผา และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%	57
5.2 ข้อเสนอแนะ	58
เอกสารอ้างอิง	59
ภาคผนวก ก	63
ภาคผนวก ข	67

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดอื่น	5
2.2	สมบัติทางกายภาพของเมทานอล	6
2.3	ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่น	15
2.4	ตัวรองรับชนิดต่างๆตามพื้นที่ผิว	29
2.5	การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด-เบส	29
2.6	ผลของความถี่ต่างๆของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก	33
4.1	เปรียบเทียบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%	51
4.2	แสดงการเปรียบเทียบความเข้มของพีคมาตรฐาน Zr กับซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 30.166	52
4.3	แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์	52
4.4	แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%	53
4.5	แสดงผลพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์	53
4.6	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%	54
ข-1	ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ก่อนเผา	67
ข-2	ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al หลังเผา	67
ข-3	ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5	67
ข-4	ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 2 %	67
ข-5	ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 4 %	68
ข-6	ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 6 %	68
ข-7	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุนของCu/Zn/Al	68
ข-8	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5	68
ข-9	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 2%	69

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
ข-10	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 4%	69
ข-11	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 6%	69
ข-12	แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์ก่อนเผา	70
ข-13	แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์หลังเผา	70
ข-14	แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5	71
ข-15	แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 2%	71
ข-16	แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 4%	72
ข-17	แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 6%	72

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	11
2.2	รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาแปลงผันของเมทานอล	12
2.3	ขั้นตอนการการเกิดไดเมทิลอีเทอร์	13
2.4	โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์	17
2.5	หน่วยตุยภูมิของซีโอไลต์	17
2.6	ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-5	20
2.7	วงแหวนออกซิเจนใน โมเลกุลของซีโอไลต์	21
2.8	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง	30
2.9	เครื่องลำอัลตราโซนิก	32
2.10	หลักการการทำงานของX-ray ในการหาค่า d-spacing	36
2.11	แสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง	37
2.12	ภาพแสดงส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF	37
3.1	การคัดแปรสารละลายด้วยวิธีเอิบซุ่มแบบพอดิ	45
4.1	เทอร์โมแกรมเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ CZA โดยอาศัยสมบัติทางความร้อน	46
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนและหลังเผาของCZA	48
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4, 6%	50

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

จากวิกฤตสถานการณ์พลังงานในปัจจุบัน ปัญหาเรื่องปริมาณสำรองของเชื้อเพลิงถือเป็นเรื่องเร่งด่วนสำหรับทุกประเทศทั่วโลกซึ่งยังมีการใช้เชื้อเพลิงในปริมาณเพิ่มขึ้นทำให้เชื้อเพลิงอาจหมดไป ทำให้เราต้องมีเชื้อเพลิงทางเลือกเพื่อแก้ปัญหาวิกฤตพลังงาน มลภาวะและการเสื่อมถอยของนิเวศวิทยา หนึ่งในทางเลือกเหล่านั้นคือการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ ซึ่ง DME หรือ ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนที่น้ำมันดีเซลหรือแก๊สหุงต้มได้ มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ไม่มีสี เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55-60 การเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์ จึงดีกว่าดีเซล ไดเมทิลอีเทอร์ ทำให้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้และเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดสูงมาก เมื่อเกิดกระบวนการเผาไหม้ จะไม่เกิดเขม่า (soot) หรือฝุ่นละออง (particulate matters หรือ PM) และไม่มีควันดำ (black smoke) รวมถึงจะปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และ ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ในปริมาณที่ต่ำมากเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงปัจจุบัน [1]

โดยทั่วไปการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ถูกผลิตขึ้นด้วยกระบวนการ 2 ขั้นตอน เริ่มต้นโดยกระบวนการแปรรูปวัตถุดิบชนิดแก๊สสังเคราะห์หรือ syngas (synthesis gas) ไปเป็นเมทานอล จากนั้นนำเมทานอลผ่านเข้าสู่กระบวนการดีไฮเดรชัน (dehydration) จะได้เป็น DME นอกจากนี้จะผลิตมาจากแก๊สธรรมชาติแล้ว ยังสามารถผลิตได้จากถ่านหินและสารชีวมวล (Biomass) ได้อีกด้วย จากการศึกษางานวิจัย พบว่า ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นิยมเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-ZnO-Al_2O_3/HZSM-5$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบฟังก์ชัน (bi-function) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาหลักๆที่เปลี่ยนจากเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์คือซีโอไลต์ และ Al_2O_3 ซึ่งส่วนใหญ่จะทำการปรับปรุงซีโอไลต์ด้วยการเติมสารบางชนิดลงไปนซีโอไลต์ เพื่อให้ Cu มีความเสถียร เช่น Zr, Pd, NH_4F , Ga and colloidal silica จากการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอคมโพลีระหว่าง Zr-zeolite ที่อัตราส่วนของ $CuO-ZnO-Al_2O_3/Zr-zeolite$ เท่ากับ 7:3 โดยน้ำหนัก ทำให้ปฏิกิริยาอ่อนข้างเสถียร และได้ ไดเมทิลอีเทอร์ที่มีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังช่วยลดการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ อีกทั้งยังทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้เกิดปฏิกิริยาบริเวณที่เป็นกรดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลจึงเกิดได้อย่างสมบูรณ์ โดยภาพรวมแล้วต้องการปริมาณผลิตภัณฑ์ของ ไคเมทิลอีเทอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็น ไคเมทิลอีเทอร์ที่มีประสิทธิภาพและอายุการใช้งานที่ยาวนาน [2]

งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) และ ศึกษาการเจือซีโอไลต์ HZSM-5 ด้วย Zr โดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดี้ (Incipient wetness impregnation)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียม $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอน
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการคัดแปรซีโอไลต์ HZSM-5 ด้วย Zr โดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดี้
- 1.2.3 เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การศึกษาการเตรียม $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอนมีภาวะที่ต้องควบคุม ดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้ คือ คอปเปอร์ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ซิงค์ไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ อะลูมิเนียมไนเตรด ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- สารตกตะกอนที่ใช้ คือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)
- อัตราส่วน โดย โมลของ Cu: Zn: Al คือ 6: 3: 1

และภาวะที่ต้องควบคุมได้แก่

- อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส, ค่าความเป็นกรด เบส (pH) เท่ากับ 7
- อุณหภูมิในการเผา 350 องศาเซลเซียส

1.3.2 การศึกษาการคัดแปรซีโอไลต์ HZSM-5 ด้วย Zr โดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดี้ โดยมีตัวแปรที่ต้องการปรับเปลี่ยนดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้ คือ Zr โดยใช้ปริมาณ คือ 0, 2, 4 และ 6 % (w/w)

และภาวะที่ต้องควบคุมได้แก่

- อุณหภูมิห้อง, เวลาในการสั่น (Sonicator) 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- อุณหภูมิในการเผา 400 องศาเซลเซียส
- 1.3.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ได้ด้วยวิธีการต่างๆดังต่อไปนี้
 - ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยสมบัติทางความร้อน (TGA)
 - ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
 - ตรวจสอบปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการคายรังสีเอกซ์ (XRF)
 - ตรวจสอบพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค BET

1.4 วิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ทำการศึกษาและค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจือโลหะเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์
- 1.4.2 จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง วัสดุดิบ และสารเคมี
- 1.4.3 ศึกษาวิธีการใช้เครื่องมือในการทดลอง
- 1.4.4 ทำการทดลอง โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะ และเจือโลหะ เซอร์โคเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์HZSM-5 ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดี้
- 1.4.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ได้ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค TGA, XRD, XRF และ BET
- 1.4.6 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ทำการสรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /Zn /Al ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- 1.5.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ด้วย Zr โดยวิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดี้ได้
- 1.5.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
- 1.5.4 เพิ่มประสิทธิภาพของพัฒนาตัวเร่งของปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) [3]

พลังงานที่เริ่มมีการศึกษาวิจัยกันในปัจจุบัน คือ ไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีการนำเอาองค์ความรู้ทางการพัฒนาเชื้อเพลิง เพื่อคิดค้นพลังงานแบบใหม่ โดยเฉพาะเชื้อเพลิงที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สหุงต้ม หรือ LPG ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น สามารถเก็บรักษาและทำการควบคุมได้ภายใต้ภาวะเดียวกัน จึงทำให้มีความสะดวกในการขนส่งภายในประเทศ และยังสามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง และยังเป็นพลังงานทางเลือกสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล และน่าจะเป็นไปได้ในการกระจายและใช้ในพื้นที่ชนบท และปัจจุบันประเทศไทยสามารถนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลขนาดเล็กที่ใช้ในเกษตรกรรม โดยปราศจากควันท่อไอเสียอีกด้วย

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether, DME) มีสูตรโมเลกุลคือ C_2H_6O และสูตรโครงสร้างคือ CH_3OCH_3 ซึ่งเป็นแก๊สที่ไม่มีสี ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ แหล่งของไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ สารชีวมวล เป็นต้น โดยทั่วไปในปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นสารผลักดันอากาศในขวดสเปรย์แทนการใช้สารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons, CFCs) เนื่องจากสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์ นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถสลายตัวเองได้เองในบรรยากาศชั้นโทรโพสเฟียร์ และมีความเป็นพิษต่อมนุษย์น้อยมาก เมื่อเทียบกับสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน

ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีองค์ประกอบหลัก คือ แก๊สโพรเพน (Propane) และแก๊สบิวเทน (Butane) นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากมีเลขซีเทนที่สูง การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเธอร์และเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของ ไคเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [3]

คุณสมบัติ	DME	LPG	LNG	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตร โครงสร้างเคมี	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	-
จุดเดือด (°C)	-25.1	-42.1	-161.5	64.6	180-360
ความหนาแน่นของเหลว (g/cm ³ @20°C)	0.67	0.49	0.425	0.79	0.84-0.89
ความถ่วงจำเพาะ (เทียบกับอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไออิ่มตัว (atm @25°C)	6.1	9.3	246	-	-
Air ratio (kg/kg)	9.0	15.6	17.2	-	14.7
Explosion limit (%)	3.4-17	2.1-9.4	5-15	5.5-30	-
ค่าซีเทน	55-60	5	-	5	40-55
Net calorific value (kcal/Nm ³)	14,200	21,800	8,600	-	-
Low heating value (kcal/kg)	6,890	11,086	11,961	4,800	10,150

และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าซีเทน ของไคเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซล (มีค่าซีเทน ประมาณ 38-53) ซึ่งมีค่าซีเทนนี้เป็นตัวบ่งชี้ถึงคุณภาพในการจุดระเบิด ถ้าค่าซีเทนสูงแปลว่า การจุดระเบิดเร็ว หรือมีค่า ignition delay ต่ำนั่นเอง ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงไคเมทิลอีเทอร์แทนน้ำมันดีเซลได้อีกด้วย

2.2 เมทานอล [4]

2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลิเฟติกแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างอย่างง่ายที่สุดคือ มีสูตร โครงสร้างเป็น CH₃OH ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการรวมกันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนภายใต้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากแก๊สมีเทนที่มาจากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งนับเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวได้ในน้ำ และสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นอ่อนๆ มีฤทธิ์กัดกร่อน รวมถึงมีฤทธิ์ทำลายประสาท และเป็นอันตรายถึงชีวิตได้ ถ้ารับเข้าไปภายในร่างกาย เช่น การดื่มเครื่องดื่มที่มีเมทานอลผสมอยู่ อาจทำให้

เป็นอันตรายต่อชีวิต ซึ่งเมทานอลมีจุดเดือดที่ประมาณ 64.6 องศาเซลเซียส มีค่า Octane number สูง และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดในขณะที่เกิดการเผาไหม้ ดังนั้นจึงสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่จะเห็นว่าค่าซีเทนของเมทานอลมีค่าต่ำ คือ มีค่าประมาณ 5 ดังแสดงตารางที่ 2.2

โดยทั่วไปเมทานอลบริสุทธิ์มีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมากมาย โดยจะถูกใช้ไปทำเป็นสารประกอบที่มีสมบัติที่ดีขึ้น รวมทั้งในอุตสาหกรรมสีย้อม เรซิน ยา และน้ำหอม

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล [4]

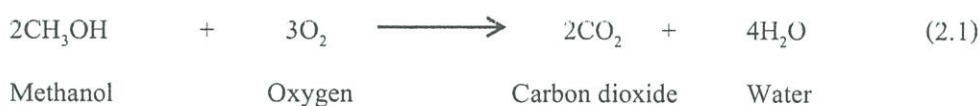
สมบัติ	เมทานอล
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH ₃ OH
น้ำหนักโมเลกุล (kg / kmol)	32.042
จุดเดือด(°C)	64.6
จุดหลอมเหลว (°C)	-97.7
Relative density	0.79
ความหนาแน่นของเหลว(kg / m ³ @ 20°C)	791
Heat of formation (MJ / kmol)	-201.3
Explosion limit (%)	5.5-30
Gibbs free energy (MJ / kmol)	-162.62
ค่าซีเทน	5

นอกจากนี้เมทานอลยังมีสมบัติเหนือวิกฤต(critical properties)คือ มีอุณหภูมิวิกฤตที่ 512.6 เคลวิน, ความดันวิกฤตที่ 81 บาร์ และปริมาตรวิกฤต 0.118 m³ / kmol

2.2.2 สมบัติทางเคมี

1. Combustion of Methanol

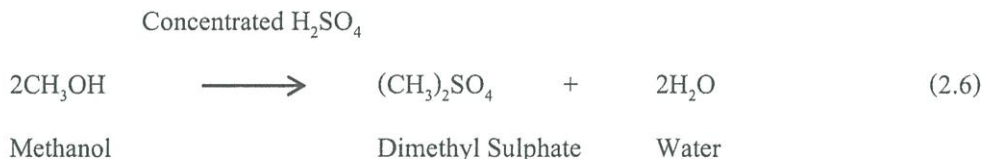
เมทานอลสามารถเกิดการเผาไหม้ได้ โดยเมื่อเกิดการเผาไหม้จะฟอร์มตัวอยู่ในรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แสดงได้ดังสมการ 2.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. Dehydration of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่าย โดยการแทนที่ด้วยกรดซัลฟริก (sulphuric acid) ในปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลซัลเฟต (dimethyl sulphate) แสดงได้ดังสมการที่ 2.6



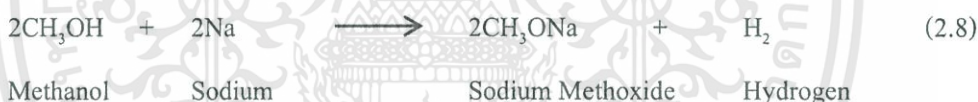
6. Esterification of Methanol

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์เกิดเป็นสารที่อยู่ในรูปของเอสเทอร์ ดังสมการ 2.7



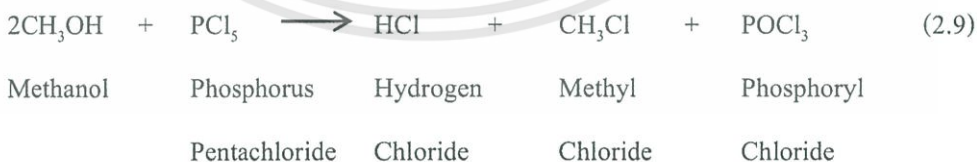
7. Substitution of Methanol with Sodium

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับโซเดียมที่อุณหภูมิห้องได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในสมการ 2.8 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานี้คล้ายกับการเกิดปฏิกิริยาของโซเดียมกับเมทานอล



8. Substitution of Methanol with Phosphorus Penta Chloride

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง เกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ เมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน) และฟอสฟอรัสคลอไรด์ ดังสมการ 2.9



9. Substitution of Methanol with Hydrogen Chloride

เมทานอลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ เกิดเป็นเมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน) และน้ำ โดยใช้ Dehydrating agent (เช่น ซิงค์คลอไรด์) ดังสมการ 2.10



2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [3]

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น เชื้อเพลิงแก๊สเทอร์ไบน์ สำหรับผลิตพลังงานสะอาด, เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง โดยใช้แทนน้ำมันดีเซล เนื่องจากมี NO_x ต่ำ, เชื้อเพลิงสำหรับครัวเรือน โดยใช้แทน LPG และใช้แทนแก๊สโซลีนเนื่องจากมีค่าเลขออกเทนสูงซึ่งมีค่านี้เป็นตัวบ่งบอกความสามารถในการต้านทานการน็อกของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปผลิตเป็นสารเคมีอื่นได้อีก โดยการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel Processing ซึ่งกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น อาจจะเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้น ของเหลวและแก๊ส โดยจุดประสงค์หลักคือ นำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงและใช้ในพลังงานต่างๆ

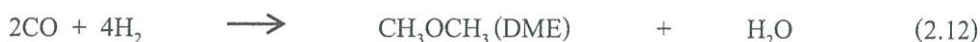
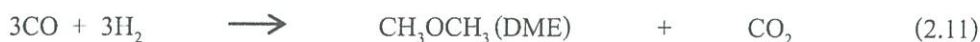
โดยกระบวนการ Fuel Processing แบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ คือ

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

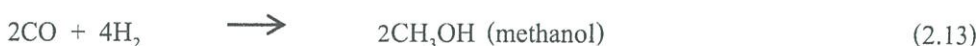
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) เช่น มีเทน เมทานอล เป็นต้น โดยกระบวนการที่สำคัญ คือ Steam Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากของแข็ง เช่น ถ่านหิน และสารชีวมวล โดยผ่านกระบวนการ Gasification กระบวนการทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งหมายถึง แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

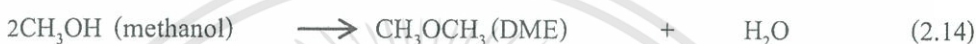
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ (H_2 , CO)



ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล



ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล



Shift reaction หรือ water – gas shift reaction



สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.11 และ 2.12 แสดงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.11 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สไฮโดรเจน และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วนเท่ากับ 1 ส่วนสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.12 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สไฮโดรเจน และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 ซึ่งในทางปฏิบัติจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือ สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.13, 2.14 และ 2.15 เกิดขึ้นด้วย โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.3 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้เมทานอล / โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ โมเลกุล ซึ่งน้ำที่เกิดจากสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.14 จะถูกเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน แสดงในสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.15 โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในสมการการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งมีความสำคัญทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ ถ้าสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.15 เกิดเข้าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.13) และปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.14) สามารถรวมกันเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากการแก๊สสังเคราะห์ได้ (สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.12) ในการ

สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถผลิตได้จากสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 2.11 และ 2.12 โดยขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าไป

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง จึงมีความสำคัญในการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล เนื่องจากความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า โดยทั่วไปในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นพวกแก๊ส-ของแข็ง (Gas-solid reaction) และเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed) แต่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนั้นจะเป็นการยากที่จะดึงความร้อนที่มากเกินออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และยังเกิดตำแหน่งความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย จึงเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry Reactor) มากกว่า ดังแสดงรูปที่ 2.1



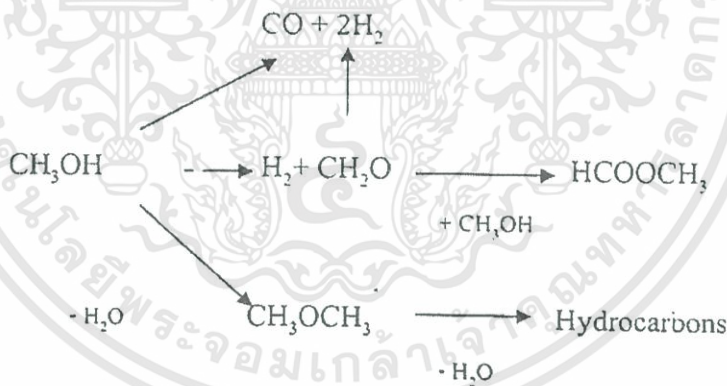
รูปที่ 2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอยสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [5]

จากรูปจะเห็นว่าโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นแบบง่าย ๆ โดยแก๊สจะเข้าทำปฏิกิริยาในรูปแบบของฟอง ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่อทำในชั้นแขวนลอย โดยที่สารแขวนลอยจะประกอบไปด้วยตัวทำละลายที่มี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาดเล็ก (fine catalyst particle) ผสมอยู่ โดยตัวทำละลายที่ใช้จะมีค่าความจุความร้อนและค่าการนำความร้อนที่สูง ทำให้ความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาถูกดูดกลืน (absorb) โดยตัวทำละลายอย่างรวดเร็วทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอ และค่อนข้างคงที่ ดังนั้นจึงเป็นการง่ายที่จะควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าข้อจำกัดในเรื่องรูปร่างและความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย ยังน้อยกว่าที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

เมทานอลถูกใช้และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบหลายระบบ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ และเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งข้อเสียอย่างหนึ่งของการใช้เมทานอล คือ มีสมบัติในการจุดติดที่ไม่ดีในระบบเครื่องยนต์ที่มีการจุดด้วยการอัดจึงได้มีการพัฒนาเพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้ โดยการเติมสารตัวเติมเพื่อช่วยให้เกิดการจุดติดที่ดีขึ้น เช่น MTBE (Methyl tert-butyl ether) แต่มีปัญหานี้เนื่องจากเกิดโค้ก บริเวณสายจุดระเบิด ซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้ จึงมีการนำเมทานอลมาเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีความสามารถในการจุดที่ดีกว่า และสามารถนำมาผลิตในอุตสาหกรรมใหญ่ๆ ได้ โดยเมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพวกของแข็งที่เป็นกรด ได้แก่ ซีโอไลต์ ชนิดต่างๆ ซิลิกา-อะลูมินา เป็นต้น

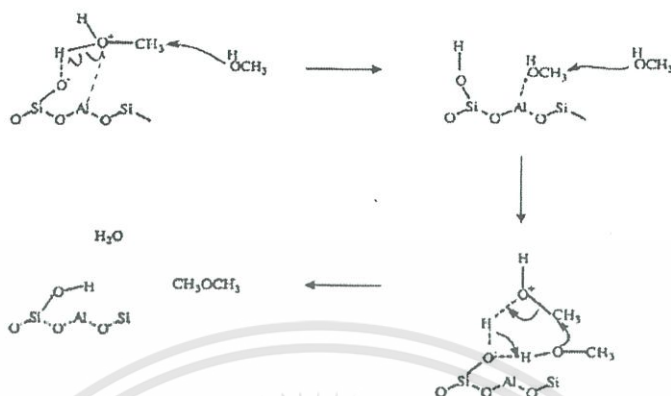
เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาจึงเกิดผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์มเมต คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไดเมทิลอีเทอร์ โดยจะเกิดปฏิกิริยาแปลงผันของเมทานอล ดังแสดงรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาแปลงผันของเมทานอล [5]

ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงรูปที่ 2.3 โดยเริ่มจากการเกิดโปรโตเนชันของหมู่ไฮดรอกซิล (Protonation of hydroxyl group) จากนั้นจะเกิดโคออดิเนชันในส่วนของตำแหน่งลิวอิส (Coordination with lewis site) และเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเพื่อให้เกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (Cyclic transition stste) โดยในระหว่างปฏิกิริยาจะเกิดกลุ่มของเมทอกซิลเป็นสารมัธยันตร์ด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็น ไดเมทิลอีเทอร์นั้น มักเป็นพวกตัวเร่ง

ปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรด ซึ่งได้แก่ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 และซิลิกาที่เป็นอสัณฐาน เป็นต้น



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการการเกิด ไดเมทิลอีเทอร์ [3]

2.4 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [4]

2.4.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

ในปัจจุบันประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีอยู่มาก ซึ่งมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มในครัวเรือน ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้แล้ว เนื่องจากการที่ไดเมทิลอีเทอร์ มีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาก เช่น จุดเดือด, ความหนาแน่น และความหนืด เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงทำให้มีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวในลักษณะการทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายเนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่สูงกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ $-24.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด คือ $-42.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่าย และด้วยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกัน จึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากสามารถใช้ในโรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ในปัจจุบัน โดยเลขค่าซีเทนของโดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนประมาณ 40-55 ถ้าหากใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล และโดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ จึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้น ในขณะที่เผาไหม้ นอกจากนี้ยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในโดเมทิลอีเทอร์อีกด้วย จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้ ดังนั้นการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงจึงไม่ทำให้เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์ และลดปริมาณการเกิดไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มาก และในประเทศญี่ปุ่นมีการทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องบินที่ใช้ใช้น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE พบว่า ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมาเนื่องจากโครงสร้างของโดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน, การเดินเครื่องไม่มีเสียงรบกวน, ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์, ลดเวลาในการเผาไหม้ และเครื่องยนต์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

2.4.3 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อน เกิดปัญหาในการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน จึงมีการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าแทน เนื่องจากลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ แต่ใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ในประเทศญี่ปุ่นจึงมีการนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว นอกจากนี้สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตไฟฟ้าได้มากกว่าแล้วการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีปริมาณที่ต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงอีกด้วย

ในปัจจุบันมีโรงผลิตโดเมทิลอีเทอร์ เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการค้า โดยใช้กระบวนการขจัดน้ำของเมทานอลหลายแห่ง ตัวอย่างเช่น Mitsubishi chemical (MCC) Mitsubishi gas chemical (MGC) Toyo Engineering (TEC) เป็นต้น

2.4.4 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นพลังงานทดแทนที่มีหลักการ คือ ใช้ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยไม่ต้องมีการสันดาปของเชื้อเพลิง ทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้ ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์จะใช้มีเทน เมทานอล เอทานอลและน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับโคเมทิลีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณมาก แม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ

2.5 ผลกระทบของโคเมทิลีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม [5]

โคเมทิลีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่เป็นสารที่ปลอดภัย ไม่เป็นพิษ และก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งยังมีค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global Warming) ที่น้อยกว่าสารชนิดอื่นๆ ดังแสดงตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของโคเมทิลีเทอร์และสารชนิดอื่น [14]

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

จากตารางที่ 2.3 พบว่า โคเมทิลีเทอร์มีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่นๆ โดยในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 ในเวลา 30 ปีเท่ากับ 0.3 และลดลงเหลือเพียง 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่า โคเมทิลีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไดไนโตรเจนออกไซด์ ซึ่งช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนของไดไนโตรเจนออกไซด์เท่ากับ 170 ส่วนโคเมทิลีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็ว ทำให้ไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ เช่น ปรากฏการณ์เรือนกระจก และการทำลายชั้นโอโซน เป็นต้น

2.6 ซีโอไลต์ [6-7]

2.6.1 ความเป็นมาของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ เป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต ซีโอไลต์หมายถึงหินที่เคี้ยวได้ เป็นชื่อที่ตั้งขึ้นโดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดน หลังจากพบว่าถ้าได้รับความร้อนจะเกิดฟองอากาศพุ่งขึ้นมาคล้ายกับว่าแร่เคี้ยวได้ในปีค.ศ. 1845เวย์ (Way) ได้ศึกษาพบว่ามีดินบางชนิดสามารถดูดซับแอมโมเนียมได้ซึ่งเบรค (Brack) ได้อธิบายว่าเป็นเพราะมีองค์ประกอบของซิลิเกตที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างดิน จึงทำให้สามารถดูดซับเกลือแอมโมเนียมได้ นับได้ว่าเป็นการทดลองครั้งแรกในการทดสอบสมบัติของการแลกเปลี่ยนไอออน

ต่อมาในปีค.ศ. 1925 ไวน์เกล และสไตน์โฮฟ (Weigal and Steinhoff) ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับสมบัติในการเลือกจับ โมเลกุลของสารอินทรีย์ของซีโอไลต์ ชนิดซาบาไซต์ (Chabazite) ในช่วงสองทศวรรษหลังต่อมา ค.ศ. 1940-1960 บาร์เรอร์ (Barrer) ได้ทำการศึกษาชนิดของซีโอไลต์และศึกษาสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งเบรค ก็ได้ยืนยันผลการสังเคราะห์อะแนลซิม (Analcime) ของบาร์เรอร์ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction) ในช่วงแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำได้ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่ต่ำลงมา

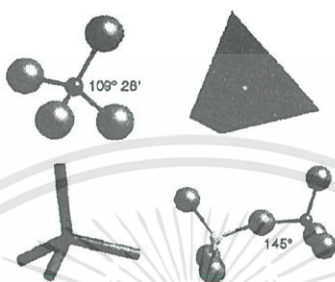
ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เป็นต้นมาพบว่าซีโอไลต์ในรูปที่ปรากฏในธรรมชาติและในรูปใหม่มากมาย สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการเลือกจับหรือดูดซับ โมเลกุลของสารบางชนิด โดยเฉพาะที่สังเคราะห์ขึ้นมายังมีสมบัติในการเลือกเฉพาะ (Selectivity) สูง

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นผลึกมีรูพรุนแบบสามมิติ ประกอบด้วยรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต (SiO_4) และอะลูมินेट (AlO_4) เกิดการจัดเรียงตัว โดยการเชื่อมต่อผ่านอะตอมออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้ในสภาวะที่ก่อให้เกิดการตกผลึกซึ่งมีน้ำ ความร้อน และความดัน เรียกว่า การตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal crystallization) เป็นการเกิดผลึกที่ประกอบด้วยซิลิกา อะลูมินา สารกำหนดโครงสร้าง (Template) และน้ำ ซึ่งซิลิกาที่ต่างชนิดกันก็จะส่งผลให้ได้ซีโอไลต์แตกต่างกัน แม้จะเกิดจากสารที่มีส่วนผสมเดียวกัน

2.6.2 โครงสร้างของซีโอไลต์ [3]

การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์จะเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building block หรือ Primary building unit) ซึ่งจะมีรูปร่างเป็นเตตราฮีดรัล (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอนหรืออะลูมิเนียม 1 อะตอม ดังแสดงรูปที่ 2.4 โครงสร้างปฐม

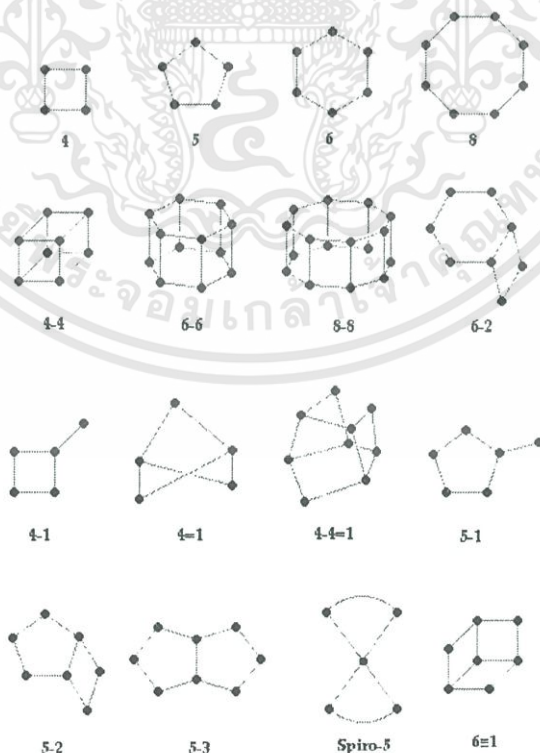
ภูมิประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนอะลูมิเนียม และออกซิเจน ที่เชื่อมต่อกันเป็นเครือข่ายสามมิติ เกิดการจัดเรียงตัวเป็น โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building unit) รูปแบบต่างๆ ดังแสดงรูปที่ 2.5 และ โครงสร้างทุติยภูมิสามารถจัดเรียงตัวเชื่อมต่อกันเป็น โครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ขึ้น มีเหลี่ยม มีมุม มีมิติคล้ายลูกเต๋ากว้าง ที่เรียกว่า พอลิฮีดรา (Polyhedra) จากนั้นก็จะมีการจัดเรียงตัวจนเป็น โครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ ที่เรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์ [15]

2.6.3 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมต่อกันของอะลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นจะมี 2 ลักษณะ คือแบบ Cages และแบบ Channels โดยลักษณะแบบ Cages มักจะเกิดกับพวกที่มีอะลูมิเนียมมาก ส่วนแบบ Channels มักเกิดกับ ซีโอไลต์ที่มีซิลิกา



รูปที่ 2.5 หน่วยทุติยภูมิของซีโอไลต์ [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.4 สมบัติของซีโอไลต์

1. มีโครงสร้างเป็นผลึกและมีรูพรุนอยู่ภายใน ทำให้มีพื้นผิวในการทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลของสารมาก นอกจากนั้น โครงขนาดเล็กยังทำหน้าที่คล้ายหม้อปฏิกรณ์ระดับ โมเลกุล ซึ่งทำให้เกิดแรงกระทำที่รุนแรงกับ โมเลกุลของสาร

2. มีสมบัติในการเลือกสารเข้าออกเพื่อทำปฏิกิริยาทางเคมี ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนขนาดหนึ่งจะสามารถเลือกทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลของสารที่มีขนาดเหมาะสมเท่านั้น โมเลกุลที่มีขนาดไม่เหมาะสมจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลง ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ การเลือก โมเลกุลดังกล่าวสามารถเลือกได้ทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ และ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ดังนี้

-เลือกสารตั้งต้นที่จะทำปฏิกิริยา เช่นปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking)

ของ n-alkane

-เลือกสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยา Xylene-Disproportionation

-เลือกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

3. ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้เร็วขึ้น เพราะซีโอไลต์ช่วยให้ปฏิกิริยาคำเนินไป ในทิศทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น

4. สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น

-ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด(Acid Zeolite)

-ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นเบส(Base Zeolite)

-ซีโอไลต์ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันอยู่ภายใน

-อื่นๆ

5.ทนต่อความร้อน และการเปลี่ยนแปลงความดัน เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะเป็น โครงข่ายสามมิติและมีโครงสร้างรูพรุนที่หนาแน่น ทำให้สามารถทนต่อความร้อน โดยเฉพาะซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูง จะมีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำ

2.6.5 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ แบ่งได้เป็น

1. รูพรุนขนาดเล็ก (Microporous) มีขนาดของรูพรุนน้อยกว่า 5 อังสตรอม ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 8 อะตอม เช่น ซีโอไลต์เอ (Zeolite A)

2. รูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) มีรูพรุนขนาด 5-6 อังสตรอม ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 10 อะตอม เช่น ซีโอไลต์ ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. รูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous) มีรูพรุนขนาด 7-8 อังสตรอม ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 12 อะตอม เช่น ซีโอไลต์ฟูจาไซต์ (Zeolite Faujasite)

2.6.6 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถนำมาประยุกต์เพื่อใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น

1. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger)
2. การดูดซับ (Molecular sieve)
3. การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite Catalyst)

2.6.7 การใช้ซีโอไลต์สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger)

ไอออนบวกภายในซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นได้จึงสามารถนำมาใช้ในขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายชนิด เช่น ในอุตสาหกรรมการซักฟอก ไอออนบวกในซีโอไลต์จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกของแคลเซียม(Ca^{+2})และแมกนีเซียม(Mg^{+2}) ที่ผสมอยู่ในผงซักฟอกได้ ไอออนของแคลเซียมหรือแมกนีเซียมเข้าไปอยู่ในโพรงของซีโอไลต์จะเป็นการลดแรงดึงผิวของน้ำ นอกจากนี้ยังใช้ในการบำบัดน้ำเสียหรือสามารถใช้ในการกำจัดโลหะต่างๆ น้ำมัน แอมโมเนียมไอออน เป็นต้น

2.6.8 การดูดซับ (Molecular sieve)

เมื่อทำการไล่น้ำออกจากโพรงของซีโอไลต์จะทำให้เกิดช่องว่างในโพรงของซีโอไลต์มากขึ้นซึ่งโพรงนี้จะมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลได้มากยิ่งขึ้น จึงทำให้โมเลกุลต่างๆ สามารถเข้าสู่ภายในโพรงได้แต่ขนาดของโมเลกุลที่เข้าสู่โพรงจะถูกกำหนดโดยหน้าตาของโพรง จากสมบัตินี้จึงนำ ซีโอไลต์มาใช้สำหรับเป็น

-Drying agent เช่น ในการผลิตตู้เย็นจะใช้ซีโอไลต์ในการทำให้สารทำความเย็นประเภท ฮาโลคาร์บอน(Halocarbon) แห้ง หรือ ใช้ในการกำจัดน้ำออกจากไฮโดรเจนและออกซิเจน

-Gas purification โดยทำการไล่น้ำออกจากก๊าซ ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ออกจาก LPG และใช้ในการบำบัดอากาศให้บริสุทธิ์โดยซีโอไลต์จะเข้าไปจับกับไอปรอท ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์

-Liquid-phase separation เป็นการแยกของผสมที่เป็นของเหลวโดยใช้ซีโอไลต์ที่มีขนาดของโพรงต่างๆ กัน โดยนำซีโอไลต์มาเรียงเป็นชั้นๆตามขนาดของรูพรุนใน Fixed bed เพื่อแยกของเหลวที่มีขนาดโมเลกุลต่างกันที่ผสมกันอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.9 การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite Catalysts)

Acid site เกิดขึ้นในซีโอไลต์ที่มีปริมาณของซิลิกาอยู่มากๆ หรือมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูงๆ

Base site เกิดขึ้นในซีโอไลต์ที่มีปริมาณของอะลูมินามากๆ หรือมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำๆ

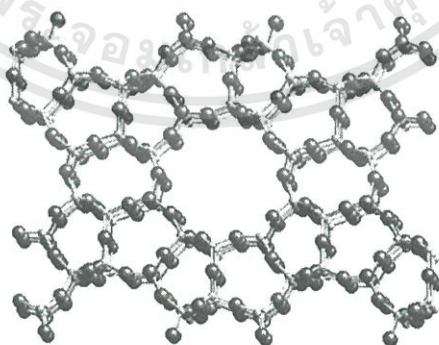
Transition metal site เป็นซีโอไลต์ที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งจะมีการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น การใช้ในปฏิกิริยา Hydrocracking จะใช้ซีโอไลต์ X หรือ Y ที่มี Co, Mo, W และ Ni เป็น Active site

สำหรับการใช้งานโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีมากมาย เช่น

- ปฏิกิริยา Hydrocracking
- Benzene alkylation
- Xylene isomerization

2.6.10 ซีโอไลต์ ZSM-5 (MFI: Mordenite Framework Inverted)

ซีโอไลต์ ZSM-5 เกิดจากหน่วยทศนิยมแบบ 5-1 สองหน่วยมาเชื่อมต่อกัน เกิดเป็นวงแหวนที่มีออกซิเจน 5 อะตอม ดังแสดงรูปที่ 2.6 เป็นโครงสร้างที่เรียกว่า เพนทาสิล (Pentasil) ต่อกันเป็นชั้น ชั้นของวงแหวนนี้จะเชื่อมต่อกับวงแหวนอื่นที่อยู่ด้านข้างทั้งสองข้าง เกิดเป็นวงแหวนที่มีอะตอมออกซิเจน 10 อะตอมซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพราะทำให้เกิดโครงสร้างขนาดใหญ่ ทำให้โมเลกุลขนาดใหญ่ผ่านไปได้ และ ขนาดความกว้างของหน้าต่าง 5.5 อังสตรอม ดังนั้นซีโอไลต์ ZSM-5 จึงเลือกทำปฏิกิริยากับสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า 5.5 อังสตรอม



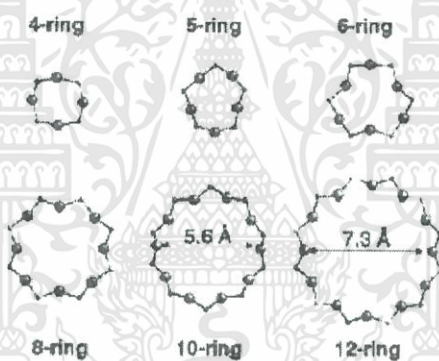
รูปที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-5 [21]

ตัวอย่างเช่น แร่ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นแร่ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็น $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{19}]$ จากสูตรโมเลกุลนี้หมายความว่า ใน 1 โพรง (Unit Cell) ของโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประกอบด้วย อะลูมินาเตตระไฮดรอกไซด์ ($[AlO_4]^-$) 3 โมเลกุล ซิลิกาเตตระไฮดรอกไซด์ ($[SiO_4]$) 93 โมเลกุล และทั้ง 3 ไอออนของโซเดียมที่ถูกเติมเข้าไปเพื่อให้สมดุลกับประจุลบในโครงสร้างและมีโมเลกุลของน้ำ 16 โมเลกุลในโพรง

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของปากโพรง (Aperture) เป็นตัวจำกัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่จะเข้าไปในโพรงที่เกิดขึ้นจากวงแหวนออกซิเจนที่เชื่อมต่อเข้าด้วยกัน ทรงสี่หน้าที่เชื่อมต่อกันเป็นวงแหวน โดยวงแหวนที่มีทรงสี่หน้า n หน่วยจะมีออกซิเจนในวงแหวน n อะตอม เรียกว่า n -Ring วงแหวน ซีโอไลต์ส่วนใหญ่ประกอบด้วยเตตระไฮดรอล 4, 5, 6, 8, 10 หรือ 12 หน่วย ขนาดของวงแหวนออกซิเจนที่มักพบในซีโอไลต์แสดงดังรูป 2.7 โมเลกุลที่มีรูปร่างพอเหมาะเข้าปากโพรงและขนาดของปากโพรงจะสามารถผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ต้องมีรูปร่างและขนาดจำเพาะกับปากโพรงจึงจะออกจากปากโพรงได้ ทำให้ซีโอไลต์มีความเลือกจำเพาะต่อรูปร่างและขนาด (Shape and Size Selectivity)



รูปที่ 2.7 วงแหวนออกซิเจนในโมเลกุลของซีโอไลต์ [15]

2.7 เซอร์โคเนียม (Zirconium) [7]

เซอร์โคเนียมเป็นเหล็กออกไซด์ที่มีผลึกสีขาว มีสูตรโมเลกุลคือ ZrO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่อุณหภูมิห้อง สามารถเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) หรือ ลูกบาศก์ (Cubic) ได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างในระหว่างการใช้งานจะทำให้ปริมาณของเซอร์โคเนียมเปลี่ยนแปลงและความแข็งแรงของโครงสร้างลดลงได้ ดังนั้นในบางครั้งจึงมีการเติมออกไซด์บางชนิด เช่น MgO , Y_2O_3 และ CaO ลงในเซอร์โคเนียมเพื่อรักษาโครงสร้างแบบเตตระโกนอล หรือแบบลูกบาศก์ของเซอร์โคเนียมเอาไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซอร์โคเนียมที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับจะมีพื้นที่ผิวประมาณ $0.03-280 \text{ m}^2/\text{g}$ โดยที่ตัวรองรับเซอร์โคเนียมนี้จะมีสภาพเป็นทั้งกรดและเบส มีความคงทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง และมีอันตรกิริยาต่อโลหะที่แข็งแรง

ประโยชน์การใช้งาน ได้แก่

- เซอร์โคเนียมใช้ประโยชน์ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับนิวตรอนและทำโลหะผสมที่ทนต่อการกัดกร่อน
- เซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์คลอไรด์ใช้เป็นยาระงับกลิ่นกาย
- เพทาย หรือ เซอร์โคเนียมซิลิเกต ใช้เป็นเครื่องประดับ

2.8 การเร่งปฏิกิริยาเคมี [3]

การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) หมายถึงการทำให้อัตราเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิม ในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว

2.8.1 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา

ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของการเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการสังเคราะห์อะครีโลไนไตรีนจาก HCN และ C_2H_2

2. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสต่างกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาสังเคราะห์ 1,2- ไดคลอโรอีเทนจาก Cl_2 และ C_2H_2

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ 2 ประเภท คือ

1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ทั้งที่เป็นแก๊สและของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็น

โมเลกุลที่มีตำแหน่งในการเร่งปฏิกิริยาชัดเจน จึงง่ายต่อการศึกษา แต่มักจะสลายตัวหรือเสถียรภาพในสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์

2. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะเป็นแก๊สหรือของเหลว ทำให้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่าย สามารถใช้ได้ที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่า และสามารถนำกลับมาใช้ได้ง่ายกว่า ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาที่พบในอุตสาหกรรมการผลิตปุ๋ย เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ และผลิตภัณฑ์ยา

2.8.2 เทอมที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

1. ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency) ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยตรงจากค่าความถี่ผันเวียน (Turnover frequency) ซึ่งแสดงโดยค่าคงที่การปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งกัมมันต์ หรือ เลขผันเวียน (Turnover number) ซึ่งหมายถึงจำนวนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา

2. วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle) วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันต์ (Intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาครบรอบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา และสามารถหากอัตรารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา ในการหากลไกปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์หาจากสมมูลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ส่วนการหากลไกปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์หาจากไอโซเทอร์มของการดูดซับบนโลหะ

3. การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (Energetics) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้โดยเปลี่ยนแปลงวิถีของปฏิกิริยา โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ต่ำกว่าเดิมแต่ไม่ต่ำกว่าค่าของสารผลิตภัณฑ์ถ้ามีค่าต่ำกว่าแสดงว่าเกิดพอยชันนิง จะทำให้วัฏจักรของปฏิกิริยาถูกทำลาย และเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

4. กัมมันตภาพ (Activity) คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมมูล เป็นการวัดเชิงปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มากเพียงใดในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ การหาร้อยละของกัมมันตภาพแบบที่ง่ายที่สุดหาได้ ดังสมการนี้

$$\% \text{Activity} = \frac{(\text{Input reactant} - \text{Output reactant})}{\text{Input reactant}} \times 100$$

5. สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) คือ ความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reactions) น้อยที่สุด การหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาหาจากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction) หารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด (All reactions)

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{(\text{Desired reaction})}{\text{All reactions}} \times 100$$

6. อายุการใช้งาน (Lifetime) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคำนึงถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก คือ เปลี่ยนเป็นสารกัมมันต์ (Inactive) หรือเสื่อมสภาพ (Deactivated)

7. การทำให้คืนสภาพ (Regeneration) การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วหลังจากการใช้งานมาทำให้อยู่ในสภาพที่ว่องไวและการใช้งานได้ดังเดิม

8. ตัวยับยั้ง (Inhibitor) คือ สารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดช้าลง และทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เรียกว่า เกิดพิษชั้น (Poison)

2.8.3 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ [4]

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ การเร่งปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจจะมีสถานะของเหลวหรือแก๊สก็ได้ โดยทั่วไปรายละเอียดเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาเอกพันธ์จะมีมากกว่าปฏิกิริยาวិวิพันธ์เนื่องจากสามารถศึกษาได้ง่าย การวิเคราะห์สาร ในขั้นตอนต่างๆ ในรูปสารละลายทำได้สะดวกกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีซึ่งง่ายกว่าการวิเคราะห์สารที่จับอยู่บนผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ และหากกฏอัตราของปฏิกิริยาทำได้ง่ายเช่นกัน

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง และไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่คายความร้อนที่สามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิกิริยาวิวิพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสีย คือการแยกสารผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

2.8.4 สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (Complex) หรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compound) ของโลหะแทรนซิชัน ซึ่งประกอบด้วยโลหะอะตอมกลางล้อมรอบด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีตัวให้อิเล็กตรอนเรียกว่า ลิแกนด์ (Ligand) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะและลิแกนด์เป็นพันธะวาเลนซ์แบบโคออร์ดิเนต (Coordinate covalent bond) หมายถึง พันธะซึ่งมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอมโลหะและอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนในลิแกนด์ แต่อิเล็กตรอนที่ใช้เกิดพันธะมาจากลิแกนด์เท่านั้น โลหะอาจมีเลขออกซิเดชันเป็นบวก ศูนย์หรือลบ ขึ้นกับธรรมชาติของลิแกนด์ ซึ่งอาจเป็นไอออนของสารหมู่เฮไลด์ เช่น คลอไรด์ (Cl⁻) หรือโมเลกุลเล็กๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) หรือ เอธิลีน (C₂H₄) ถ้าลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นสารอินทรีย์ สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจึงถือว่าเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์

โลหะแทรนซิชันมีแนวโน้มในการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ง่าย เนื่องจากไอออนบวกของโลหะแทรนซิชันมีออร์บิทัล d ที่ว่างอยู่ จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ได้ ไอออนบวกมีขนาดเล็กจึงมีแรงดึงดูดกับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ได้ดี โลหะแทรนซิชันส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชันหลายค่า ซึ่งทำให้เกิดสารประกอบได้หลายรูปแบบ

โลหะแทรนซิชันสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ โดยโลหะอะตอมกลางและรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่มาล้อมรอบ โดยพันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโควาเลนซ์แบบโคออร์ดิเนตจำนวนอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนที่ให้อิเล็กตรอนแก่โลหะกลางเรียกว่าเลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination number) ลำดับความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของลิแกนด์โดยทั่วไปเป็นดังนี้ $R^- > Ar^- > H^- > RCO^- > X^-$ โดย X คือ ธาตุแฮโลเจน หรือ ไอออน CN⁻

2.8.5 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) ซึ่งโดยทั่วไปจะมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูงสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักจะผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในสภาวะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์อาจทำได้โดยกลั่น สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สนั้นสารตั้งต้นจะผ่านเข้าไปทางปลายข้างหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่บนเบด (bed) เกิดการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้า ซึ่งอาจเป็นการจับตัวกันของสารตั้งต้นบนผิวหน้าหรือมีการเปลี่ยนโครงสร้าง แล้วสารผลิตภัณฑ์จะหลุดออกจากผิวหน้าผ่านออกมาจากปลายอีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์

2.8.5.1 องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไว เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active Component) ตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โพรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) ตัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (High porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

1. การถ่ายโอนมวลสารจากการไหลภายนอกไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass transfer through external layer)
2. การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion into pores)
3. การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
5. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of products)
6. ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of products out of pores)
7. การถ่ายโอนมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass transfer back to bulk fluid)

2.8.5.2 ว่องไว

สารว่องไวยังสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่าง คือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลตทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัวบนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที ซึ่งลำดับแอกติวิตีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

2. โลหะออกไซด์ แบ่งได้เป็น กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) อีกกลุ่มหนึ่ง คือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับกลุ่มโลหะอย่างแข็งแรง และจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน อนุมุมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ตัวเร่งชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไป เชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมออกซิเจน เช่น ซิลิกา-อะลูมินา, ซีโอไลต์

4. โลหะและกรด ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ได้แก่ แพลตทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรด ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส

2.8.5.3 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับสารกัมมันต์ และ อาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะมีสารกัมมันต์จับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา หรือ อะลูมินา ซีโอไลต์ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดี ถ้าผลึกมีพื้นที่ผิวสูง การกระจายตัวของผลึกบนผิวหน้าจะดีถ้าศูนย์กลางของผลึกมีขนาดเล็ก นอกจากนี้อนุภาคเล็กๆ ของโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับจะช่วยลดการซินเทอริง (Sintering)

ตัวรองรับต้องมีผิวหน้าที่เสถียรสำหรับสารกัมมันต์นั้น โดยหมายถึงความเสถียรทางความร้อนและทางกล ความเสถียรภาพทางความร้อน แสดงถึงความทนต่อความร้อนได้ดีหรือจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งต้องสูงกว่าสารกัมมันต์ นอกจากจะพิจารณาจุดหลอมเหลวแล้วต้องพิจารณาสมบัติของสารแต่ละตัวด้วยว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้มันมีพื้นที่ผิวสูง และต้องคำนึงความแข็งแรงในเชิงกลด้วย เนื่องจากต้องใช้อนุมุมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ ก็มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย เพราะปริมาณโลหะมีผลต่อการเกิดซินเทอริง การเกิดซินเทอริงจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ โลหะเพิ่มขึ้นมีผลให้พื้นที่ผิวลดลง

2.8.5.4 ตัวโปรโมเตอร์

เป็นสารที่เติมลงไปปริมาณน้อยในตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่การค้นพบตัวโปรโมเตอร์เป็นเหตุบังเอิญ ซึ่งการอธิบายผลของโปรโมเตอร์ในเชิงวิทยาศาสตร์ในเชิงวิทยาศาสตร์ยังไม่ชัดเจนนัก อาจเป็นผลทั้งเชิงโครงสร้าง หรือผลเชิงอิเล็กทรอนิกส์ การเติมโปรโมเตอร์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับ หรือองค์ประกอบกัมมันต์ ตัวอย่างเช่น อะลูมินาที่นิยมใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งสามารถเตรียมให้มีอนุภาคขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นกรดพอประมาณและสามารถเกิดสารละลายของแข็งกับโลหะทรานซิชันออกไซด์ เช่น NiO, CaO ได้ เมื่อความร้อน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จะเปลี่ยนไปเป็น $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัลที่มีพื้นที่ผิวดำซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิ 900°C มักจะไม่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ก็เกิดขึ้นในขั้นตอนการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ การเปลี่ยนแปลงสถานะของอะลูมินานี้เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิต่ำ การเติม SiO_2 หรือ ZrO_2 ประมาณ 1-2% ลงไปจะช่วยในการเปลี่ยนแปลงสถานะระหว่าง $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น

จุดประสงค์หลักการเติมโปรโมเตอร์อีกอย่างคือ การยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ เช่น การเกิดโค้ก ซึ่งมักจะเกิดจากปฏิกิริยาเครกกิงบนตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตดตามด้วยการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาคด้วยกรด เกิดเป็น (C_2H_2) จะคลุมผิวหน้าและเป็ดรพุนสามารถลดตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตดได้เช่นกัน แต่จะพบว่าทำให้เกิดการซินเทอริงมากกว่า และโซเดียมสามารถเคลื่อนที่ได้ดีกว่าโพแทสเซียม และจะไปจับอย่างแข็งแรงทำให้ลดส่วนที่เป็นสารว่องไวทำให้เกิดการเสถียรภาพ

ในตารางที่ 2.4 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ส่วนตาราง 2.5 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่างๆ และยังแสดงว่าตัวรองรับเหล่านี้มีสมบัติเป็น กรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ

ตารางที่ 2.4 ตัวรองรับชนิดต่างๆตามพื้นที่ผิว [4]

Low surface area <math>< 1\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>	Essentially Non – porous Porous	ground glass Alundum (-Al ₂ O ₃) Silicon carbide kieselguhr Pumice
high surface area > $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Essentially Non – porous Porous	natural silica-alumina carbon black Titania Zinc oxide natural clays Synthesis silica – aluminas Alumina Magnesia Activated carbon Silica Abestos

ตารางที่ 2.5 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด-เบส [4]

Bases	Amphoters	Neutral	Acids
MgO (2800)	Al ₂ O ₃ (2015)	MgAl ₂ O ₄ (2135)	SiO ₂ (1713)
CaO (1975)		CaAl ₂ O ₄ (1600)	SiO ₂ . Al ₂ O ₃
ZnO (1975)	TiO ₂ (1825)	CaAl ₂ O ₄ (d 1535)	Zeolites
MnO (1600)	ThO ₂ (3050)		Al phosphates
	Ce ₂ O ₃ (1692)		
	CeO ₂ (2600)	MgSiO ₂ (1910)	Carbon
	Cr ₂ O ₃ (2435)	CaSiO ₄ (2130)	

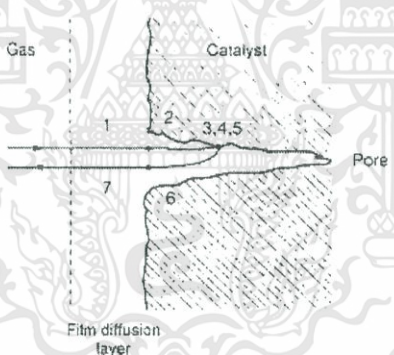
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

		CaTiO ₃ (1975)	
		CaZnO ₃ (2550)	
		MgSiO ₃ (d 1557)	
		Ca ₂ SiO ₃ (1540)	
		Carbon	

d = decompose

2.8.5.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กลไกการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะทำปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังที่แสดงในรูปที่ 2.8 ได้แก่ การแพร่กระจายจากภายนอกของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ การคายออกจากผิวหน้าของสารผลิตภัณฑ์ การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุน และขั้นตอนสุดท้าย คือ การแพร่ภายนอกของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีขั้นตอนต่างๆ ดังนี้



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง [22]

1. การแพร่ของสารตั้งต้น
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน
3. การดูดซับ
4. ปฏิกิริยาที่พื้นผิว
5. การคาย
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะมีความสามารถลดลงตามเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดจากสภาวะสิ่งแวดล้อมของระบบ จึงจะต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ ดังนั้นระบบการทดลองเป็นสิ่งสำคัญมากที่ต้องระบุผลการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่ได้คือ อาจเกิดได้ 2ทิศทาง จะเห็นได้ว่าการสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจนในที่สุดเข้าสู่สมมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่ง คือ กัมมันตภาพจะเปลี่ยนไปในทางที่มากขึ้น ลักษณะเช่นนี้เกิดขึ้น เนื่องจากกรณีนี้จะพบเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนเฟสทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนสภาพ ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนสภาพของมัน ถ้าจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งมาผ่านกระบวนการคืนสภาพ โดยเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้งหนึ่ง

2.8.6.1 สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัตินับเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของการเสื่อมสภาพได้ ซึ่งสาเหตุต่างๆของการเสื่อมสภาพ เช่น อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดพอยซันนิ่ง และในการทำนองเดียวกันก็มีผลต่อการเกิดซินเทอริงอีกด้วย หรือผลเชิงความร้อนกับเชิงเคมีอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพน้อยลงทำให้เกิดการสูญเสียหลักด้วยเชิงกลก็ได้

1. การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

เมื่อเม็ดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้องค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออก ทำให้สูญเสียคุณสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมักมีสาเหตุมาจาก การแตก หรือการเกิดผองอนุภาค และนำไปสู่การอุดตันการไหลซึ่งมีผลต่อการเพิ่มความดันตกในระบบ หรือเกิดช่องว่างการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ระบบการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนรูปแบบนำไปสู่การสะสมความร้อนเฉพาะที่ ซึ่งเป็นผลร่วมของความร้อนและการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การเสื่อมสภาพของพอยซันนิง

พอยซันนิงเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่เกิดจากการเกาะติดกันของสารพอยซันบนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong Chemisorption) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซัน ดังกล่าวนั้นอาจมีการเปลี่ยนแปลงป้อนในสารป้อน ซึ่งพอยซันนิงจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้นการทำงานของพื้นที่กัมมันต์ และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นแทน คำว่าพอยซันจึงหมายถึงพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา พอยซันจึงแตกต่างจากตัวยับยั้ง (Inhibitor) เนื่องจากสารพอยซันจะเป็นสารที่มีปฏิสัมพันธ์รุนแรงต่อพื้นที่กัมมันต์ และยากต่อการคืนสภาพ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพ ในขณะที่ตัวยับยั้งปฏิกิริยามีแรงกระทำที่อ่อนกว่าและคืนสภาพได้ง่ายกว่า

2.9 เครื่องล้างอัลตราโซนิก (ULTRASONIC CLEANER) [9]



รูปที่ 2.9 เครื่องล้างอัลตราโซนิก [9]

คลื่นเสียงอัลตราโซนิกเป็นคลื่นเสียงความถี่สูงมากกว่า 20 กิโลเฮิร์ตซ์ จนถึง 106 กิโลเฮิร์ตซ์ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่หูของคนปกติไม่สามารถได้ยิน เพราะหูของคนปกติได้ยินเสียงในช่วงความถี่ 16–16,000 เฮิร์ตซ์ ความถี่ที่สูงนี้ก่อให้เกิดทั้งผลทางเคมี (chemical effect) ผลทางชีววิทยา (biological effect) และผลทางฟิสิกส์ (physical effect) ในรูปแบบต่าง ๆ กล่าวคือ

คลื่นเสียงอัลตราโซนิกที่มีความแรงมากจะทำให้เกิดฟองอากาศ เกิดความดันสูง และเกิดความร้อนเฉพาะที่ ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีววิทยา เช่น การเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอช

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของเลือด ตัวอ่อนในครรภ์เกิดความผิดปกติ เกิดการทำลายเอนไซม์ ฆ่าเชื้อแบคทีเรีย การเลือกทำลาย เฉพาะเซลล์มะเร็ง ทำให้เส้นประสาทเกิดความร้อนได้มากกว่าเนื้อเยื่ออื่นๆ และมีผลต่อการทำงานของหัวใจ เป็นต้น

สำหรับผลทางเคมีพบว่าทำให้เกิดการออกซิเดชัน (oxidation) การสลายตัว (Decomposition) การเปล่งแสง (luminescence) การเกิดผลึก (crystallization) และอื่นๆ

ส่วนผลทางฟิสิกส์มักเป็นผลรวมทางตรงหรือทางอ้อมที่เกิดจากผลทางเคมีและผลทางชีววิทยาดังกล่าวข้างต้น ได้แก่การ เกิดฟองอากาศ เกิดความร้อน เกิดความดัน และเกิดหมอก (fog) เป็นต้น

คลื่นเสียงอัลตราโซนิกเป็นคลื่นเสียงที่ค่อนข้างปลอดภัย ไม่ก่อมลภาวะ มีราคาถูก และมีคุณสมบัติที่หลากหลายขึ้นอยู่กับความถี่ ดังแสดงตารางที่ 2.6 ทำให้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกนำมาประยุกต์ใช้งานมากมาย ทั้งในด้านการแพทย์ ด้านการสื่อสาร ด้านอุตสาหกรรม รวมทั้งใช้ในชีวิตประจำวัน ในทางการแพทย์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกนำไปสร้างเครื่องวินิจฉัยเพศทารกในครรภ์ ใช้ตรวจรอยร้าวของกระดูก ใช้ตรวจการอุดตันของเส้นเลือดเลี้ยงหัวใจ ใช้ทำลายเซลล์มะเร็ง ใช้ทำให้ผนังเซลล์แตกเพื่อศึกษาองค์ประกอบของเซลล์ กำจัดคราบหินปูนที่ฟัน ในทางอุตสาหกรรมคลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกนำไปสร้างเป็นเครื่องเชื่อมพลาสติก เครื่องตรวจการรั่วของท่อ เครื่องตรวจการกัดกร่อนของโลหะ เครื่องซั่ง เครื่องล้างอัลตรามิ เครื่องล้างแผงวงจร อิเล็กทรอนิกส์ เครื่องวัดระดับ เครื่องวัดความหนาของแผ่นโลหะ เครื่องผสมสารละลายคอลลอยด์ (colloidal solution) ในชีวิตประจำวันคลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกนำไปสร้างเป็น เครื่องซักผ้า เครื่องกันขโมย เครื่องล้างแว่นตา เครื่องวัดระยะการถอยของรถยนต์ อื่นๆ

ตารางที่ 2.6 ผลของความถี่ต่างๆ ของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก [9]

ความถี่ (กิโลเฮิรตซ์)	ผล	ความถี่ (กิโลเฮิรตซ์)	ผล
3	Cavitation	330	มีผลต่อไวรัสมาก
4,8	Depolymerization	350	Depolymerization
5,7	ผลต่อไวรัสเล็กน้อย	365	Cavitation
8	Dispersion	380	การเกิดตะกอน
9	Cavitation		ผลทางเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	Depolymerization	395	Emulsion
15	Cavitation	400	Depolymerization
20-100	Depolymerization	500	การเปล่งแสง
25	Cavitation	530	Degassing
100-500	ผลทางเคมี	575	Cavitation
175	Cavitation	600-700	Emulsion
194	Degassing		Dispersion
200-500	Emulsion	722	Depolymerization
200-840	ผสมสารละลาย	800	Cavitation
214	Degassing	1160	Emulsion (น้อย)
	Cavitation	4,250-15,000	ไม่เกิด cavitation
	Emulsion		
284	Depolymerization		
289	ผลทางเคมี		
300	Cavitation		
	Depolymerization		
	ผลทางเคมี		
	ผลทางฟิสิกส์		

ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะ การนำคลื่นเสียงอัลตราโซนิกมาใช้เป็นเครื่องล้างในห้องปฏิบัติการเนื่องจากในปัจจุบันเครื่องล้างอัลตราโซนิกถูกนำมาใช้ในห้องปฏิบัติการอย่างแพร่หลาย เพราะเครื่องมือมีราคาถูก และในเชิงวิชาการมีข้อดีกว่าการล้างด้วยมืออยู่หลายประการคือ

1. มีประสิทธิภาพในการล้างสูง ตัวอย่างเช่น จากการทดลองเปรียบเทียบการล้างกำจัดสารกัมมันตรังสีออกจากผิวเหล็กกล้าไร้สนิม พบว่าเครื่องล้างอัลตราโซนิกสามารถกำจัดสารกัมมันตรังสีออกได้ถึงร้อยละ 99.5-100 ในขณะที่การขจัดด้วยมือกำจัดออกได้เพียงร้อยละ 92 หรือจากทดลองล้างคอนแทคเลนส์ (contact lens) พบว่าสามารถกำจัดคราบโปรตีนบนคอนแทคเลนส์ได้สะอาดเท่ากับการล้างด้วยเอ็นไซม์ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เหมาะสมสำหรับการล้างสิ่งของขนาดเล็กที่มีซอกหรือรูเล็ก ๆ ซึ่งถ้าใช้มือล้างจะเสียเวลามาก และอาจล้างไม่สะอาด
3. เหมาะสมสำหรับล้างอุปกรณ์ที่แตกหักหรือเป็นรอยขีดข่วนได้ง่าย ตัวอย่างเช่น คิวเวทท์ที่ทำด้วยควอทซ์
4. สามารถฆ่าเชื้อโรคบางชนิด เช่น เชื้อรา เชื้อแบคทีเรีย และเชื้อไวรัส เมื่อเลือกใช้ความถี่และใช้น้ำยาล้างที่เหมาะสม
5. ช่วยรักษาสภาพแวดล้อม เพราะการล้างด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิคจะใช้น้ำและสารชะล้าง (Detergent) ในปริมาณน้อย และสารชะล้างส่วนใหญ่เป็นสารชะล้างที่ถูกย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradable detergent) ได้ง่าย

2.10 การพิสูจน์เอกลักษณ์

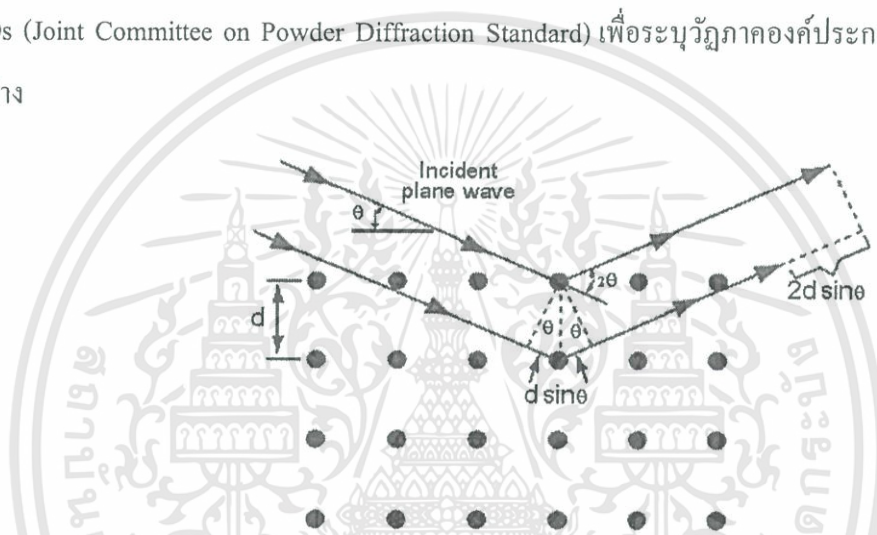
2.10.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) [10]

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry)

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

2.10.2 X-ray Diffractometer (XRD) [11]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นได้ทั้งของแข็งและเป็นผงโดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ จะตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน โดยระยะห่างระหว่างอะตอมนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการของ Bragg คือ $2d\sin\theta = n\lambda$ และผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

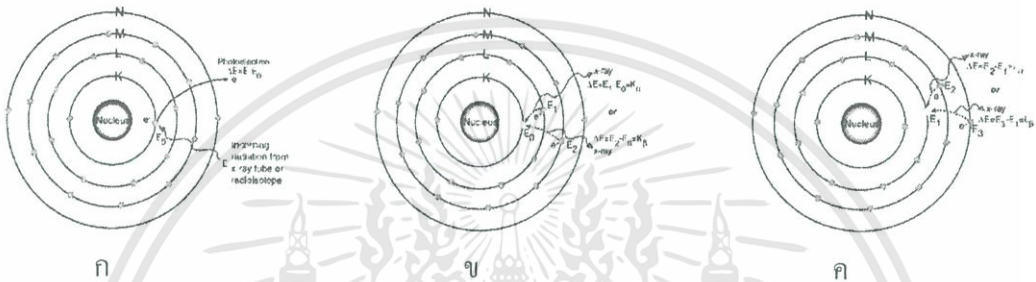


รูปที่ 2.10 หลักการการทำงานของ X-ray ในการหาค่า d-spacing [11]

2.10.3 X-ray fluorescence spectrometry (XRF) [12]

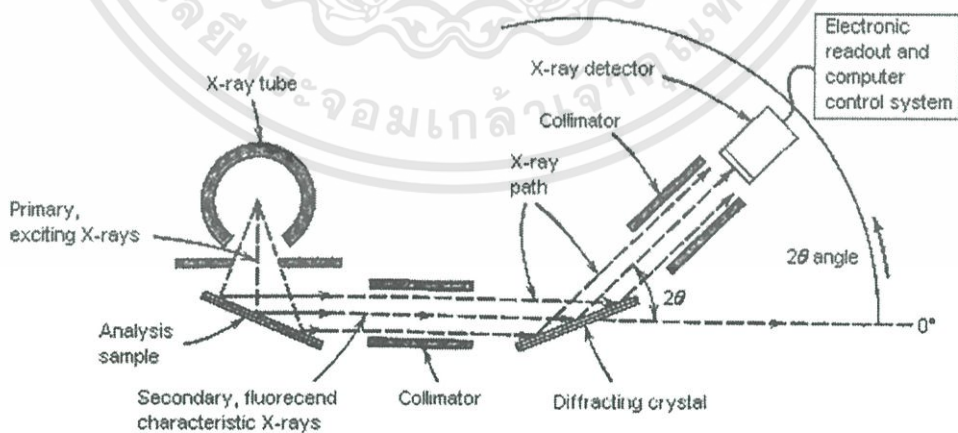
เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่อยู่ในตัวอย่างทดสอบ โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ โดยสามารถใช้ได้กับงานวิจัยในหลายๆ ด้าน เช่น วัสดุศาสตร์, ธรณีวิทยา, สิ่งแวดล้อม, ทางการแพทย์ รวมถึงตัวอย่างจากอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เป็นต้น การวิเคราะห์ของเครื่อง XRF จะอาศัยหลักการเรืองรังสีเอกซ์ ของตัวอย่าง โดยจะยิงรังสีเอกซ์เข้าไปในตัวอย่าง ธาตุต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่างจะดูดกลืนรังสีเอกซ์ แล้วคายพลังงานออกมา โดยพลังงานที่คาย หรือ Fluorescence ออกมานั้น จะมีค่าพลังงานขึ้นกับชนิดของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างนั้นๆ ทำให้เราสามารถแยกได้ว่า ในตัวอย่างที่ทดสอบนั้น มีธาตุอะไรอยู่บ้าง โดยใช้ Detector วัดค่าพลังงานที่ออกมาจากตัวอย่าง

หลักการและวิธีการวิเคราะห์ เมื่อรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์ พุ่งเข้าชนสารตัวอย่างจะเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ดังแสดง ในรูปที่ 3.3 ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร อะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทน ที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการ ปลดปล่อยรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ (Secondary X-ray photon) ดังแสดงในรูปที่ 2.11 (ก) , (ข) และ (ค) ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์”



รูปที่ 2.11 แสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง

รังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่านคอลลิเมเตอร์ ในรูปลำ รังสีขนานไปยัง Diffracting crystal ซึ่งมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก(d) ที่แน่นอนเช่น คิวทซ์, ลิเทียม-ฟลูออไรด์, โมกาไนต์ โดย Diffracting crystal จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเลี้ยวเบนเข้าสู่เครื่องตรวจวัดรังสีเอกซ์ (X-ray detector) โดยปกติ Diffracting crystal จะทำมุม Theta กับระนาบรังสีขนานจากคอลลิเมเตอร์ และทำมุม 2 Theta กับเครื่องตรวจวัด ดังแสดงรูปที่รูปที่ 2.14



รูปที่ 2.13 ภาพแสดงส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10.4 Surface Area and Porosity Analyzer (BET) [13]

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน เป็นต้น โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว ซึ่งขึ้นอยู่กับ การดูดซับ โดยจะหาจำนวน โมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N_2 จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่ออิ่มตัวก็จะทำการไล่แก๊สออก ดังนั้นในการวิเคราะห์จะมีข้อมูลในระหว่างการดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) ปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับหรือคายซับสามารถนำมาใช้คำนวณพื้นที่ผิวและพฤติกรรมดูดซับและการคายซับที่ความดันต่างๆ กันจะถูกใช้คำนวณขนาดรูพรุน ข้อมูลที่เครื่องวัดได้นั้นจะนำไปคำนวณพื้นที่ผิวด้วยทฤษฎีต่าง ๆ (เช่น BET, single point BET, Langmuir, Temkin ฯลฯ) ทำให้ทราบถึงพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างได้

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wensheng Ning และ คณะ (2001) [20] ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO- Al_2O_3 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด U8 ถูกเตรียมโดยวิธีการ oxalate gel-coprecipitation โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ควบคุมความเร็วของการปั่นกวน โดยเติมสารละลายกรดออกซาลิก ลงในสารละลายผสมของคอปเปอร์ไนเตรท ซิงค์ไนเตรท และอะลูมิเนียมไนเตรท ปล่อยให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาทีและปั่นกวนเบาๆ หลังจากนั้นนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิน้ำตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 323 K จนกว่าสารละลายจะระเหยออกไปจนหมด จากนั้นนำเอาตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 383 K ทิ้งไว้ 1 คืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 423 K 1 ชั่วโมง, 473 K 1 ชั่วโมง, 523 K 1 ชั่วโมง, 573 K 1 ชั่วโมง และ 633K 4 ชั่วโมง ที่บรรยากาศทั่วไป หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอัดที่ความดัน 30 MPa ผ่านตะแกรงที่มีขนาดระหว่าง 40 และ 60 mesh อัตราส่วนต่อมวลของ คอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 60:40 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา C9 มีอัตราส่วนของ CuO: ZnO: Al_2O_3 เหมือนกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา U8 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารตั้งต้น แอมโมเนียมไปคาร์บอเนตโดยใช้เทคนิค scanning electron microscopy (SEM), energy

dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction (XRD) ในการทดสอบเอกลักษณ์ โดยการนำทองแดงและสังกะสีมาผสมเป็นเนื้อเดียวกันในตัวเร่งปฏิกิริยา U8 ด้วยวิธีการ oxalate gel-coprecipitation method แต่มวลทองแดงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา C9 ที่ทำมาจากสารตั้งต้นแอม โมเนียไบคาร์บอนเตจะมีค่าแตกต่างของการกระจายของคัพระกอบที่น้อยทำให้ C9 ใช้งานได้ง่ายกว่า U8 กระบวนการที่ใช้จะใช้การตกตะกอนของ U8 ซึ่งมีส่วนช่วยใน isomorphous substitution ของทองแดงและสังกะสี โดยซิงค์ออกไซด์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นอนุภาคสัณฐาน หรือ ผลึกเล็กๆ โดยความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ของ U8 จะมีความว่องไวกว่า C9

กุลธิดา ศิริ และ ณัฏวรงค์ ธรรมประสพ(2007) [4] ศึกษาการสังเคราะห์โคเมทิลที่อุณหภูมิต่ำโดยตรงจากแก๊สธรรมชาติภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบแวนดอลอยด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์บนซิงค์ ออกไซด์กับซีโอไลต์ ที่มีการดัดแปลงด้วยโลหะเซอร์โคเนียมที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่าง 2 วิธี อัตราส่วนระหว่าง คอปเปอร์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1/1 ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะทำให้สภาวะความดัน 40 บาร์ องค์กระกอบของแก๊สสังเคราะห์ไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์/อาร์กอนเท่ากับ 48/48/4 ตามลำดับ เต็ม เมทานอลและพาราฟิน 40 มิลลิลิตรเป็นตัวทำละลายและตรวจหาผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟี (GC) ดีเทคเตอร์ทีซีดี (TCD) และเอฟไอดี (FID) ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการสังเคราะห์โคเมทิลเอเทอร์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส การใช้พาราฟินเป็นตัวทำละลายจะไม่มีโคเมทิลเอเทอร์เกิดขึ้น เมื่อใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายจะทำให้เกิดโคเมทิลเอเทอร์โดยที่จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 30 ที่อัตราส่วนของคอปเปอร์บนซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์เท่ากับ 2/1 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปลงด้วยโลหะเซอร์โคเนียม ร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม อัตราส่วนของคอปเปอร์บนซิงค์ออกไซด์ที่มีการดัดแปลงด้วยโลหะเซอร์โคเนียมต่อซีโอไลต์เท่ากับ 2/1 ที่มีตัวทำละลายเป็นเมทานอล ซึ่งจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการดัดแปลงด้วยโลหะเซอร์โคเนียมจาก 30 เป็น 32 อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเติมด้วยโลหะเซอร์โคเนียมมากกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Suk-Hwan Kang และ คณะ (2008) [2] ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ในซีโอไลต์(Ferrierite, ZSM-5 และ Y) และทำการปรับปรุงซีโอไลต์โดยการเจือเชอร์โครเนียม 3%โดยน้ำหนัก โดยการทำให้อิมตัว(Impregnation) อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เเผาที่ 400 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง และทำการตกตะกอน $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 = 46/40/14$ โดยน้ำหนัก โดยมีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 เเผาแคลไซน์ที่ 350 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารประกอบ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ และ ซีโอไลต์ที่ได้ทำการเจือไว้มาผสมกันในอัตราส่วน 70 :30 %wt ผสมกันและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิค BET, BJH, SEM, XRD และ NH_3 -TPD พบว่า $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ในซีโอไลต์ที่เจือเชอร์โครเนียมชนิด Ferrierite ให้ค่าการเลือกของโดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด มีความเสถียรสูง

P.S. Sai Prasad และ คณะ (2008) [17] ศึกษาเกี่ยวกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชันที่แตกต่างกันสี่แบบ โดยการตกตะกอนร่วมของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล และใส่ซีโอไลต์เพื่อทำการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์ต่างชนิดกันคือ Ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY โดยส่วนของเมทัลออกไซด์ที่ใช้ ในอัตราส่วน $\text{CuO } 50 \text{ \%wt}$, $\text{ZnO } 40\% \text{wt}$ และ $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 10\% \text{wt}$ และนำมาใส่ ซีโอไลต์ให้ได้ช่วงของความเป็นกรด-ด่างที่ 5.5 ทำการตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยค่าความเป็นกรด-ด่างสุดท้ายคือ 10.5 – 11.0 ควบคุมอุณหภูมิระหว่างการตกตะกอนที่ 70 องศาเซลเซียส บั่นกวนทิ้งไว้ 3 ชั่วโมงจากนั้นกรองตะกอนแล้วตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมงในอุณหภูมิห้อง อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เเผาแคลไซน์ที่ 350 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง นำไปทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค การดูดซับไนโตรเจน, XRD และแอมโมเนียม TPD และพบว่า $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Ferrierite}$ ให้ค่าการเลือกของโดเมทิลอีเทอร์ดีที่สุด

Dongsen Maa และ คณะ (2010) [19] ศึกษาการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ กับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่เจือด้วยแอนติโมนี โดยปรับอัตราส่วนของแอนติโมนีที่ทำการเจือลงไป(0-30 % wt.) โดยทำการผสมใน Ball Mill เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เเผาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง ผสมกับ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ เป็นสารมาตรฐาน โดยใช้อัตราส่วน HZSM-5 ที่เจือแอนติโมนี : $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 = 1:4$ ทำการทดสอบประสิทธิภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของตัวเร่งด้วยวิธี NH_3 -TPD และ TCD พบว่าการเลือกของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเจอ แอนติโมนิในHZSM-5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเจอแอนติโมนีลงไปทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีเยี่ยม มีเสถียรภาพเมื่ออุณหภูมิ และความดันเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง

Reza Khishbin และ Mohmmad Haghghi (2012) [1] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ เตรียมได้สารละลายเมททอลโนเตรตความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในอัตราส่วน $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Zn}^{2+}] : [\text{Al}^{3+}] = 6 : 3 : 1$ และนำไปใส่ในตัวดูดซับ HZSM-5 ในอัตราส่วน $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Al (CZA)} : \text{HZSM-5} = 2:1$ จากนั้นทำให้ตกตะกอนด้วยวิธี การตกตะกอนร่วมโดยใช้อัลตราซาวด์ (Combined Co-precipitation-Ultrasound) และทำการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของอนุภาคที่ได้กับอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีการทำให้อิมตัว (Impregnation) และการตกตะกอนร่วมโดยการผสมกันทางกายภาพ (Co-precipitation-physically mixing) โดยผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FESEM และ BET พบว่า จากการวิเคราะห์ผิวหน้าโดยเทคนิค BET อนุภาคที่เตรียมด้วยวิธี Impregnation, Co-precipitation-physically mixing และ Combined Co-precipitation-Ultrasound คือ 22.5nm, 10.7nm และ 11.1nm ตามลำดับด้วยเทคนิค XRD และขนาดของพื้นที่ผิวของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ต่อ HZSM-5 เป็น $102.3\text{m}^2/\text{g}$, $171.2\text{m}^2/\text{g}$ และ $142.7\text{m}^2/\text{g}$ ตามลำดับด้วยเทคนิค BET การกระจายตัวของอนุภาค $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ บน HZSM-5 ซึ่งพื้นที่ผิวของ HZSM-5 ถูกเคลือบด้วยอนุภาค $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ อย่างเป็นระเบียบ เนื่องจากพลังงานของอัลตราซาวด์

Kitima Pinkaew และ คณะ (2013) [18] ได้ทำการศึกษา ตัวเร่งปฏิกิริยาแคปซูล แบบ core-shell-like ของซีโอไลต์ชนิด SAPO-46 ด้านในแคปซูลมี โครเมียม/ซิงค์ออกไซด์ โดยควบคุมให้แคปซูลเรียงตัวในแนวเดียวกัน เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งการปรับปรุงคุณภาพให้เหมาะสมและเรียบง่าย ก็คือ การเคลือบเชิงกายภาพ (PhyC) เริ่มแรกได้มีการพัฒนาในโครงสร้าง ด้วยแกนกลางใหม่ อย่าง silicoaluminophosphate (SAPO-46) ที่บรรจุในแคปซูล Cr/ZnO โดยวิธีที่นำเสมอในที่นี้จะเป็นวิธีที่สามารถเชื่อถือได้ มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถแก้ปัญหาต่างๆ ในด้านอุตสาหกรรมเตรียมซีโอไลต์ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล ด้วยวิธีนี้ทำให้ แกน Cr/ZnO ยังมีโครงสร้างสมบูรณ์จากปัญหาด้านความร้อนและการกัดกร่อน กระบวนการทำปฏิกิริยาของสังเคราะห์แก๊สเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ถูกเลือกมาใช้เป็นตัวทดสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำงานของตัวกระตุ้นในการเตรียมแคปซูล Cr/ZnO-SAPO46-PhyC ด้วยการเปรียบเทียบกับโครงสร้างผสมทั่วไปกับโครงสร้างผสมมาตรฐาน โดยโครงสร้างแกนกลางแบบเฉพาะของตัวเร่งแคปซูลซีโอไลต์ ถูกกำจัดผลกระทบอย่างชัดเจน ด้วยการควบคุมการสังเคราะห์ของโคเมทิลอีเทอร์จาก syngas ในเวลาเดียวกัน จะสามารถยับยั้งผลกระทบข้างเคียงจากปฏิกิริยากำจัดน้ำของโคเมทิลอีเทอร์ได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะ(Cu, Zn, Al)ด้วยการเจือโลหะ(Zr)บนซีโอไลต์ HZSM-5 เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดีร่วมกับเทคนิคโซนิเคท (sonication) โดยอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

3.1.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Water bath MEMMERT รุ่น WNB 14
2. บีกเกอร์ แท่งแก้ว ขวดน้ำกลั่น
3. มอเตอร์และใบกวน
4. เครื่องวัดค่า pH DENVER INSTRUMENT รุ่น UB-10 UltraBASIC
5. ชุดอุปกรณ์การกรอง
6. กระดาษกรองเบอร์ 4 Whatman
7. เตาอบ (Oven) MEMMERT, UNB 300
8. เตาเผา (Furnace) ชวโซติ, L9/12P
9. โถดูดความชื้น (Desiccator)
10. เครื่อง ultrasonic sonicator MODEL1860QTD
11. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) Perkin, Pyris 1 TGA
12. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffactometer, XRD) BRUCKER AG, D8 ADVANCE
13. เครื่องวิเคราะห์ห่องค์ประกอบทางเคมี (X-Ray Fluorescence, XRF) Siemens, SRS 3400
14. เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Brunaur-Emmet-Teller, BET) Quantachrome, Autosorb-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. น้ำกลั่น
2. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5
3. เซอร์โคเนียม ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท ACROS ORGANICS จำกัด
4. คอปเปอร์ไนเตรด ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท APEX CHEMICALS จำกัด
5. ซิงค์ไนเตรด ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดยบริษัท APEX CHEMICALS จำกัด
6. อะลูมิเนียมไนเตรด ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) เกรดการวิเคราะห์ บริษัท APEX CHEMICALS จำกัด
7. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เกรดการวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

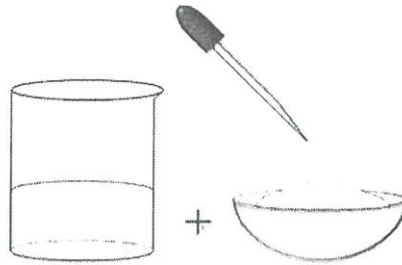
3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

3.3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรดและอะลูมิเนียมไนเตรด ($CuO-ZnO-Al_2O_3$) ในอัตราส่วน 6 : 3 : 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ โดยเตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรดและอะลูมิเนียมไนเตรด ต่อจากนั้นนำสารละลายไนเตรดกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตใส่ในกรวยแยกคนละอัน ทำการหยดสารละลายไนเตรดพร้อมปรับ pH ให้เท่ากับ 7 ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต โดยหยดสารละลายลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำ DI(Deionized water) ผสมกันภายใต้ความเร็วหมุน 300 รอบต่อนาที ในอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จสิ้นให้ทำการแขวนลอยที่อุณหภูมิเดิม โดยใช้วิธีการกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนไว้ประมาณ 1 คืน แล้วทำการล้างตะกอนที่ได้พร้อมกับอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาตะกอนที่อบเสร็จภายใต้ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 3 องศาเซลเซียส/นาที

3.3.2 การตัดแปรด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี (Incipient wetness impregnation method)



รูปที่ 3.1 การตัดแปรสารละลายด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี

การเจือ HZSM-5 ด้วย Zr วิธีการแบบวิธีเอ็บซุ่มแบบพอดี ทำได้โดยหยดสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ในปริมาณ 0, 2, 4 และ 6 % โดยน้ำหนัก ที่เตรียมไว้ลงบนตัวซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยปริมาตรที่เจือสารละลายหยดลงจะต้องรองรับกับขนาด pore volume ของซีโอไลต์ ทำการผสมให้เข้ากันประมาณ 30 นาทีด้วยเครื่องโซนิเคเตอร์ แล้วนำไปประเหยสารละลายด้วย เดซิกเคเตอร์ โดยทำการปั๊มอากาศออกที่ฝาปิด เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ $120^{\circ}C$ เป็นเวลาหนึ่งคืน และนำไปเผาในอากาศ (Calcination) ที่อุณหภูมิ $400^{\circ}C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermo Gravimetric Analysis (TGA) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของสารตัวอย่างในแต่ละช่วงอุณหภูมิ

3.4.2 ตรวจสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) เพื่อวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.3 ตรวจสอบปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray fluorescence spectrometry (XRF) เพื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.4 ตรวจสอบการดูดซับทางกายภาพ ด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET) เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

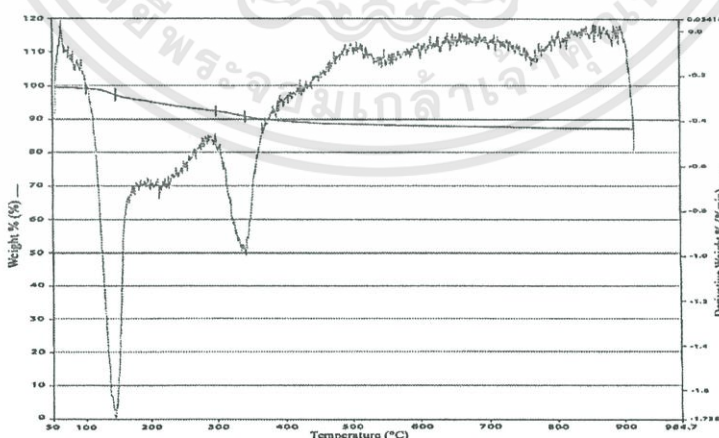
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu, Zn, Al)และเจือโลหะ(Zr)บนซีโอไลต์ HZSM-5 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งในกระบวนการผลิต DME โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะ (Cu,Zn,Al)ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเจือโลหะ(Zr)บนซีโอไลต์ HZSM-5 ในปริมาณต่างกัน คือ 0, 2, 4 และ 6 % ด้วยเทคนิคเอ็บซุ่มแบบพอดี้ร่วมกับเทคนิคโซนิเคท (sonication) และทำการศึกษาผลของปริมาณ Zr ที่เปลี่ยนไป

4.1 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

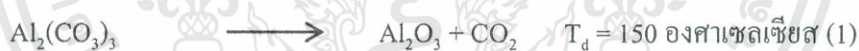
จากการทำการตกตะกอนร่วมระหว่าง(Cu(NO₃)₂• 3 H₂O), (Zn (NO₃)₂• 6H₂O)และ(Al (NO₃)₃• 9H₂O) พร้อมกับ Na₂CO₃ ด้วยอัตราส่วน Cu:Zn:Al เท่ากับ 6:3:1 ควบคุม pH เท่ากับ 7 และอุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส จะได้สารประกอบออกไซด์ CuO-ZnO-Al₂O₃ หรือ CZA แล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของสารตัวอย่างในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ซึ่งในการเปลี่ยนแปลงแต่ละช่วงอุณหภูมิมิมีความสำคัญต่อการเผา Calcination ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu, Zn, Al) โดยวัดการเปลี่ยนแปลงของสารที่อุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส และให้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที



รูปที่ 4.1 เทอร์โมแกรมเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ CZA โดยอาศัยสมบัติทางความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 พบว่าสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงทั้งหมด 4 ช่วง ช่วงแรกเริ่มที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 117.442 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 2.55 % ซึ่งเป็นการสูญเสียน้ำหนักที่เกิดจากการระเหยของน้ำที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงช่วงที่ 2 เริ่มที่อุณหภูมิ 117.442 องศาเซลเซียส ถึง 153.488 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 1.01 % ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ 146.809 องศาเซลเซียสและมีความสอดคล้องกับการสลายตัวของน้ำผลึกที่มีอยู่ในสารตั้งต้น การเปลี่ยนแปลงช่วงที่ 3 เริ่มที่อุณหภูมิ 153.488 องศาเซลเซียส ถึง 423.257 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 7.96% พบว่าเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 และ CuCO_3 เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจากทฤษฎีพบว่าที่อุณหภูมิ 150, 255 และ 289 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิการสลายตัว(decomposition temperature, T_d)ของ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 และ CuCO_3 เป็นสารประกอบออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ [23], [24], [25] โดยหลังจากอุณหภูมิที่ 289 องศาเซลเซียส จะยังพบการสลายตัวของ CuCO_3 และ ZnCO_3 เนื่องจากทำให้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่ออนาที ซึ่งเป็นอัตราการเพิ่มขึ้นที่ค่อนข้างเร็วเมื่อเทียบกับอัตราการส่งผ่านความร้อนจากเตาไปยังสารตัวอย่าง จึงทำให้พบการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวทางทฤษฎี โดยข้อมูลทางการสลายตัวจะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิข้างต้น ดังแสดงในสมการที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

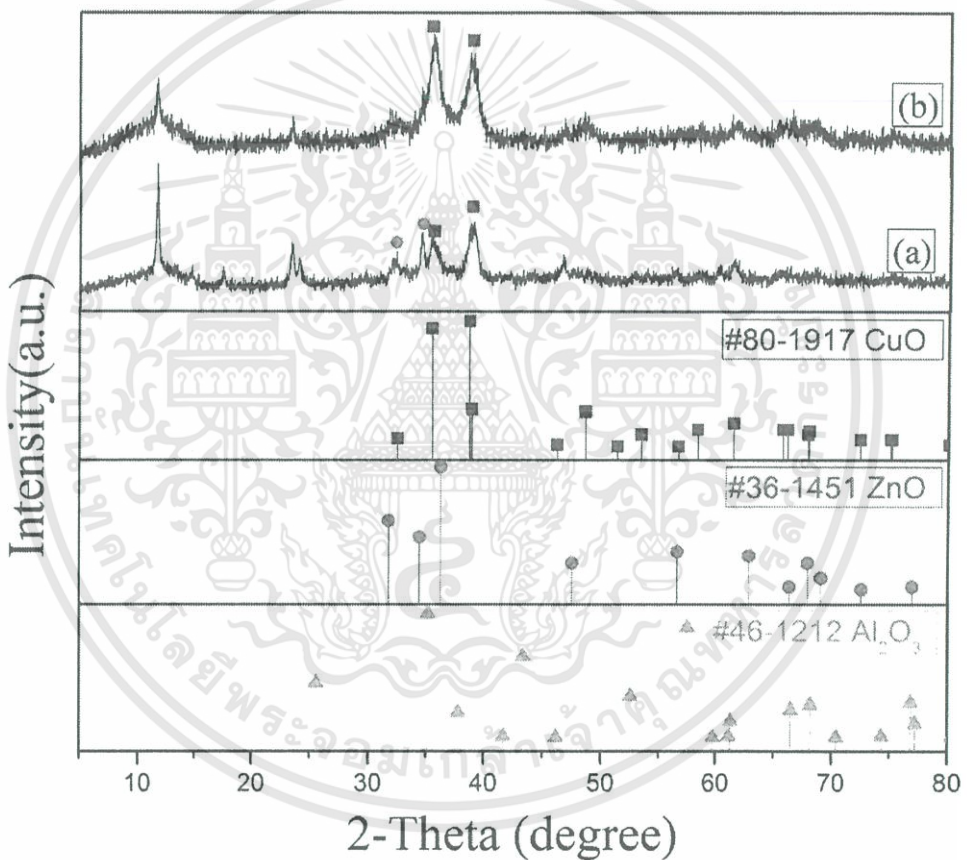


และช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิช่วง 423.257 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่สารเกิดปฏิกิริยาเมทัลออกไซด์ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ จึงทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นตรงกันข้ามกับการเปลี่ยนแปลงทั้งสามช่วงดังกล่าว โดยอาจจะต้องใช้เทคนิคอื่นเพื่อวิเคราะห์ผลที่อุณหภูมิช่วงนั้น

4.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอณูฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD)

4.2.1 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของCuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยเริ่มที่มุมเท่ากับ 5 – 80 องศา มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนและหลังเผาของCZA

จากรูปที่ 4.2 เมื่อทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง CZA ก่อนเผา (a) และหลังเผา (b) พบว่า CZA ก่อนเผา พบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 35.481 และ 38.693 สอดคล้องกับ พีคมาตรฐานของ CuO [JCPDS หมายเลข 80-1917] ซึ่งเป็นเฟส Monoclinic และที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 32.152 และ 34.660 สอดคล้องกับ พีคมาตรฐานของ ZnO [JCPDS

หมายเลข 36-1451] ซึ่งเป็นเฟส Hexagonal ส่วน CZA หลังเผา (b) พบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 35.627 และ 38.747 สอดคล้องกับ CuO [JCPDS หมายเลข 80-1917] โดยไม่ปรากฏพีคที่ สอดคล้องกับตำแหน่งของพีคมาตรฐาน ZnO และ Al_2O_3 ในฐานข้อมูล [JCPDS]

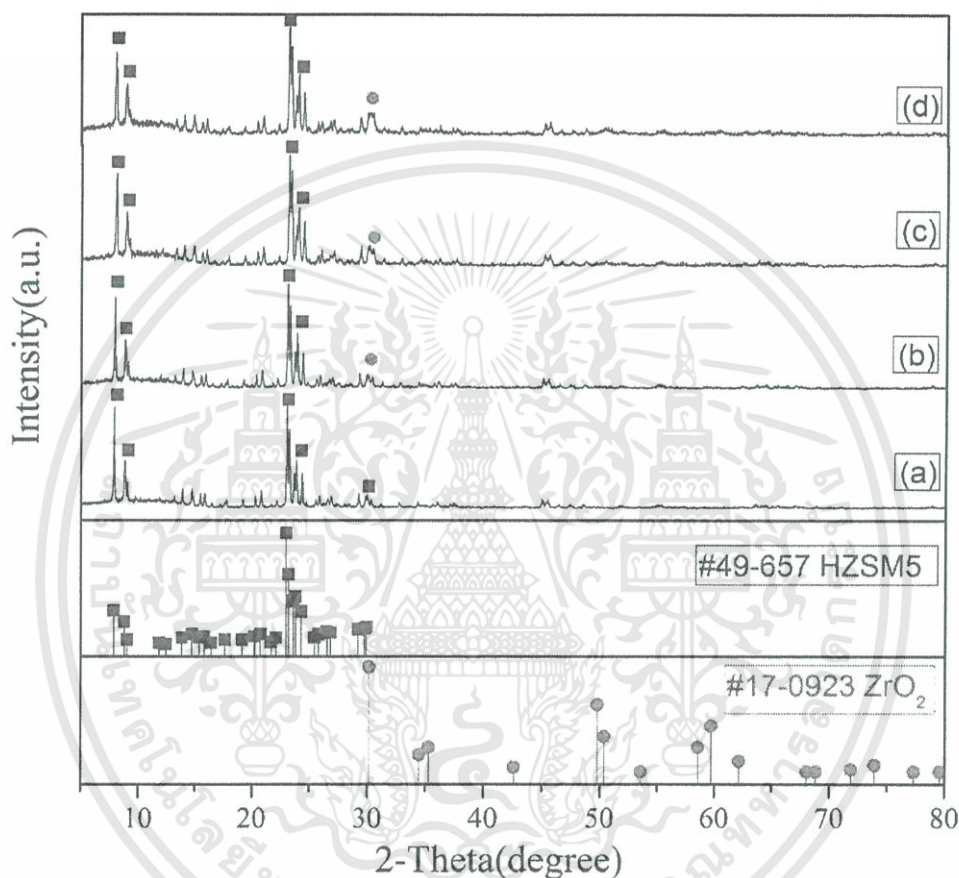
จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง CZA ก่อนเผา (a) และ หลังเผา(b) เทียบกับพีคมาตรฐานข้างต้นแสดงว่าที่ CZA ก่อนเผา (a) พบพีคของสารประกอบ ออกไซด์อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากกระบวนการทางความร้อนใน ขั้นตอนการเตรียมซึ่งจะต้องผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และทำการอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืนซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าใน กระบวนการอบนี้มีพลังงานมากพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารประกอบ คาร์บอเนตกลายเป็นโลหะออกไซด์ได้ สาเหตุที่การสลายตัวของความร้อนนี้เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ข้อมูลอ้างอิงเนื่องจาก อุณหภูมิการสลายตัวของความร้อนที่อ้างอิงนั้นเกิดจากวิเคราะห์ผงที่มี อนุภาคขนาดใหญ่ระดับไมครอน แต่อนุภาคที่ทำการสังเคราะห์ในการทดลองนี้เป็นอนุภาคขนาดเล็ก ระดับนาโนซึ่งจะพบว่ามีความร้อนที่พื้นผิวสูงกว่าอนุภาคระดับไมครอนและจะส่งผลทำให้เกิด การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ทำให้มีความเป็นไปได้ว่าเมื่อทำการอบ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน จะเกิดการสลายตัวของ $CuCO_3$, $ZnCO_3$ และ $Al_2(CO_3)_3$ กลายเป็น CuO, ZnO และ Al_2O_3 ตามลำดับ

ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง CZA หลังเผา (b) ปรากฏเพียงแคพีค ของ CuO เท่านั้นเนื่องจากปริมาณสารตั้งต้นของ ZnO และ Al_2O_3 มีอยู่ในปริมาณที่น้อย และเมื่อ ผ่านกระบวนการทางความร้อนแล้ว ทำให้ CuO ที่มีอยู่ในปริมาณมากกว่าตั้งแต่ต้น เริ่มมีความเป็น ผลึกมากขึ้น จนกระทั่งความเข้มของพีคมีปริมาณมากขึ้นและพีคมีลักษณะแคบลง แสดงว่า CuO มีความเป็นผลึกสูง เนื่องจากอุณหภูมิในการเผา จึงสามารถบดบังพีคของ ZnO และ Al_2O_3 ที่มีอยู่ใน ปริมาณที่น้อยได้

จากการคำนวณขนาดอนุภาค ด้วยวิธี Scherrer calculator พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้มี แนวโน้มลดลง เมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน (ภาคผนวก ข, 71)

4.2.2 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr เท่ากับ 0,2,4,6%

จากการเจือซีโอไลต์ด้วยวิธีเอบซุ่มแบบพอดี้ โดยการเจือ Zr เท่ากับ 0, 2, 4, 6% จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วทำการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยเทคนิค XRD โดยเริ่มที่มุมเท่ากับ 5 – 80 องศา พบลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0,2,4,6%

จากรูปที่ 4.3 เมื่อทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% พบว่า ซีโอไลต์ HZSM-5 (a) พบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 7.90, 8.780, 23.03, 23.862 และ 30.324 ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2% (b) พบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 7.947, 8.823, 23.083 และ 23.911 ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 4% (c) พบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 8.053, 8.923, 23.141 และ 24.004 ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 6% (d) พบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 8.043, 8.969, 23.180 และ 23.014 ซึ่งสอดคล้องกับพีคมาตรฐานของ ซีโอไลต์ HZSM-5

[JCPDS หมายเลข 49-657] นอกจากนี้ยังพบพีกที่สอดคล้องกับพีกมาตรฐานของ ZrO_2 [JCPDS หมายเลข 17-0923] ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 30.414 , 30.450 และ 30.467 ตามลำดับพีกของซีโอไลต์ HZSM-5 มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2, 4 และ 6% ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%

2-Theta	พีกมาตรฐาน HZSM-5	ปริมาณ Zr ที่เจือในซีโอไลต์ HZSM-5			
		0%	2%	4%	6%
ตำแหน่งที่ 1	7.850	7.907	7.947	8.053	8.043
2	8.780	8.780	8.823	8.923	8.969
3	22.975	23.031	23.083	23.141	23.180
4	23.195	23.251	23.297	23.374	23.390
5	23.613	23.662	23.703	23.806	23.814
6	23.834	23.862	23.911	24.004	24.014

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ตำแหน่งของพีกซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6 % มีการเลื่อนตำแหน่งไปที่ 2-Theta มากขึ้น โดยจะสังเกตเห็นพีกที่ช่วง 2-Theta เท่ากับ 30.1 - 30.5 มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจากตารางที่ 4.2 จะเห็นว่า ความเข้มของพีกซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2 และ 4 % มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของพีกที่เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า โดยมีความเป็นไปได้ว่า ZrO_2 อาจเข้าไปอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ HZSM-5 หรือ ZrO_2 ได้แทรกเข้าไปในโครงสร้างของซีโอไลต์ HZSM-5 ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ HZSM-5 จึงทำให้พีกที่ช่วง 2-Theta เท่ากับ 30.1 - 30.5 มีลักษณะรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปจากซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0 % ดังรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังกล่าว

จากการคำนวณหาค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค ด้วยสมการ Sherrer equation พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้มีแนวโน้มลดลง เมื่อทำการเจือ Zr ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (ภาคผนวก ข, 71)

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบความเข้มของพีคมาตรฐาน Zr กับซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 30.166

	พีคมาตรฐาน Zr	ปริมาณ Zr ที่เจือในซีโอไลต์ HZSM-5			
		0%	2%	4%	6%
Intensity	100	50	49	107	111

4.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al ทดสอบโดยใช้ซีโอไลต์ HZSM-5 ทำการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม วิธีการเอ็บซุ่มแบบพอดี้ เพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่แสดงตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์

ธาตุองค์ประกอบ	O (%)	Al (%)	Cu (%)	Zn (%)
Cu, Zn, Al ก่อนเผา	20.90	1.91	52.20	24.80
Cu, Zn, Al หลังเผา	21.00	2.00	51.10	25.90

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA ก่อนและหลังเผาตามตารางที่ 4.3 พบว่า CZA ก่อนเผามีปริมาณธาตุองค์ประกอบ คือ Cu 52.20%, ZnO 24.80% และ Al 1.91% ส่วน CZA หลังเผามีปริมาณธาตุองค์ประกอบ ดังนี้ Cu 51.10%, ZnO 25.90% และ Al 2.00%

จากการเปรียบเทียบการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA ก่อนและหลังเผา พบว่า ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA ก่อนและหลังเผามีปริมาณธาตุองค์ประกอบตามอัตราส่วนที่ได้ทำการทดลอง ซึ่งเป็นไปในแนวโน้มนี้อย่างใกล้เคียงกันเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ข้างต้น

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%

ธาตุองค์ประกอบ	O (%)	Al (%)	Si (%)	Zr (%)	Cu (%)	Fe (%)	V (%)	Cr (%)
HZSM-5 pure	52.80	2.18	44.60		0.14	0.172		
HZSM-5 2%Zr	51.00		41.60	4.79			2.44	
HZSM-5 4%Zr	47.80	12.50	28.30	7.25				4.03
HZSM-5 6%Zr	47.70	13.60	28.10	10.50				

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% ตามตารางที่ 4.4 พบว่า ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2% พบปริมาณ Zr เท่ากับ 4.79 % ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 4% พบปริมาณ Zr เท่ากับ 7.25 % และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 6% พบปริมาณ Zr เท่ากับ 10.50 %

จากการเปรียบเทียบการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% พบว่า ปริมาณของ Zr เพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เติมลงไป 2, 4 และ 6% ตามลำดับ และธาตุอื่น มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณที่เติม Zr เพิ่มมากขึ้นเช่นกัน

4.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer (BET)

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยใช้การวิเคราะห์ Surface area and porosity analyzer (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (Cu,Zn,Al)

ตารางที่ 4.5 แสดงผลพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์

	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (nm)
Cu, Zn, Al Oxide	87.92	0.3144	22.29

จากตารางที่ 4.5 แสดงผลพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA พบว่า CZA มีพื้นที่ผิวจำเพาะ(Surface Area) 87.92 ตารางเมตรต่อกรัม ,

ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) มีปริมาณเท่ากับ 0.3144 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average Pore Diameter) เท่ากับ 22.29 นาโนเมตร

จากผลการทดลองข้างต้น เนื่องจาก ขนาดรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 22.29 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรของรูพรุน มีปริมาณน้อยดังผลการทดลองข้างต้น

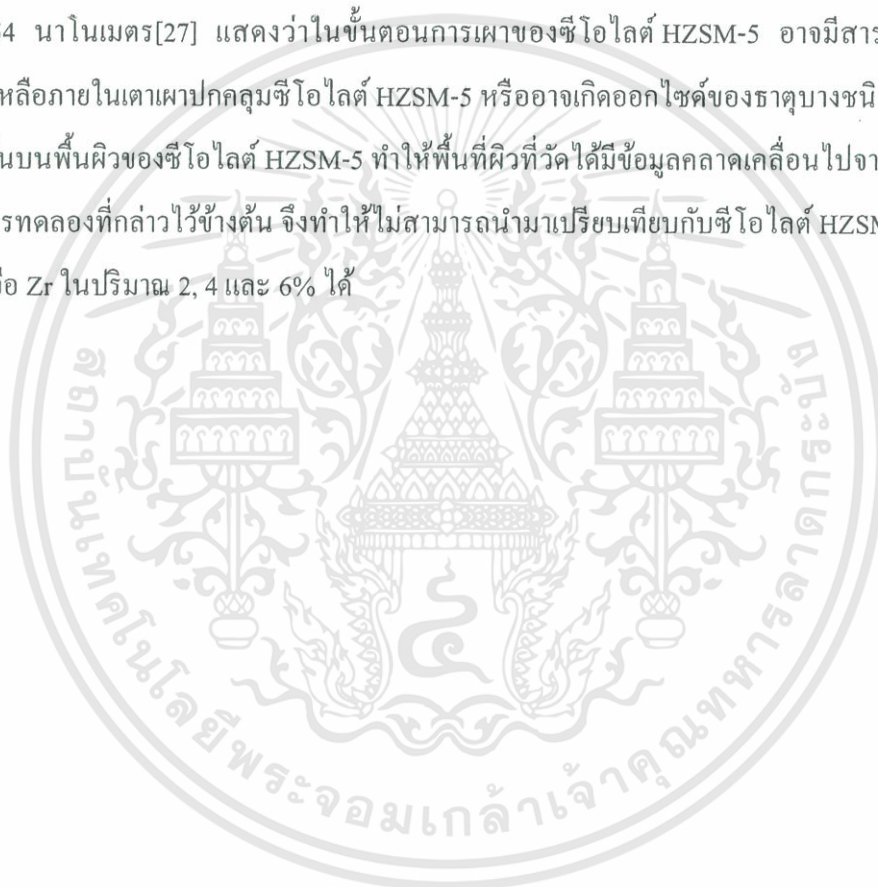
ตารางที่ 4.6 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6%

	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (nm)
HZSM-5 pure	492.4	0.04569	2.230
HZSM-5 2%Zr	464.2	0.09488	2.512
HZSM-5 4%Zr	509.4	0.09117	2.409
HZSM-5 6%Zr	506.0	0.08163	2.346

จากตารางที่ 4.6 แสดงผลพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% พบว่า ซีโอไลต์ HZSM-5 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 492.4 ตารางเมตรต่อกรัม , ปริมาตรของรูพรุน มีปริมาณเท่ากับ 0.04569 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 2.230 นาโนเมตร ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2% มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 464.2 ตารางเมตรต่อกรัม, ปริมาตรของรูพรุน มีปริมาณเท่ากับ 0.09488 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 2.512 นาโนเมตร ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 4% มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 509.4 ตารางเมตรต่อกรัม, ปริมาตรของรูพรุน มีปริมาณเท่ากับ 0.09117 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 2.409 นาโนเมตร ส่วนซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 6% มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 506 ตารางเมตรต่อกรัม , ปริมาตรของรูพรุน มีปริมาณเท่ากับ 0.08163 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 2.346 นาโนเมตร

จากผลการทดลองข้างต้นเมื่อทำการเจือ Zr ในปริมาณ 2, 4 และ 6% ในซีโอไลต์ HZSM-5 พบว่า เมื่อเติม Zr ในปริมาณ 4 % ส่งผลให้พื้นที่ผิวมีปริมาณมากที่สุดเท่ากับ 509.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ทำให้ปริมาตรรูพรุนมีจำนวนเพิ่มขึ้น มีค่าเท่ากับ 0.09117 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.409 นาโนเมตรลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติม Zr ในปริมาณ 4 และ

6% พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อเปรียบเทียบซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ไม่ได้เจือ Zr พบว่ามีพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากกว่าความเป็นจริง โดยจากงานวิจัยของ Yadollah Tavan, Mohammad Reza Khosravi Nikou และ Ahmad Shariati , 2014 ทำการศึกษาวัดได้พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ HZSM-5 ได้เท่ากับ 405 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม, ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.104 มิลลิตรต่อกรัมและขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 1.796 นาโนเมตร[26] นอกจากนี้ N.Khandan , M. Kazemeini, M. Aghaziarati ,2009 พบว่าซีโอไลต์ HZSM-5 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 400 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม, ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.2139 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.9154 นาโนเมตร[27] แสดงว่าในขั้นตอนการเผาของซีโอไลต์ HZSM-5 อาจมีสารบางอย่างที่หลงเหลือภายในเตาเผาปกคลุมซีโอไลต์ HZSM-5 หรืออาจเกิดออกไซด์ของธาตุบางชนิดภายในเตาเกิดขึ้นบนพื้นผิวของซีโอไลต์ HZSM-5 ทำให้พื้นที่ผิวที่วัดได้มีข้อมูลคลาดเคลื่อนไปจากทฤษฎี ดังผลการทดลองที่กล่าวไว้ข้างต้น จึงทำให้ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ได้ทำการเจือ Zr ในปริมาณ 2, 4 และ 6% ได้



บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมโลหะออกไซด์ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (CZA) ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเตรียมซีโอไลต์ HZSM-5 โดยทำการเจือโลหะ Zr ปริมาณ 0, 2, 4 และ 6% ด้วยเทคนิคการเอิบซุ่มแบบพอดิพร้อมทั้งเทคนิคโซนิเคท สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 จากการวิเคราะห์เปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของสารตัวอย่างในแต่ละช่วงอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (Cu, Zn, Al) พบว่า

- ที่อุณหภูมิ 153.488 องศาเซลเซียส ถึง 423.257 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเท่ากับ 7.96% เป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 และ CuCO_3 เป็น Al_2O_3 , ZnO , CuO เปรียบเทียบกับทฤษฎีพบที่อุณหภูมิการสลายตัว (decomposition temperature, T_d) เท่ากับ 150, 255 และ 289 องศาเซลเซียส [23], [24], [25] โดยหลังจากอุณหภูมิที่ 289 องศาเซลเซียส จะยังพบการสลายตัวของ CuCO_3 และ ZnCO_3 จึงทำให้พบการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวทางทฤษฎี

- ที่อุณหภูมิช่วง 423.257 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่สารเกิดปฏิกิริยาเมทัลออกไซด์ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยอาจจะต้องใช้เทคนิคอื่นเพื่อวิเคราะห์ผลที่อุณหภูมิช่วงนั้น

5.1.2 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ CZA ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ ซีโอไลต์ HZSM5 ที่มีปริมาณ Zr 0, 2, 4 และ 6% พบว่า CZA ก่อนเผาพบพีคของสารประกอบออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด โดยไม่ปรากฏการมีอยู่ของสารประกอบคาร์บอนेट ดังตำแหน่งต่อไปนี้ ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 35.481 และ 38.693 สอดคล้องกับ พีคมาตรฐานของ CuO [JCPDS หมายเลข 80-1917] ซึ่งเป็นเฟส Monoclinic ส่วนที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 32.152 และ 34.660 สอดคล้องกับ พีคมาตรฐานของ ZnO [JCPDS หมายเลข 36-1451] ซึ่งเป็นเฟส Hexagonal ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง CZA หลังเผาปรากฏเพียงแคพีคของ CuO แต่ไม่ปรากฏพีคที่สอดคล้องกับตำแหน่งของพีคมาตรฐาน ZnO และ Al_2O_3 ในฐานข้อมูล [JCPDS]

ส่วนซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% พบว่า ซีโอไลต์ HZSM-5 (a) พบพิกที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 7.907, 8.780, 23.031, 23.862 และ 30.324 ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2% (b) พบพิกที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 7.947, 8.823, 23.083 และ 23.911 ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 4% (c) พบพิกที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 8.053, 8.923, 23.141 และ 24.004 ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 6% (d) พบพิกที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 8.043, 8.969, 23.180 และ 23.014 ซึ่งสอดคล้องกับพิกมาตรฐานของ ซีโอไลต์ HZSM-5 [JCPDS หมายเลข 49-657] และยังพบพิกที่สอดคล้องกับพิกมาตรฐานของ ZrO_2 [JCPDS หมายเลข 17-0923] ที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 30.414, 30.450 และ 30.467 ตามลำดับพิกของซีโอไลต์ HZSM-5 มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2, 4 และ 6%

5.1.3 จากข้อมูลการหาล่องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ใน CZA ก่อนเผา มีองค์ประกอบเท่ากับ Cu 52.20%, ZnO 24.80% และ Al 1.91% ส่วน CZA หลังเผา มีองค์ประกอบ เท่ากับ Cu 51.10%, ZnO 25.90% และ Al 2.00% ซึ่งเป็นไปตามอัตราส่วนที่ใช้ในการทดลอง นอกจากนี้ องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% พบว่า ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 2% พบปริมาณ Zr เท่ากับ 4.79 % ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 4% พบปริมาณ Zr เท่ากับ 7.25 % และซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 6% พบปริมาณ Zr เท่ากับ 10.50 % ซึ่งพบ Zr เพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เติมลงไป 2, 4 และ 6% ตามลำดับ

5.1.4 จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ CZA พบว่า CZA มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface Area) 87.92 ตารางเมตรต่อกรัม, ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) มีปริมาณเท่ากับ 0.3144 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average Pore Diameter) เท่ากับ 2.229 นาโนเมตร ส่วนซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณของ Zr เท่ากับ 0, 2, 4 และ 6% พบว่า เมื่อเติม Zr ปริมาณ 4% ลงในซีโอไลต์ HZSM-5 ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่มีปริมาณมากที่สุดเท่ากับ 509.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ทำให้ปริมาตรรูพรุนมีจำนวนเพิ่มขึ้น เท่ากับ 0.09117 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลงเท่ากับ 2.409 นาโนเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZA และ ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ทำการเจือด้วย Zr มาทำการบดผสมกันเพื่อนำไปทดสอบกับเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้สามารถทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมได้
2. ควรเจือโลหะชนิดอื่น เช่น Pd, NH_4F , Ga และ colloidal silica ในซีโอไลต์ HZSM-5 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของโลหะชนิดต่างๆ
3. ควรศึกษาผลของ Si และ Al ที่อาจมีพฤติกรรมรบกวนกัน ซึ่งอาจส่งผลต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) ได้



เอกสารอ้างอิง

- [1] Reza Khoshbin, Mohammad Haghghi. “Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst”. Chemical Engineering Research and Design 91 (2013) 1111 -1122.
- [2] Suk-Hwan Kang, Jong Wook Bae, Ki-Won Jun , H.S. Potdar. “Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu–ZnO–Al₂O₃/Zr-modified zeolites”. Catalysis Communications (2008) 2035–2039.
- [3] ศศิธร อินทรชิต. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยขานอ้อย”. วิทยานิพนธ์ (วศ.ม.(วิศวกรรมเคมี)) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.
- [4] กุลธิดา ศิริรัตน์ และ ณัฐวรรณ ธรรมประสม. “การสังเคราะห์ไดเมทิลที่อุณหภูมิต่ำ”. วิทยานิพนธ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550
- [5] นิพนธ์ สิงห์ศักดิ์. “ปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต”. วิทยานิพนธ์ (วศ.ม. (วิศวกรรมเคมี)) -- สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2551.
- [6] คลพร ชูเกียรติสกุล, นันทพร เสรีประจักษ์รัตน์ และสุวณีย์ นาทะคำ. “การแตกตัวของน้ำมันพืชใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงเหลวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5”. วิทยานิพนธ์ (วศ.บ.(วิศวกรรมเคมี)) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553.
- [7] ชันธรรัตน์ หิรัญชนะโชค และ จตุพร ธีระกุล. “การสังเคราะห์สารอินทรีย์โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา”. วิทยานิพนธ์ ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541.
- [8] ปรียาพร ปวงคำไหล และ พชรินทร์ ลิ้มกุล. “การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากตะกอนน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาเชิงเร่ง”. วิทยานิพนธ์ (วศ.บ.(วิศวกรรมเคมี)) -- สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2551.
- [9] Available : <http://www.home.kku.ac.th/chuare/12/ultrasoniccleaner.pdf>(16 ตุลาคม 2556)
- [10] Available : http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569 (21 กุมภาพันธ์ 2557)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Available: http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm(17 ตุลาคม 2556)
- [12] Available : http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf_XRFs.htm (17 ตุลาคม 2556)
- [13] Available : http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/facilities_detail.php?categoryid=17&category_subid=32&detailid=122 (17 ตุลาคม 2556)
- [14] ปราโมทย์ ไชยเวช. 2552. ปีโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [15] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, and Prabir K. Dutta. 2003. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker.
- [16] Available : <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Zeolites> (14 ตุลาคม 2556)
- [17] P.S. Sai Prasad, Jong Wook Bae, Suk-Hwan Kang, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun. “**Single-step synthesis of DME from syngas on Cu–ZnO–Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites**”. Fuel Processing Technology 89 (2008) 1281 – 1286.
- [18] Kitima Pinkaew , Guohui Yang , Tharapong Vitidsant , Yuzhou Jin , Chunyang Zeng , Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki . “**A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas**”. Fuel 111 (2013) 727–732.
- [19] Dongsen Maoa, Jianchao Xia, Bin Zhang, Guanzhong Lu. “**Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO–ZnO–Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite**”. Energy Conversion and Management 51 (2010) 1134–1139.
- [20] Wensheng Ning , Hangyan Shen , Huazhang Liu. “**Study of the effect of preparation on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst**”. Applied Catalysis A: General 211 (2001) 153–157.
- [21] Available : <https://engineering.purdue.edu/~thomsonk/projects.html>(14 ตุลาคม 2556)
- [22] Available : <http://dc376.4shared.com/doc/MSQ4vww/preview.html>(17 ตุลาคม 2556)
- [23] Supab Choopun, Niyom Hongsith and Ekasiddh Wongrat (2010). **Metal-Oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique, Nanowires, Paola Prete (Ed.)**. (n.p.): InTech. 2010. 97-114.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [24] Mohammad Hossein Habibi, Bahareh Karimi. **“Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol–gel thermal decomposition of a CuCO₃ and ZnCO₃: TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations”**. (2013). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (n.p.)(2013), (n.p.).
- [25] Sylvia Britto, P. Vishnu Kamath. **“Thermal, solution and reductive decomposition of Cu–Al layered double hydroxides into oxide products”**. (2009). *Journal of Solid State Chemistry*. 182 (2009), 1193-1199.
- [26] Yadollah Tavan, Mohammad Reza Khosravi Nikou and Ahmad Shariati. **“Effect of the P/Al ratio on the performance of modified HZSM-5 for methanol dehydration reaction”**. (2014). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 (2014), 668–673
- [27] N.Khandan, M. Kazemeini and M. Aghaziarati. **“Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Employing Modified H-ZSM-5 Catalysts”**. (2009). *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 6 (2009), n.p.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และอะลูมิเนียมไนเตรดที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม โดยมีอัตราส่วนน้ำหนักโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดต่อซิงค์ไนเตรดต่ออะลูมิเนียมไนเตรด ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) เท่ากับ 6:3:1

ข้อมูล	มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	79.55
	มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	81.37
	มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไดออกไซด์ (Al_2O_3)	101.96
	มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	241.6
	มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	297.48
	มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียมไนเตรด ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	375.12

X คือ น้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์

Y คือ น้ำหนักของซิงค์ออกไซด์

Z คือ น้ำหนักของอะลูมิเนียมไดออกไซด์

เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด 500 ml

- ถ้าต้องการตะกอนประมาณ 6 g จะต้องชั่งสารมาปริมาณ

$$\begin{aligned} \frac{X}{6} &= \frac{79.55}{79.55+81.37+101.96} \\ X &= 1.8157 \\ X &= 1.8157 \\ &= 0.0228 \text{ mol} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องชั่งสารคอปเปอร์ไนเตรดมาปริมาณ $= 0.0228 \times 241.6 = 5.5085 \text{ g}$

จากนั้นนำมาละลายกับน้ำที่ปราศจากไอออนให้มีปริมาณ 500 ml

เตรียมสารละลายซิงค์ไนเตรด 500 ml

- ถ้าต้องการตะกอนประมาณ 3 g จะต้องชั่งสารมาปริมาณ

$$\begin{array}{rcl} X & = & \frac{81.37}{3} \\ & & 79.55+81.37+101.96 \\ X & = & 0.9286 \\ X & = & 0.9286 \\ & & \hline & & 81.37 \\ & = & 0.0114 \text{ mol} \end{array}$$

ดังนั้นต้องชั่งสารซิงค์ไนเตรดมาปริมาณ = $0.0114 \times 297.48 = 3.3912 \text{ g}$

จากนั้นนำมาละลายกับน้ำที่ปราศจากไอออนให้มีปริมาณ 500 ml

เตรียมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรด 500 ml

- ถ้าต้องการตะกอนประมาณ 3 g จะต้องชั่งสารมาปริมาณ

$$\begin{array}{rcl} X & = & \frac{101.96}{1} \\ & & 79.55+81.37+101.96 \\ X & = & 0.3879 \\ X & = & 0.3879 \\ & & \hline & & 101.96 \\ & = & 0.0038 \text{ mol} \end{array}$$

ดังนั้นต้องชั่งสารอะลูมิเนียมไนเตรดมาปริมาณ = $0.0038 \times 375.12 = 1.4254 \text{ g}$

จากนั้นนำมาละลายกับน้ำที่ปราศจากไอออนให้มีปริมาณ 500 ml

2. การคำนวณปริมาณของโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)



จากสมการ โมลของโซเดียมคาร์บอเนต = โมลของคอปเปอร์ไนเตรด = โมลของซิงค์-
ไนเตรด = โมลของอะลูมิเนียมไนเตรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการทดลองจะเตรียมสารละลายของโซเดียมคาร์บอเนตในปริมาณ 500 ml

$$\begin{aligned}
 \text{โมลของโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในปฏิกิริยา} &= \text{โมลของคอปเปอร์ไนเตรด} + \text{โมลของซิงค์-} \\
 &\quad \text{ไนเตรด} + \text{โมลของอะลูมิเนียมไนเตรด} \\
 &= 0.0228 + 0.0114 + 0.0038 \\
 &= 0.0380 \text{ mol} \\
 \text{ดังนั้นต้องใช้ปริมาณของโซเดียมคาร์บอเนต} &= 0.0380 \times 106 \\
 &= 4.0280 \text{ g} / 500 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

3. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

- ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีขนาดรูพรุน คือ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ทำการเจือสารละลาย เซอร์โคเนียม 2 %

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	100 g	เจือ	Zr	2 g
ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	5 g	จะต้องเจือ	Zr	$\frac{2 \times 5}{100} = 0.1 \text{ g}$

ในตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะต้องใช้ ซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 4.9 g และ Zr 0.1 g

ต้องเตรียมจากสารละลายเซอร์โคเรเนตคลอไรด์ จาก Zr 2 % = 0.1 g

จะต้องใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณ $\frac{322.25 \times 0.1}{91} = 0.3541 \text{ g}$

ต้องนำมาละลายน้ำในปริมาณ ทำการคำนวณดังนี้

ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ \times ปริมาณของ ซีโอไลต์ ที่ทำการเจือ Zr 2 % คือ

$$0.75 \text{ cm}^3/\text{g} \times 4.9 \text{ g} = 3.675 \text{ ml}$$

- ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีขนาดรูพรุน คือ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ทำการเจือสารละลาย เซอร์โคเนียม 4 %

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	100 g	เจือ	Zr	4 g
ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	5 g	จะต้องเจือ	Zr	$\frac{4 \times 5}{100} = 0.2 \text{ g}$

เพราะฉะนั้น ในตัวเร่งปฏิกิริยากรด ต้องใช้ ซีโอไลต์ HZSM-5 4.8 g และ Zr 0.2 g

เตรียมสารละลายเซอร์โคเรเนตคลอไรด์ จาก Zr 4 % = 0.2 g

จะต้องใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณ $\frac{322.25 \times 0.2}{91} = 0.7082 \text{ g}$

91

ต้องนำมาละลายน้ำในปริมาณ ทำการคำนวณดังนี้

ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ \times ปริมาณของ ซีโอไลต์ ที่ทำการเจือ Zr 4 % คือ

$$0.75 \text{ cm}^3/\text{g} \times 4.8 \text{ g} = 3.6 \text{ ml}$$

- ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีขนาดรูพรุน คือ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ทำการเจือสารละลาย เซอร์โคเนียม 6%

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g เจือ Zr 6 g

ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 g จะต้องเจือ Zr $\frac{6 \times 5}{100} = 0.3 \text{ g}$

100

เพราะฉะนั้น ในตัวเร่งปฏิกิริยากรด ต้องใช้ ซีโอไลต์ HZSM-5 4.7 g และ Zr 0.3 g

เตรียมสารละลายเซอร์โคเรเนตคลอไรด์ จาก Zr 6 % = 0.3 g

จะต้องใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณ $\frac{322.25 \times 0.3}{91} = 1.0623 \text{ g}$

91

ต้องนำมาละลายน้ำในปริมาณ ทำการคำนวณดังนี้

ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ \times ปริมาณของ ซีโอไลต์ ที่ทำการเจือ Zr 6 % คือ

$$0.75 \text{ cm}^3/\text{g} \times 4.7 \text{ g} = 3.525 \text{ ml}$$

ภาคผนวก ข

ผลการทดลอง

ตารางที่ ข-1 ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al ก่อนเผา

O	Al	Cu	Zn	Compton	Rayleigh	Norm.
	1.9 KCps	1121.0 KCps	644.7 KCps			
20.90%	1.91%	52.20%	24.80%	0.88	1.14	100.00%

ตารางที่ ข-2 ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al หลังเผา

O	Al	Cu	Zn	Compton	Rayleigh	Norm.
	2.4 KCps	1300.7 KCps	796.0 KCps			
21.00%	2.00%	51.10%	25.90%	1	1.15	100.00%

ตารางที่ ข-3 ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5

O	Al	Si	Fe	Cu	Compton	Rayleigh	Norm.
	1.6 KCps	40.2 KCps	2.7 KCps	2.9 KCps			
52.80%	2.18%	44.60%	0.172%	0.14%	0.92	1.11	100.00%

ตารางที่ ข-4 ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 2 %

O	Si	V	Zr	Compton	Rayleigh	Norm.
	34.1 KCps	6.9 KCps	203.1 KCps			
51.00%	41.60%	2.44%	4.79%	0.85	1.06	100.00%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-5 ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 4 %

O	Al	Si	Cr	Zr	Compton	Rayleigh	Norm.
	12.5 KCps	34.1 Kcps	26.8 KCps	447.7 KCps			
47.80%	12.50%	28.30%	4.03%	7.25%	0.83	1.06	100.00%

ตารางที่ ข-6 ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีปริมาณ Zr 6 %

O	Al	Si	Zr	Compton	Rayleigh	Norm.
	13.3 KCps	33.1 KCps	634.6 KCps			
47.70%	13.60%	28.10%	10.50%	0.83	1.08	100.00%

ตารางที่ ข-7 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu/Zn/Al

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY Cu/Zn/Al	
SURFACE AREA	8.792 m ² /g
PORE VOLUME	3.144 cc/g
PORE SIZE	22.29 nm

ตารางที่ ข-8 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY HZSM-5	
SURFACE AREA	4.924 m ² /g
PORE VOLUME	4.569 cc/g
PORE SIZE	2.23 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-9 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มี ปริมาณ Zr 2%

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY HZSM-5/2%Zr	
SURFACE AREA	4.642 m ² /g
PORE VOLUME	9.488 cc/g
PORE SIZE	2.512 nm

ตารางที่ ข-10 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มี ปริมาณ Zr 4 %

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY HZSM-5/4%Zr	
SURFACE AREA	5.094 m ² /g
PORE VOLUME	9.117 cc/g
PORE SIZE	2.409 nm

ตารางที่ ข-11 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มี ปริมาณ Zr 6 %

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY HZSM-5/6%Zr	
SURFACE AREA	5.060 m ² /g
PORE VOLUME	8.163 cc/g
PORE SIZE	2.346 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการคำนวณค่าเฉลี่ยขนาดผลึก โดยใช้สมการ Scherrer equation

จากสมการ Scherrer equation คำนวณหาขนาดอนุภาค

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

ตารางที่ข-12 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์ก่อนเผา

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.197	-	0.197	0.197	35.481	423	0.269	42.3
2	0.236	-	0.236	0.236	38.693	357	0.293	35.7
3	0.394	-	0.394	0.394	39.15	214	0.483	21.4
average								33.13

ตารางที่ข-13 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์หลังเผา

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.63	-	0.63	0.63	35.627	132	0.855	13.2
2	0.315	-	0.315	0.315	38.747	267	0.391	26.7
3	0.315	-	0.315	0.315	39.143	268	0.387	26.8
average								22.23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ข-14 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.079	-	0.079	0.079	7.907	1008	0.499	100.8
2	0.079	-	0.079	0.079	8.762	1009	0.45	100.9
3	0.098	-	0.098	0.098	23.031	827	0.21	82.7
4	0.118	-	0.118	0.118	23.862	688	0.244	68.8
5	0.118	-	0.118	0.118	30.324	698	0.19	69.8
average								84.6

ตารางที่ข-15 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5

ที่มีปริมาณ Zr 2%

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.098	-	0.098	0.098	7.947	813	0.616	81.3
2	0.079	-	0.079	0.079	8.823	1009	0.447	100.9
3	0.098	-	0.098	0.098	23.083	827	0.209	82.7
4	0.118	-	0.118	0.118	23.911	688	0.243	68.8
5	0.098	-	0.098	0.098	29.265	838	0.164	83.8
average								83.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ข-16 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5
ที่มีปริมาณ Zr 4%

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.118	-	0.118	0.118	8.053	675	0.731	67.5
2	0.157	-	0.157	0.157	8.923	508	0.878	50.8
3	0.118	-	0.118	0.118	23.141	687	0.251	68.7
4	0.118	-	0.118	0.118	23.004	687	0.253	68.7
5	0.276	-	0.276	0.276	29.965	298	0.45	29.8
average								57.1

ตารางที่ข-17 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของซีโอไลต์ HZSM-5
ที่มีปริมาณ Zr 6%

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.157	-	0.157	0.157	8.043	507	0.974	50.7
2	0.177	-	0.177	0.177	8.969	450	0.985	45
3	0.118	-	0.118	0.118	23.014	687	0.253	68.7
4	0.118	-	0.118	0.118	24.014	688	0.242	68.8
5	0.256	-	0.118	0.118	29.964	524	0.256	52.4
average								57.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้