

การเตรียมและทดสอบเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะทอมไมต์/

เอซซีเอสเอ็มไอวีที่ปรับปรุงด้วยไดอะทอมไมต์

สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF DIATOMITE
MODIFIED CuZnO/HZSM-5 CATALYSTS FOR DIMETHYL ETHER
SYNTHESIS



นางสาวชนิดา

ลายลักษณ์

นางสาวประภัสสร

สุวรรณธารม

นายภาณุพงศ์

เขวงเผ่าพันธุ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2557

การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/
เอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์
สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF DIATOMITE
MODIFIED CuZnO/HZSM-5 CATALYSTS FOR DIMETHYL ETHER
SYNTHESIS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้ใช้สำหรับงานที่ออกชื่อจากหน่วยงานไปมอบให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือเผยแพร่ข้อมูลข้างต้นไปยังผู้อื่นโดยไม่ได้รับอนุญาต
ปีการศึกษา 2557

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF DIATOMITE
MODIFIED CuZnO/HZSM-5 CATALYSTS FOR DIMETHYL ETHER
SYNTHESIS



Miss Chanida Lailux
Miss Prapassorn Suwantham
Mr. Panupong Chawengpaopan

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

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ACADEMIC YEAR 2014
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/
เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ สำหรับการสังเคราะห์
Preparation and Characterization of Diatomite Modified
CuZnO/HZSM-5 Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis

ชื่อนักศึกษา นางสาวชนิดา ลายลักษณ์ 54050158
นางสาวประภัสสร สุวรรณธรรม 54050207
นายภาณุพงศ์ เขวงเผ่าพันธุ์ 54050243

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2557

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2557

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร กรรมการ	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/ เฮกซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ สำหรับการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวชนิดา	ลายลักษณ์	54050158
	นางสาวประภัสสร	สุวรรณธรรม	54050207
	นายภานุพงศ์	เชวงเผ่าพันธุ์	54050243
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม		
ภาควิชา	เคมี		
ปีการศึกษา	2557		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี	ทองคำ	

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เฮกซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ผสมกับเฮกซีเอสเอ็มไฟว์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ โดยเทคนิคการผสมทางกายภาพ มีอัตราส่วนโดยมวลของเฮกซีเอสเอ็มไฟว์และไดอะตอมไมต์ที่ต่างกัน (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1) และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence, XRF) เทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนหรือบีอีที (BET) และเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) โดยพบว่าไดอะตอมไมต์มีองค์ประกอบหลักคือซิลิกา มีโครงสร้างผลึกของ cristobalite แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นผลึกสูง เมื่อไดอะตอมไมต์ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก แล้วเผาที่อุณหภูมิสูง มีรูพรุนสูงและมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อนำเฮกซีเอสเอ็มไฟว์มาผสมกับไดอะตอมไมต์ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่ออัตราส่วนของไดอะตอมไมต์เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : ไดเมทิลอีเทอร์, ไดอะตอมไมต์, เฮกซีเอสเอ็มไฟว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Preparation and Characterization of Diatomite Modified CuZnO/HZSM-5 Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis		
Students	Miss Chanida Lailux		54050158
	Miss Prapassorn Suwantham		54050207
	Mr. Panupong Chawengpaowpan		54050243
Degree	Bachelor of Science. Major Industrial Chemistry		
Department	Chemistry		
Academic Year	2014		
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montre Thongkam		

Abstract

This special project was studied the preparation of CuZnO/Diatomite modified H-ZSM-5 catalyst for dimethyl ether synthesis. CuZnO was prepared by co-precipitation technique. It was mixed with diatomite modified H-ZSM-5 by physical mixing technique with varied ratio (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), BET surface area measurement and scanning electron microscopy (SEM). It was revealed that the main chemical composition of diatomite was silica (SiO₂). XRD pattern was shown planes of crystalline SiO₂ with the high degree of crystallinity of cristobalite structure. When the diatomite was treated with hot H₂SO₄ and then calcined at high temperature, high porosity and surface area was obvious than natural diatomite. In addition, modified H-ZSM-5 was mixed with diatomite, the total surface area of catalyst was decreased as the increasing diatomite ratio.

Keyword : Diatomite, Dimethyl ether, H-ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือและความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำแนะนำให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดและเสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้ และคำแนะนำ จนสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้ในโครงการพิเศษนี้ได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดในการทำโครงการวิจัย

นางสาวชนิดา	ลายลักษณ์
นางสาวประภัสสร	สุวรรณธรรม
นายภานุพงศ์	เชวงเผ่าพันธุ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)	4
2.1.1 การนำมาใช้ประโยชน์	5
2.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	8
2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	12
2.1.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	16
2.1.5 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม	19
2.2 ไดอะตอมไมต์	20
2.2.1 สมบัติทางกายภาพของไดอะตอมไมต์	21
2.2.2 การนำไปใช้ประโยชน์	22
2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite)	23
2.3.1 สมบัติของซีโอไลต์	24
2.3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด การนำ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas)	32
2.5.1 กระบวนการในการผลิตก๊าซสังเคราะห์	33
2.6 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์	34
2.6.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)	34
2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	37
2.6.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET)	40
2.6.4 การวิเคราะห์โดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy)	42
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	46
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	49
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	49
3.2 สารเคมี	50
3.3 วิธีการสังเคราะห์	50
3.3.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์	50
3.3.2 การเตรียมเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์	52
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)	54
3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน	54
3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี	55
3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว	55
3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค	55
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	56
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ 4.1.1 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์นั้น ไม่นอนุญาติให้นำไปใช้ประ 56 ษณด้านการศึกษา
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอซซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยโคอะตอมไมต์	58
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	60
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)	60
4.2.2 การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมี (XRF)	64
4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET	65
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาค (SEM)	67
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	72
เอกสารอ้างอิง	74
ภาคผนวก	78
ภาคผนวก ก.	79
ภาคผนวก ข.	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น	4
2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์	19
2.3 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ และสารชนิดอื่น ๆ ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น	20
2.4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์ จากแหล่งลำปาง ต.น้ำโจ้ และ ต.บ้านกิว	22
2.5 แสดงค่า Isolated vibration และ Bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์	26
2.6 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น	43
3.1 อัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์ที่ทำการศึกษา	54
4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงออกไซด์ (CuZnO)	57
4.2 ร้อยละผลผลิตของไดอะตอมไมต์ หลังผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและความร้อน	59
4.3 แสดงอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์	60
4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง	65
4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงออกไซด์โดย BET	66
4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยไดอะตอมไมต์โดย BET	67
ก.1 การคำนวณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจากอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ต่อไดอะตอมไมต์	80
ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงออกไซด์	83
ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์	85
ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง	87
ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1	89

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ขอสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีโอกาสไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.6 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3	93
ข.7 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5	95



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง	7
2.2 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว	7
2.3 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล	8
2.4 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม	9
2.5 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล	9
2.6 การเปลี่ยนที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์	11
2.7 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง	11
2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)	17
2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธซ์ (Fluidized-bed reactor)	18
2.10 ลักษณะของไดอะตอมไมต์	21
2.11 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	25
2.12 Zeolite A	27
2.13 การแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์	27
2.14 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายและซีโอไลต์	28
2.15 ซีโอไลต์ (a) Zeolite A และ (b) Sodalite cage	29
2.16 ขั้นตอนการละลายของซิลิกาและการเกิดซีโอไลต์	31
2.17 เครื่อง X-ray Diffractometer	34
2.18 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	35
2.19 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	38
2.20 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของก๊าซด้วยป้อนีที	41
2.21 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการป้อนีที	42
2.22 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น	43
2.23 ขั้นตอนการเกิดรังสีฟลูออเรสเซนซ์	44
2.24 สัญลักษณ์ของรังสีเอ็กซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน	45

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีโอกาสให้นำไปใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ กรุณาแจ้งชื่อและตำแหน่งของภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มาให้ทราบด้วย

สารบัญญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการรีฟลักซ์	53
4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งก่อนเผา (ก.) และหลังเผาที่ 350 องศาเซลเซียส (ข.)	57
4.2 ไดอะตอมไมต์บริสุทธิ์ (ก.) และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง (ข.)	59
4.3 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.48-1548) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no. 36-1451)	61
4.4 แสดงโครงสร้างและความผลึกของไดอะตอมไมต์และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง เทียบกับโครงสร้างมาตรฐานของ α -Cristobalite (JCPDS no.39-1425)	62
4.5 แสดงโครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:2 เทียบกับเอชซีเอสเอ็มไฟว์ และไดอะตอมไมต์	63
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์	68
4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 2000 เท่า (ข.)	68
4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ที่ปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก และเผาที่อุณหภูมิสูง กำลังขยาย 1.000 เท่า	69
4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:1 (ก.), 1:2 (ข.) และ 1:3 (ค.) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า	70
ข.1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Alpha Cristobalite	82
ข.2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Tetrapropylammonium, ZSM-5	82
ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์	84
ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์	86
ข.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง	88
ข.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์	

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์ฯ การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปรภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ข.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2	92
ข.8 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3	94
ข.9 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5	96



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

หลายทศวรรษที่ผ่านมา พลังงานกลายเป็นส่วนสำคัญในทุกกิจกรรมของมนุษย์ ประมาณ 85% ของพลังงานที่ใช้ในโลกมาจากพลังงานเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ ได้แก่ ถ่านหิน ก๊าซธรรมชาติ และน้ำมันดิบ มนุษย์ใช้พลังงานเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ ทั้งการผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อให้แสงสว่างให้ความร้อน เป็นเชื้อเพลิงในการคมนาคมขนส่ง และการดำเนินงานในภาคอุตสาหกรรม พลังงานเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์จัดเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป กระบวนการทางธรณีวิทยาที่ทำให้เกิดเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์นั้นใช้เวลานานนับล้านปี และเมื่อความต้องการพลังงานของโลกเพิ่มขึ้น การขุดและนำเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์มาใช้จะทำให้ปริมาณน้ำมันสำรองของโลกลดลง ส่งผลให้ราคาน้ำมันตลาดโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ

ถึงแม้ว่าในหลายประเทศจะมีความสามารถในการผลิตน้ำมันดิบที่ค่อนข้างสูง แต่ยังไม่เพียงพอต่อความต้องการในประเทศ ประกอบกับปริมาณน้ำมันสำรองที่ลดลงเรื่อยๆ การพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่สามารถใช้แทนน้ำมันดิบจึงเริ่มได้รับความสนใจมากขึ้น เชื้อเพลิงชนิดสำคัญที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจศึกษาและวิจัยอยู่ ได้แก่ เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ซึ่งสามารถใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า หรือเพื่อขับเคลื่อนรถยนต์ GTL (Gas to Liquid), BTL (Biomass to Liquid) และ CTL (Coal to Liquid) ซึ่งมีสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน รวมถึง ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether, DME) ที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ [1]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) หรือ DME เป็นสารประกอบอีเทอร์ มีสถานะเป็นก๊าซ ไม่มีสีที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ สามารถใช้แทนก๊าซหุงต้มได้ เนื่องจากมีสมบัติคล้ายกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas, LPG) [2] นอกจากนี้ ดีเอ็มอียังสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนน้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากมีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55-60 และเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดสูง กระบวนการเผาไหม้ดีเอ็มอีเกิดได้อย่างสมบูรณ์ จึงไม่เกิดเขม่า และปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ NO_x ในปริมาณต่ำ อีกทั้งดีเอ็มอีไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน จึงไม่ก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) [3] การผลิตดีเอ็มอีต้องอาศัยกระบวนการทางเคมี 2 กระบวนการ คือ การเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลโดยกระบวนการ Methanol synthesis ดำเนินการโดยใช้ metal oxide (Cu/ZnO , $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ เป็นต้น)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME โดยใช้กระบวนการ Methanol dehydration โดยใช้ solid acid (γ -Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂, ion exchange, zeolite เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลายงานวิจัยศึกษาการใช้ซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากเมทานอล พบว่า HZSM-5 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรสูง อย่างไรก็ตาม การใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดผลิตภัณฑ์ชั้นสอง (secondary product) คือ ไฮโดรคาร์บอนและ coke ขึ้น เนื่องจากความแรงของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ส่งผลให้ความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ต่อการเกิดดีเอ็มอีต่ำกว่า 100% [4] นอกจากนี้ซีโอไลต์เป็นที่ต้องการมากในอุตสาหกรรมเคมี เป็นผลให้ซีโอไลต์มีมูลค่าสูงในเชิงพาณิชย์ จึงมีแนวโน้มที่จะนำไดอะตอมไมต์ ซึ่งมีองค์ประกอบหลักของซิลิกาและอะลูมินา [5] มาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อลดปริมาณการใช้ซีโอไลต์และเป็นการเพิ่มมูลค่าของไดอะตอมไมต์

เนื่องจากเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) มีความเป็นกรดสูง จึงนำไดอะตอมไมต์มาปรับปรุงความเป็นกรดของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์แตกต่างกัน และวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (CuZnO) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.2.2 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (Z) ที่ปรับปรุงด้วย Diatomite (D) โดยมีอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 ต่อไดอะตอมไมต์ต่างกัน (Z:D = 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1)

1.2.3 ศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, XRF, SEM และ BET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์ (Cu : Zn) เป็น 1:1 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 : ไดอะตอมไมต์ แตกต่างกัน (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1) ด้วยวิธีกวนผสม (physical mixing)

1.3.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ CuZnO : Diatomite-HZSM-5 เป็น 2:1 ด้วยวิธีกวนผสม (physical mixing)

1.3.4 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังต่อไปนี้

- วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึก ด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD)
- วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ด้วยวิธี X-ray fluorescence (XRF)
- วิเคราะห์รูปร่างและขนาดของผลึก ด้วยวิธี Scanning Electron Microscopy (SEM)
- วิเคราะห์พื้นที่ผิว ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

1.4.2 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์โตเมทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงประวัติและข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอซซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ รวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) [4]

ไดเมทิลอีเทอร์ สูตรเคมีคือ CH_3OCH_3 มีสถานะเป็นก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด สามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่อถูกอัดภายใต้ความดัน สามารถลุกติดไฟได้ มีจุดเดือดที่ $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีความดันไอ 0.6 MPa ที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ นิยมนำมาใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquid petroleum gas, LPG) เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกัน ดังแสดงในตาราง 2.1 อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ และยิ่งไปกว่านั้นดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูงถึง 55-60 มีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่ต่ำ ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำมาในเครื่องยนต์ดีเซลได้ด้วย ดังนั้นดีเอ็มอีจึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่น่าสนใจมากที่สุด ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [5]

สมบัติ	มีเทน	เมทานอล	DME	น้ำมันดีเซล	โพรเพน
สูตรโมเลกุล	CH_4	CH_3OH	CH_3OCH_3	-	C_3H_8
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	-161	65	-25	180-370	-42
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ 293 K	-	0.79	0.67	0.84	0.49
ความจำเพาะ (ในสถานะก๊าซเมื่อเทียบกับอากาศ)	0.55	-	1.59	-	1.52
ความดันไอ (atm) ที่ 293 K	-	-	6.1	-	9.3
จุดวาบไฟ (K)	905	743	623	-	777
ค่าซีเทน	55.23	21.1	28.9	41.86	46.46

เอกสารที่ค่าซีเทน สารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น 55-60 อนุภาค 40-55 ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะค่าความร้อนสุทธิ ทั้งห้ามมิให้คัดลอก 50.23 10.23 21.1 28.9 ของเอกสาร 41.86 ครั้งที่ 46.46 ไปใช้

2.1.1 การนำมาใช้ประโยชน์

2.1.1.1 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง [1,6]

เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว จึงสามารถนำไดเมทิลอีเทอร์มาเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวโดยไม่ต้องทำการปรับปรุงเครื่องยนต์หรือดัดแปลงเครื่องยนต์ เชื้อเพลิง แม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์มีค่าความร้อนสุทธิต่อน้ำหนักเป็น 28.90 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 65 ของโพรเพนที่มีค่าความร้อนสุทธิต่อน้ำหนักเป็น 91.25 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อเทียบกับในขนาดของปริมาณของดัดแปลงที่เท่ากันแล้วค่าความร้อนที่ได้จะเป็นร้อยละ 85 ของโพรเพน เนื่องจากในสถานะของเหลว ไดเมทิลอีเทอร์มีความหนาแน่นมากกว่าโพรเพน 1.37 เท่า แต่ไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่าจึงมีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง

นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ เห็นได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 40-55 ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากค่าซีเทนที่สูงกว่าแล้วยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงทำให้เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และลดปริมาณการเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน

จะเห็นได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์นั้นช่วยลดการเกิดฝุ่นละออง ซัลเฟอร์ออกไซด์และไนโตรเจนออกไซด์ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงอาจเรียกไดเมทิลอีเทอร์ว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งได้ จากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

1. ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน

2. การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน

3. ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกสิ่งนี้ไปเผยแพร่หรือใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นใดของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

2.1.1.2 เชื้อเพลิงที่ใช้ในบ้าน [7]

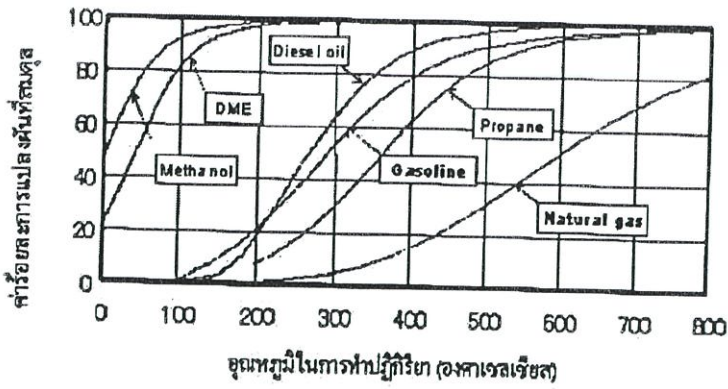
ในประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านไม้และฟืนเป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มทำให้มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นมลภาวะทางอากาศ ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมภายหลัง จึงมีการพัฒนาใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้พบว่าสามารถใช้โดเมทิลอีเทอร์แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลวเป็นอย่างมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้มีแนวคิดในการนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้ทดแทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว และเนื่องจากก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดที่ต่ำกว่าโดเมทิลอีเทอร์ โดยก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด -42.1 องศาเซลเซียส ส่วนโดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือด -25 องศาเซลเซียส โดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถอัดตัวเป็นของเหลวโดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้โดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่ายกว่าและด้วยสมบัติที่คล้ายคลึงกันและไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะโดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถผลิตใช้แทนโรงงานที่ผลิตก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

2.1.1.3 เซลล์เชื้อเพลิง [8]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนอีกชนิดหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิงทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้เกิดขึ้น หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนเกิดขึ้น

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้ มีเทน เมทานอล เอทานอลและน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับโดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอลดังแสดงในรูปที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

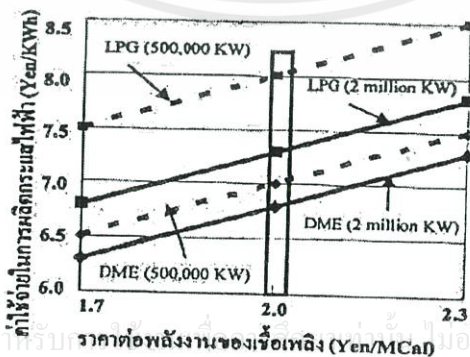


รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [9]

2.1.1.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ปัจจุบันในประเทศไทยมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเริ่มจากการนำก๊าซปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีสมบัติในการลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่เกิดปัญหาในการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไปและมีซัลเฟอร์ที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน

เนื่องจากสาเหตุเหล่านี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) เพื่อทำเป็นก๊าซสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป โดยการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายของการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น รูปที่ 2.2 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว [9] ที่มีการนำไปใช้

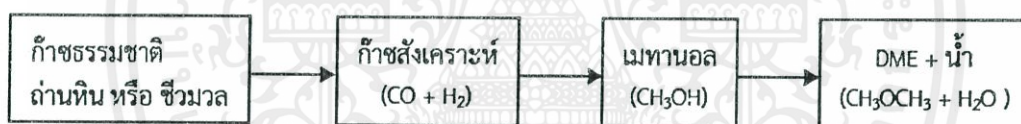
จากรูปที่ 2.2 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่ว่ากำลังการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว

2.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [4,5]

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยการสังเคราะห์แบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1.2.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน (ก๊าซสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล (Methanol formation) จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ

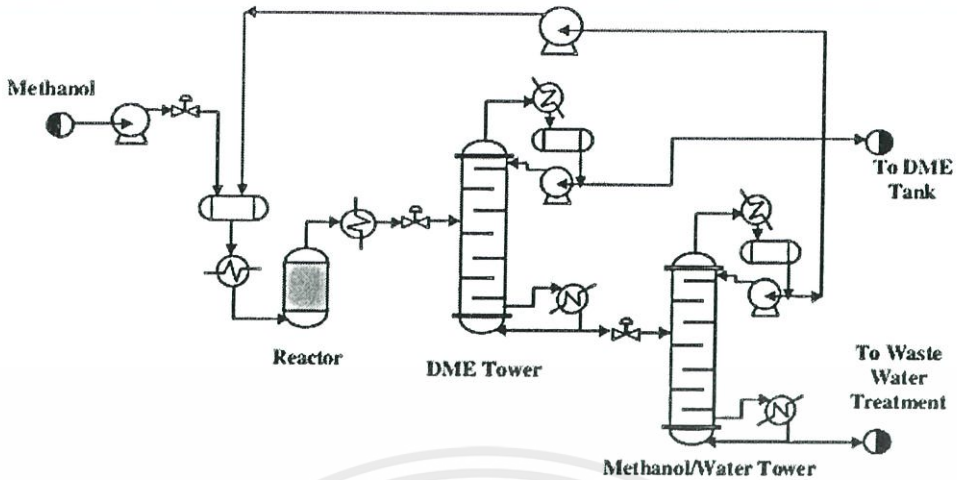


รูปที่ 2.3 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

แต่เดิม DME ผลิตได้จากจากก๊าซสังเคราะห์ในกระบวนการด้วย 2 ขั้นตอน โดยเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol Synthesis หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME โดยกระบวนการ Methanol Dehydration แผนผังของกระบวนการนี้แสดงในรูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชันแสดงดังสมการ 2.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

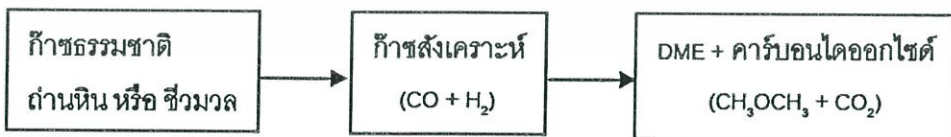


รูปที่ 2.4 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม [4]

การสังเคราะห์ DME แบบ 2 ขั้นตอนนั้นมีความยุ่งยากใช้เวลานานและต้นทุนการผลิตสูง ประกอบกับสารละลายเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกายและระบบประสาทตาจึงได้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิต DME อย่างต่อเนื่องเพื่อลดเวลาและต้นทุนการผลิตให้น้อยลง

2.1.2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

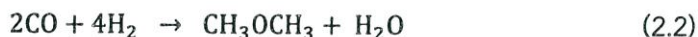
การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ ก๊าซสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



รูปที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 สัดส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์ที่ต่างกันจะ
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อ

ไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ 2.2



สมการ 2.2 เป็นการรวม 4 ปฏิกิริยาที่เป็นพื้นฐานเข้าด้วยกัน ดังนี้

การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์ :



การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์ :



Water gas shift (WGS) :



Methanol dehydration :

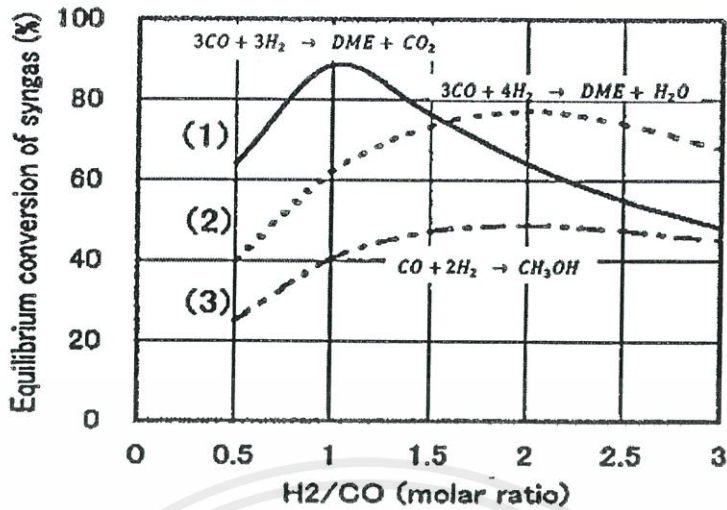


ส่วนการสังเคราะห์จากก๊าซสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นดังสมการ 2.7



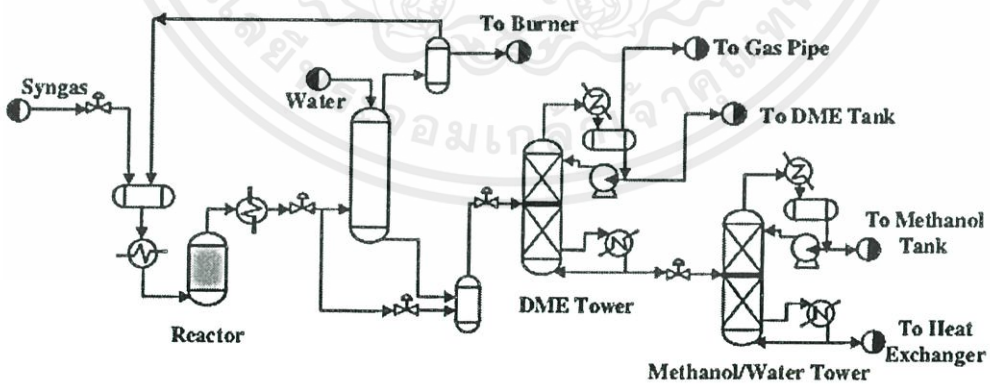
สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูป 2.6 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากก๊าซที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.2 สัดส่วนก๊าซที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.7 สัดส่วนก๊าซที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงสุดคือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของก๊าซ H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์ [10]

กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหิน หรือชีวมวล หรือก๊าซที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย รูปที่ 2.7 แสดงแผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง



รูปที่ 2.7 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [4]

หลายงานวิจัยทำการค้นหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ซึ่งทำให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง (DME selectivity) และการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและ coke ต่ำ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (syngas to DME) คือ bi-functional catalyst ประกอบด้วย โลหะออกไซด์ สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้การใช้ bi-function catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 K. และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ ได้แก่ CuO, ZnO, Al₂O₃ และ Cr₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่ γ -Al₂O₃, Alumina-silica, TiO₂-ZrO₂, clay, ion exchange resin, Boehmite (AlOOH) และซีโอไลต์ เช่น HZSM-5, HY, mordenite, SAPO, MCM, ferrierite, chabazite และ H-beta ในขณะที่เดียวกัน สามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid ด้วยซิลเฟต, เซอร์โคเนียม, เหล็ก, ซิลิกา, ฟอสฟอรัส, B₂O₃ และ raw metal เพื่อให้ความเป็นกรดเหมาะสม เกิด CO conversion สูงและ by-product (light olefins และ heavy hydrocarbon) ต่ำ

2.1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

1. โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้น และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าว จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะตัวนั้นๆ หากโลหะว่องไวมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โลหะว่องไวที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu)

2. ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับ ช่วยให้เกิดการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่เป็นโลหะว่องไวบนผิวของตัวรองรับ ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากจะทำให้โลหะว่องไวมีโอกาสในการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล เช่น ZnO, ZrO₂, SiO₂, MgO และ Al₂O₃ เป็นต้น

3. ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมจะช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น มีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมินา (Al₂O₃) ช่วยให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ป้องกันไม่ให้โลหะว่องไวเกิดการเกาะรวมตัวกัน โครเมียม(Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น water gas shift (WGS)) และช่วยให้ CuO เกิดการรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

2.1.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยา และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง นอกจากนี้ γ -Al₂O₃ มีความว่องไว แต่สามารถดูดซับน้ำได้ดี เป็นสารที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ด้วยเหตุนี้เอง เมื่อมีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว เนื่องจาก γ -Al₂O₃ ไม่เหมาะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งมีน้ำเกิดขึ้นประมาณ 20-30% [26]

ซีโอไลต์เป็นผลึกของอะลูมิโนซิลิเกตที่มีโพรง (cage) หรือช่อง (channel) ในโครงสร้าง ในอุตสาหกรรมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับและสารแลกเปลี่ยนไอออน มีการนำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ในกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล ในช่วงอุณหภูมิ 250-400 °C ความดันกว่า 18 บาร์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวสูง เนื่องจากมีรูพรุนขนาดไมโครบนพื้นผิว อย่างไรก็ตาม รูพรุนขนาด

ไมโครของซีโอไลต์นั้น ทำให้สารไม่สามารถแพร่ผ่านรูพรุนได้สะดวก เป็นผลให้ความจำเพาะในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (selectivity) ต่ำลง และทำให้เกิดผลิตภัณฑ์รองและสารประกอบคาร์บอนขึ้นได้ เช่น เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) เป็นซีโอไลต์ที่นิยมใช้ในกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ มีรูพรุนขนาดไมโคร มีความว่องไวสูงและความเสถียรต่อปฏิกิริยา แต่ค่าจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำกว่า 100% เนื่องจากความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และรูพรุนขนาดไมโครของ H-ZSM-5 ซึ่งทำให้สารแพร่ผ่านรูพรุนได้ช้าลง จึงอาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รอง (by-product) หรือ coke ขึ้น [2]

Surface acidity of methanol dehydration catalysts

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้น ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (acidity) ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำ เมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูง จะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง หรือกรดที่แรง ก็อาจทำให้เกิด coke ได้เช่นเดียวกัน

ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง อาจเป็นกรดชนิดบรอนสเตส (Bronsted acid) หรือลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base

2.1.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [4,15]

1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นวิธีที่นิยมอย่างมาก ทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ (precipitator) ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรต อะซีเตต ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยมเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การทำให้เอิบซุ่ม (Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไปโดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ซุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

3. การทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม แต่จะทำให้อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการพรีเทเมนต์ต่อไป

4. การผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ ในการสังเคราะห์ดีเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมกันทางกายภาพ (physical mixing) จะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) หรือการทำให้เอิบซุ่ม (Impregnation) [4]

2.1.3.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation) [4]

โดยปกติแล้วการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากการรวมตัวของคอปเปอร์ (sintering) หรือเกิด coke เนื่องจาก strong acid site หรือความเป็นพิษเนื่องจากสิ่งเจือปนที่มากับแก๊สสังเคราะห์ และสิ่งที่กีดขวาง acid site ของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการเกิดไฮโดรคาร์บอนบนซีโอไลต์ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเชื่อว่าเกิดจากสองกลไกสำคัญคือ acid site ถูกปกคลุม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเนื่องจากการดูดซับ coke และรูพรุนมีสิ่งกีดขวาง ซึ่งตะกอนคาร์บอนในโพรงหรือช่อง ทำให้ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้ ดังนั้นสารตั้งต้นจะไม่สามารถเข้าไปถึง active site ภายในรูพรุน นอกจากนี้เป็นที่ทราบว่าการเกิด coke บนซีโอไลต์เป็น shape-selectivity process ซึ่งพบว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มีการเสื่อมสภาพโดยการเกิด coke มากกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง

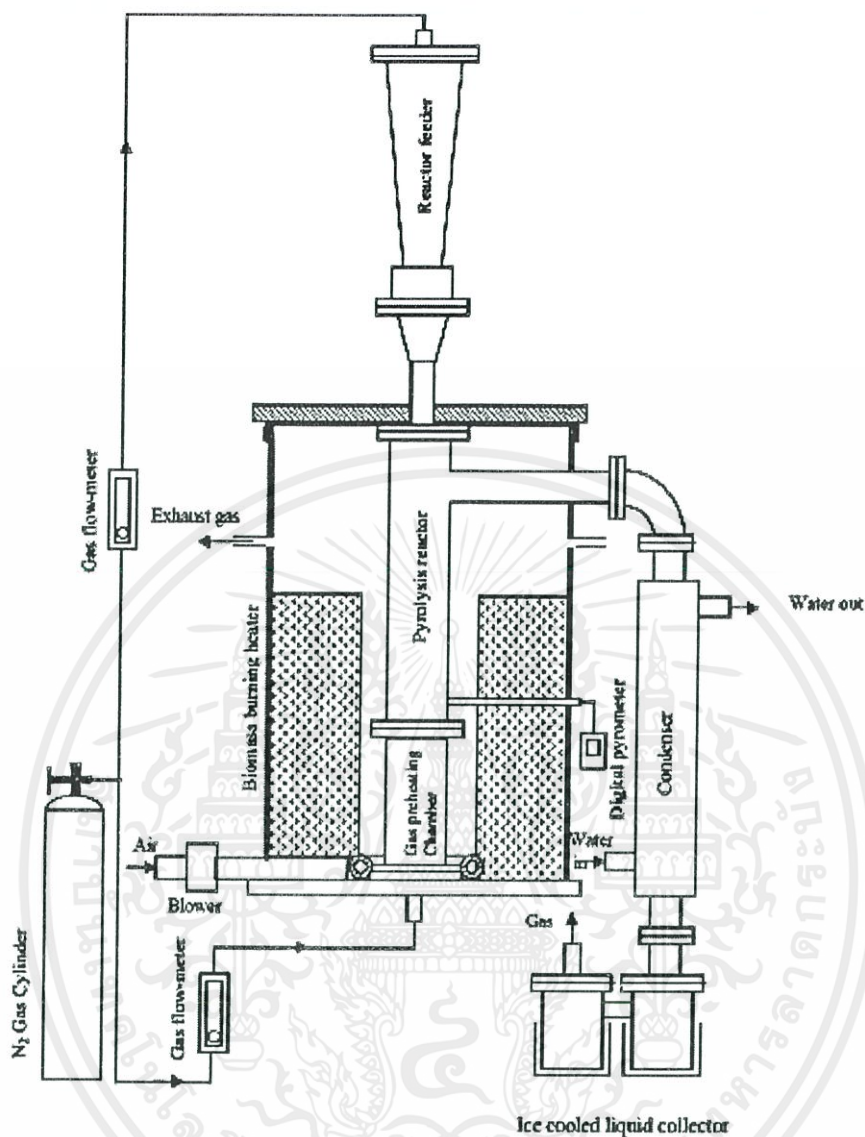
H-ZSM-5 มีความสามารถในการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รอง (byproduct) สูง และไฮโดรคาร์บอนสามารถเปลี่ยนไปเป็น coke ซึ่งจะปกคลุมรูพรุนของซีโอไลต์ เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ อย่างไรก็ตาม การเสื่อมสภาพจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากมีอนุภาคของไฮโดรเจน ซึ่งขัดขวางกลไกการเกิด coke อยู่ ปรากฏการณ์นี้สามารถควบคุมโดยใช้โซเดียม (Na) ปรับปรุงซีโอไลต์เพื่อทำให้ปริมาณของ Bronsted site มีความเหมาะสมและลดความแรงของกรดของ H-ZSM-5 การเพิ่มซิลิกาใน ZSM-5 เป็นวิธีที่ช่วยปรับปรุงความต้านทานในการสร้างคาร์บอน

2.1.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [4]

2.1.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เนื่องจากความเรียบง่ายและค่าใช้จ่ายที่ต่ำ เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มากที่สุดทั้งในห้องปฏิบัติการก็คือเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ในระบบดังกล่าว ข้อจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสจะถูกกำจัดโดย gas-solid contactor นอกจากนี้การดำเนินงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นทางเลือกที่น่าสนใจที่ทำให้อุณหภูมิตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์จากทางเข้าจนถึงทางออกมีความเหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวดูดซับภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้นตัวดูดซับจะไม่มีการเคลื่อนที่เลยในขณะที่มีการให้ความร้อนจนกระทั่งตัวดูดซับแตกตัวจนหมด สิ่งเดียวที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในเครื่องปฏิกรณ์คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหล เครื่องปฏิกรณ์นี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุดจึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากในการทดสอบไม่จำเป็นต้องใช้ตัวดูดซับปริมาณมากนัก ลักษณะการทำงานของระบบจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง ซึ่งเมื่อตัวดูดซับที่ป้อนเข้าสู่ถังเกิดปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นเรียบร้อยแล้วก็ต้องทำการเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งออกจากถังแล้วป้อนตัวดูดซับใหม่ลงไป เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) [11]

2.1.4.2 Slurry phase reactors

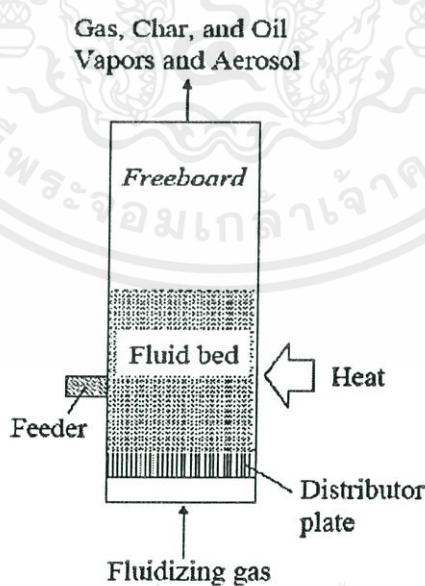
นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว เครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้กันทั่วไปในเทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรงคือ Slurry phase reactors ใน three-phase slurry reactors ก๊าซสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกเป็นฟองในตัวทำละลายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มีการลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนที่ดี ในหนึ่งขั้นตอนของการสังเคราะห์สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมาก สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ก๊าซไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเชิงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้สังเคราะห์ที่ถูกการถ่ายโอนจากฟองก๊าซไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลวและจากนั้นจะไปยังตัวเร่ง

ปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามที่การควบคุมอุณหภูมิของ slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากตัวทำละลายมีความจุความร้อนมาก

2.1.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุบดสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้นวัสดุบดจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายในถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุบดเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นป้อนวัสดุบดเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุบดเข้าถึงภายในถังก็จะถูกก๊อชตัวพา ทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุบดแตกตัวหมดก็ทำการป้อนวัสดุบดเข้าไปใหม่ จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุบดจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องแต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.9

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ได้รับการเสนอโดยนักวิจัย ว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่สมบูรณ์แบบสำหรับการสังเคราะห์ DME ปฏิกรณ์แบบนี้สามารถกำจัดความร้อนได้ดีเนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตาม การชนกันระหว่างอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้มีการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น **รูปที่ 2.9** เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized-bed reactor) [11] ครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [4]

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์	ลักษณะเฉพาะ/การใช้	ประโยชน์ต่อโรงงาน DME	ข้อควรระวัง
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> • เรียบง่ายและราคาถูก • เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในก๊าซเฟส • สำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่มีความร้อนต่ำ • มีการเปลี่ยนแปลงสูงโดยลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ 	-	<ul style="list-style-type: none"> • การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา • มีก๊าซสังเคราะห์หมุนเวียนกลับมาสูง • การลงทุนสูง • Pressure drop สูง
เครื่องปฏิกรณ์ slurry (Slurry phase reactor)	เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในก๊าซเฟส	จัดการกับการถ่ายเทความร้อนได้ดี	<ul style="list-style-type: none"> • อุปกรณ์มีความซับซ้อน • มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตไหล (Fluidized-bed reactor)	เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในก๊าซเฟส	<ul style="list-style-type: none"> • ความต้านทานการถ่ายโอนมวลก๊าซ-ของแข็งต่ำ • ควบคุมอุณหภูมิได้ดี • การเปลี่ยนแปลงสูงและไม่จำเป็นต้องหมุนเวียน • ความดันในการดำเนินการปานกลาง 	<ul style="list-style-type: none"> • มีการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับผนังของเครื่องปฏิกรณ์ • มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.5 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็เป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global Warming) ดังแสดงดังตารางที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาคือเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำหรือเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม หากมีข้อผิดพลาดหรือข้อสงสัย กรุณาแจ้งให้เราทราบ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ และสารชนิดอื่นๆที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น [5]

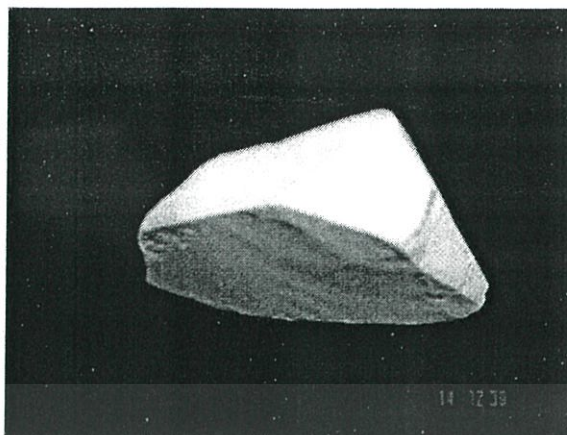
สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	30 ปี	40 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.3 ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่นๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้ว่าจะผ่านไปนานถึง 500 ปี ก็ยังไม่สามารถสลายตัว อีกทั้งยังไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนด้วย หรือเห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ทำให้โลกอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้น ทำให้ไม่มีผลกระทบต่อภัยพิบัติทางอากาศเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน

2.2 ไดอะตอมไมต์ [3,12]

ไดอะตอมไมต์มีชื่อเรียกทั่วไปว่าดินเบา (Diatomite, Diatomaceous earth, Kieselguhr, Fossil flour and infusorial earth) เป็นหินตะกอนชนิดหนึ่ง เกิดจากการตกตะกอนทับถมกันของเปลือกสาหร่ายเซลล์เดียวที่มีขนาดเล็กมาก สาหร่ายเซลล์เดียวนี้ เรียกว่า ไดอะตอม ผนังเปลือกของไดอะตอมจะมีรูพรุนจำนวนมาก ทำให้ไดอะตอมมีความหนาแน่นของมวลรวมน้อย น้ำหนักจึงเบากว่าดินทั่วไป เปลือกของไดอะตอมประกอบด้วยซิลิกา 80 - 90 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นซิลิกาเนื้อโอปอล (opaline silica) ไดอะตอมไมต์มีรูปร่างและขนาดต่างกันตั้งแต่ 5 - 1000 ไมครอน มีสูตรเคมี $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ไดอะตอมไมต์ผลิตมากที่สุดในประเทศสหรัฐอเมริกา โรมานีเย สหภาพโซเวียต ฝรั่งเศส เดนมาร์ก และประเทศอื่น ๆ ส่วนในประเทศไทยพบไดอะตอมไมต์หลายแห่งและพบมากที่สุดที่จังหวัดลำปาง บริเวณ อ.เมือง อ.เกาะคา และ อ.แม่ทะ มีปริมาณแร่สำรองมากกว่า 240 ล้านตัน



รูปที่ 2.10 ลักษณะของไดอะตอมไมต์ [12]

2.2.1 สมบัติทางกายภาพของไดอะตอมไมต์

2.2.1.1 ไดอะตอมไมต์บริสุทธิ์ ประกอบด้วยชิ้นส่วนของเซลล์ไดอะตอม ที่มีขนาด 2-63 ไมโครเมตร แต่สารปนเปื้อนในแร่ไดอะตอมไมต์ อาจเปลี่ยนขนาดของอนุภาคได้

2.2.1.2 ไดอะตอมไมต์บริสุทธิ์มีค่าความถ่วงจำเพาะ 2.0-2.1 ความเป็นรูพรุนมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ และมีความหนาแน่นโดยรวม 0.2-0.4 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สิ่งเจือปนจะมีผลต่อการเพิ่มค่าความถ่วงจำเพาะ ความหนาแน่นโดยรวม ความเป็นรูพรุนและขนาดอนุภาค

นอกจากนี้ ไดอะตอมไมต์ยังมีสมบัติที่น่าสนใจคือ มีความพรุนตัวสูง มีพื้นที่ผิวมาก เชื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาและการนำความร้อนต่ำ ไดอะตอมไมต์มีสีแตกต่างกันไปตามแหล่งที่อยู่และสิ่งเจือปน ที่พบทั่วไปจะมีสีชมพู น้ำตาล ส้ม เทา และสีขาว ไดอะตอมไมต์สีขาวจะมีคุณภาพดี เนื่องจากมีสิ่งเจือปนต่ำ ไดอะตอมไมต์จากแหล่งที่ต่างกันนอกจากสีจะต่างกันแล้ว รูปร่าง ขนาด สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพก็แตกต่างกันด้วย จะเห็นได้จากตารางที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์ในประเทศไทยจากแหล่งที่ต่างกัน 2 แหล่งในจังหวัดลำปางซึ่งทำการวิเคราะห์ทางองค์ประกอบโดยวิธี Wet analysis [13]

ตารางที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์ จากแหล่งลำปาง ต.น้ำใจ และ ต.บ้านกิว

องค์ประกอบ (%)	ต.น้ำใจ	ต.บ้านกิว
SiO ₂	71.81	72.36
Al ₂ O ₃	13.87	13.10
CaO	0.47	0.37
MgO	0.27	0.51
Fe ₂ O ₃	4.53	3.65
Na ₂ O	0.62	0.18
P ₂ O ₅	0.05	0.01
TiO ₂	0.43	0.42
MnO	0.01	0.01
K ₂ O	1.03	1.35
H ₂ O	1.00	0.98
Ignition loss	6.27	6.47

2.2.2 การนำไปใช้ประโยชน์

2.2.2.1 อุตสาหกรรม

ในปี ค.ศ. 1866 อัลเฟรด โนเบลได้ค้นพบว่าสารไนโตรกลีเซอรินสามารถทำให้เสถียรมากกว่าถ้าถูกดกกลืนในไดอะตอมไมต์ และไนโตรกลีเซอรินที่เก็บกับไดอะตอมไมต์มีความปลอดภัยมากกว่า ไนโตรกลีเซอรินแบบปกติ ต่อมาเขาได้จดสิทธิบัตรที่ประดิษฐ์ไดนาไมต์ขึ้น ในปี 1867

2.2.2.2 สารกรอง

ส่วนมากใช้ไดอะตอมไมต์ประมาณ 68% ซึ่งเป็นสารกรองขนาดกลางสำหรับกรองน้ำในสระว่ายน้ำ เหตุที่ใช้เป็นสารกรองเพราะมันมีรูพรุนจำนวนมาก สารกรองขนาดเล็ก ในทางเคมีชื่อ Celatom หรือ Celite ใช้ในการกรองน้ำดื่ม และกรองในอุตสาหกรรมของเหลวอื่นๆ เช่น เบียร์ ไวน์ นอกจากนี้ใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น กระดาษ สี เซรามิก สบู่ ผงซักฟอก

2.2.2.3 สารขัดถู

ไดอะตอมไมต์ใช้เป็นสารขัดถูอย่างอ่อนโยน โดยใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยาสีฟัน สารขัดเครื่องโลหะ และสครับขัดหน้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ยกเว้นกรณีที่มีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2.4 สารฆ่าแมลง

ไดอะตอมไมต์เป็นผงขนาดเล็กสามารถดูดซึมของเหลวจากชั้นนอกสุดที่เป็นสารเคลือบของแมลง ทำให้แมลงตายได้

2.2.2.5 สารฉนวนกันความร้อน

ไดอะตอมไมต์มีลักษณะเป็นฉนวนกันความร้อน ใช้ในการผลิตวัตถุดิบไฟไหม้ได้

2.2.2.6 สาร DNA บริสุทธิ์

ไดอะตอมไมต์สามารถสกัดเอา DNA ออกมา ในสารเคมีเข้มข้นสูง เมื่อเทียบกับสารจำพวกซิลิเกตอื่นๆ ไดอะตอมสามารถสกัดออกมาได้ทั้ง DNA RNA และสารจำพวกโปรตีน

2.2.2.7 การเกษตร

ในธรรมชาติไดอะตอมไมต์น้ำจืดใช้ในการการเกษตรโดยใช้ผสมกับสารเพื่อไม่ให้สารจับเป็นก้อน เช่น ผสมในสารฆ่าแมลง สามารถใช้กำจัดหนอน โดยสารฆ่าแมลงดังกล่าวเป็นสารอินทรีย์ทำให้มีความปลอดภัยต่อผู้บริโภค

2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite) [14]

ซีโอไลต์เป็นแร่ที่ประกอบด้วย ผลึกของอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีน้ำ ผลึกของโลหะอัลคาไลน์ หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทซึ่งโดยมากจะเป็นโลหะโซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม สตรอนเชียม และแบเรียม โดยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์จะมีลักษณะเป็น โครงสร้าง 3 มิติ ของอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4) และซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) ซึ่งประกอบด้วยอะลูมิเนียมซิลิเกต โดยมีการเชื่อมต่อของอะตอมออกซิเจนอะตอมแบบไม่สิ้นสุดคือเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer)

สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์เป็นดังนี้



n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) โดยมากเท่ากับ 1 และ 2 ของโลหะอัลคาไลน์ หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ตามลำดับ

x คือ จำนวนโมลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซีโอไลต์อาจเกิดขึ้นตามธรรมชาติในรูปของแร่ธาตุ หรืออาจสังเคราะห์ขึ้นได้โดยกระบวนการทางเคมี เพื่อประโยชน์ทางการค้า ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะเจาะจง รวมทั้งอาจมีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในห้องปฏิบัติการเพื่อประโยชน์ในการศึกษาลักษณะทางเคมีของซีโอไลต์เองด้วย

2.3.1 สมบัติของซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึก มีรูพรุนระดับจุลภาค ทำให้มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่เป็นเอกลักษณ์อยู่ 3 ประการ คือ

1. สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccants)
2. สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange)
3. สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieving)

2.3.1.1 สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccants)

ซีโอไลต์ในธรรมชาติจะมีอัตราส่วน Si/Al ต่ำ ซึ่งจะมีความเป็นขั้วสูง ทำให้สามารถดูดซับสารที่มีขั้ว เช่น น้ำ ได้ดี เนื่องจากมี exchanged cation ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก และ exchanged cation เป็นตัวที่เกิดอันตรกิริยากับน้ำได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ขนาดและลักษณะของรูพรุนที่อยู่ในระดับจุลภาค ทำให้โมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับเกิดอันตรกิริยากับผนังรูพรุนของซีโอไลต์ได้ดี และน้ำเกิดอันตรกิริยากันเองระหว่างโมเลกุลที่ผิวภายในรูพรุน ทำให้สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดในสภาวะปกติได้ เราเรียกการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กนี้ว่า Capillary condensation

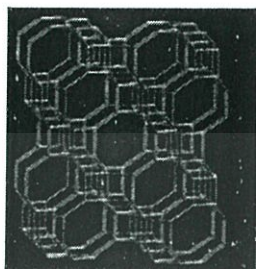
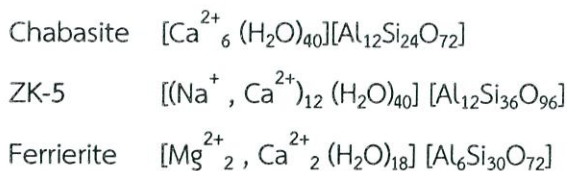
ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับได้แก่

1. อัตราส่วน Si/Al ratio

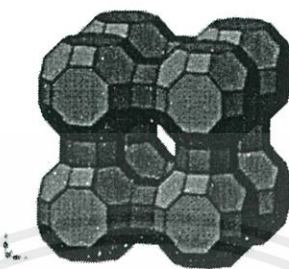
ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio ต่ำ(1-3) เช่น Zeolite A, Zeolite X จะมี negative framework charge และ exchangeable cation สูง ทำให้รูพรุนมี electrostatic field สูง

ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio เท่ากับ 1 จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ดีที่สุด ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ratio สูงขึ้นไปจะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง

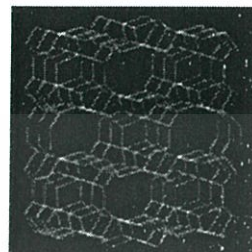
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวน เราสามารถพิจารณาความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์โดยตรงจากด้านการค้าไม่ว่ากรณีใด ๆ ล้วนแล้วแต่ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการใช้งาน และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Chabasite



ZK-5



Ferrierite

รูปที่ 2.11 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [14]

เนื่องจากขนาด unit cell ของซีโอไลต์แต่ละชนิดไม่เท่ากัน เราอาจพิจารณาจากจำนวนโมลของน้ำต่อจำนวนโมลของ T-atom หรือ oxygen ดังนี้

- Chabasite $40/36 = 1.1$
- ZK-5 $44/48 = 0.9$
- Ferrierite $18/36 = 0.5$

การวัดที่ถูกต้องจะได้จากการทดลองเท่านั้น ซึ่งวิธีที่ง่ายที่สุดคือการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

2. ชนิดของ exchangeable cation

ความมีขั้วและความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์นอกจากจะขึ้นกับอัตราส่วน Si/Al ratio แล้วยังขึ้นกับ ชนิดของ exchangeable cation ในรูพรุนด้วย ไอออนแต่ละชนิดมี Hardness-Softness ที่แตกต่างกันขึ้นกับขนาดและประจุของไอออน ทำให้อันตรกิริยาของน้ำกับไอออนบวกแตกต่างกันด้วย โดยไอออนบวกที่มีขนาดเล็กและมีประจุสูงจะมี Charge density สูงจัดเป็น Hard cation และไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่และมีประจุต่ำจะมี Charge density ต่ำ จัดเป็น Soft cation โดยน้ำจะมีอันตรกิริยากับ Hard cation แรงกว่า Soft cation พิจารณา alkali cation พบว่า Hardness เรียงลำดับจาก $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ และพิจารณา cation ในคาบ

เดียวกัน $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

ตารางที่ 2.5 แสดงค่า Isolated vibration และ Bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์ [14]

สารดูดซับ	Isolated v-OH	Bonded v-OH
Pure water	3756	3428, 3256
Porous Glass	3740	-
LiX	3720	3400, 3200
NaX	3687	3544, 3250
KX	3648	3400, 3250

ซีโอไลต์ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ที่มีขนาดเล็กกว่า จะมีความหนาแน่นของประจุมากกว่า นั่นคือ Li^+ จะดึงอิเล็กตรอนจากออกซิเจนอะตอมของน้ำ ทำให้ O-H bond สั่นลง และมีค่า vibration frequency ของ O-H ของน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับ Li^+ จึงมีค่าสูงกว่า Na^+ และ K^+ ตามลำดับ

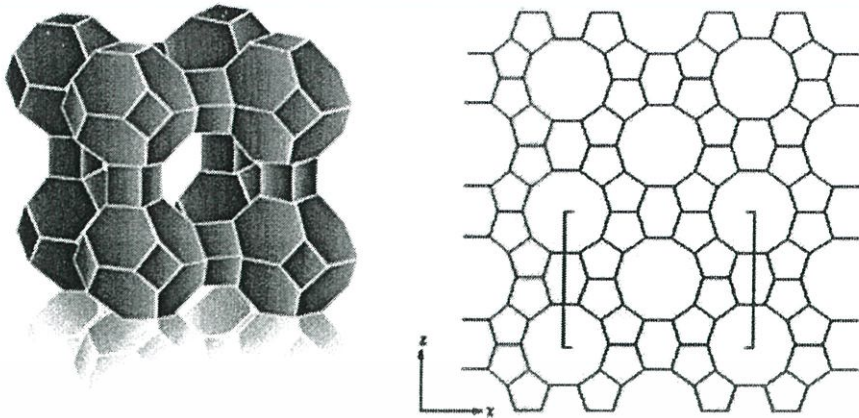
การดึงน้ำจากรูพรุนซีโอไลต์ ต้องใช้พลังงานมากกว่าปกติ เนื่องจากต้องสลาย interaction ต่าง ๆ ดังนี้

- Water-cation cluster เมื่อน้ำดูดซับในรูพรุนเต็มที
- น้ำกับ พื้นผิว ที่มี electrostatic field สูง
- Capillary force ในรูพรุน

3. ขนาดและลักษณะของรูพรุน

ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าจะสามารถดูดซับน้ำได้ปริมาณมากกว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก แต่อันตรกิริยาของน้ำกับพื้นผิวภายในของซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่จะเกิดได้ไม่ดี ทำให้การยึดติดของน้ำไม่แข็งแรงเท่ากับซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจาก capillary force ซึ่งจะเกิดได้ดีในรูพรุนขนาดเล็กนั่นเอง เช่น ซีโอไลต์ X มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากกว่าซีโอไลต์ A แต่การยึดติดของน้ำจะต่ำกว่า นอกจากนั้นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ cage จะมี interaction กับน้ำได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ channel เนื่องจาก water-cation cluster สามารถเกิดขึ้นและคงสภาพได้ดีในโครงสร้างแบบ cage

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 Zeolite A [14]

2.3.1.2 สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange)

น้ำที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังสมการ



ไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium Ion) ที่เกิดจากปฏิกิริยา สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้



รูปที่ 2.13 การแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ [14]

ปฏิกิริยาลักษณะเช่นนี้ จะเกิดได้กับเฉพาะซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ เอกสาร [14] ซึ่งดูดซับน้ำได้ดี ดังนั้นเมื่อเกิดการ hydrolysis ของน้ำในโครงสร้าง ไอออนบวกบางส่วนที่ดูดซับไว้จะถูกละลายไป และประจุลบของโครงสร้างซีโอไลต์อยู่นั้นคือ hydronium ion จากน้ำที่อยู่ในซีโอไลต์นั่นเองที่มีการนำไปใช้

จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่า สารละลายภายในรูพรุนของซีโอไลต์ จะมี hydroxide ion ที่มีความเป็นเบสเหลืออยู่ เป็นเหตุให้สารละลายที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์มี pH สูง ถึง 9.5 เมื่อล้างด้วยน้ำ DI จะพบว่าน้ำที่ผ่านการล้างจะมี pH มากกว่า 7 เสมอ เนื่องจากจะเกิด hydrolysis ให้ hydroxide ion ออกมาเรื่อยๆ

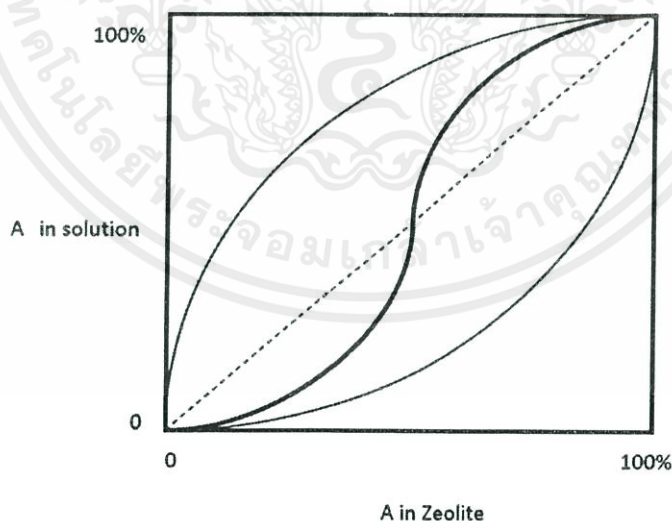
ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm)

การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นปฏิกิริยาเคมีชนิดหนึ่งโดยมี “สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนบวก” ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่

1. โครงสร้างซีโอไลต์ (Framework)
2. ไอออนบวกที่ดูลอยในโครงสร้าง (Exchangeable Cation)
3. ไอออนบวกตัวใหม่ (Another Cation)

ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm) จะได้มาจากการทดลองเท่านั้น โดย Ion Exchange Isotherm จะแสดงสัดส่วนความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลายและในซีโอไลต์ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่

สมดุลการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ขึ้นกับอุณหภูมิของการแลกเปลี่ยนปกติพิจารณาการแลกเปลี่ยนที่อุณหภูมิคงที่ และความเข้มข้นของไอออนเปลี่ยนไป



รูปที่ 2.14 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายและซีโอไลต์ [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.14 หากพิจารณาในส่วนของสารละลาย (แกน Y) เมื่อมีไอออนบวก A อยู่ในสารละลาย 20% อีก 80% ที่เหลือคือ ไอออนบวก B และที่มีไอออนบวกในสารละลาย A 100% ก็แสดงว่าไม่มีไอออนบวก B อยู่ในสารละลายเลย และในทำนองเดียวกันสำหรับไอออนบวกในซีโอไลต์ (แกน X)

สำหรับค่าในอุดมคติ เมื่อมีไอออนใดในสารละลายมาก ที่สมดุลก็จะมีไอออนนั้นมากเช่นกัน ดังแสดงโดย isotherm (เส้นประ) แต่ในความเป็นจริงแล้ว ปริมาณไอออนบวกในซีโอไลต์ไม่ได้เป็นส่วนโดยตรงกับ interaction กับ framework ของซีโอไลต์แต่ละชนิดได้แตกต่างกัน ขึ้นกับ Hardness – Softness ของไอออนบวกและ Hardness – Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์

Hardness-Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์ จะพิจารณาจากความหนาแน่นของ negative framework

- ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ จะ hard กว่าซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง
- ซีโอไลต์ที่มี Si/Al เท่ากัน รูพรุนเล็กกว่าจะ hard มากกว่า Cation ที่ hard มี interaction ได้ดีกับซีโอไลต์ ที่ hard

เช่น Zeolite X (Si/Al ~1) จะ hard กว่า Zeolite Y (Si/Al ~2.5), Sodalite cage hard กว่า Zeolite A



(a) Zeolite A

(b) Sodalite cage

รูปที่ 2.15 ซีโอไลต์ (a) Zeolite A และ (b) Sodalite cage [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1.3 สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieving)

จากการที่ซีโอไลต์มีรูพรุนระดับจุลภาค (Microporosity) เมื่อให้ความร้อนจนน้ำระเหยจากรูพรุนจนหมด รูพรุนจะมีสภาพว่างเปล่า (Space) ที่สะสมพลังงานไว้อย่างน้อยเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการคายซับน้ำจากรูพรุน เราอาจพิจารณาได้ว่า สภาวะที่เกิด space ในรูพรุนเช่นนี้ เป็นสภาวะเร้า (Excited State) ของซีโอไลต์ ซึ่งพร้อมที่จะดูดซับโมเลกุลใดๆ ที่สามารถแพร่ผ่านเข้ามาในรูพรุนได้

ความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์ จึงเกิดจากแรงขับทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อให้พลังงานของระบบลดลง การดูดซับจึงเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic Process) เสมอ จะมากหรือน้อยขึ้นกับ interaction ระหว่างผนังรูพรุนซีโอไลต์ (Wall) กับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไว้ ด้วยเหตุนี้ในสภาวะปกติ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำจึงมีน้ำดูดซับในรูพรุนเสมอ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงขึ้นจะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง แต่จะสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น ดังนั้นเมื่อให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำจากรูพรุน ซีโอไลต์จึงมีความสามารถในการดูดซับสารชนิดต่างๆ ได้ไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมระหว่างความเป็นขั้วของซีโอไลต์และความเป็นขั้วของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ กล่าวคือซีโอไลต์ที่มีขั้วสูง (Si/Al ต่ำ) จะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วสูง ส่วนซีโอไลต์ที่มีขั้วต่ำ (Si/Al สูง) จะดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดี

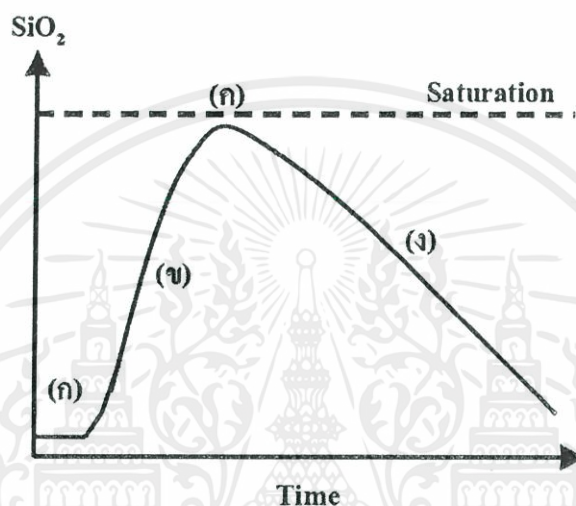
นอกจากนั้น ขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่แตกต่างกันจะมี interaction กับซีโอไลต์ได้แตกต่างกันด้วย เราจึงสามารถใช้ซีโอไลต์เป็นสารดูดซับในการคัดแยกโมเลกุลได้อย่างละเอียด แม้ว่าโมเลกุลเหล่านั้นจะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เนื่องจาก configuration และ conformation ที่ต่างกัน ก็ทำให้ความสามารถในการแพร่และดูดซับในซีโอไลต์ต่างกันไปด้วย ด้วยสมบัติที่พิเศษและเฉพาะตัวเช่นนี้ เราจึงให้สมญาซีโอไลต์ว่าเป็น ตัวกรองโมเลกุล (Molecular Sieve) นั่นเอง

2.3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal Processes) การทำปฏิกิริยานี้จะถูกทิ้งไว้ตามระยะเวลา ความดัน และอุณหภูมิที่กำหนด ภายใต้ปริมาณน้ำที่มีมากเกินไป อย่างไรก็ตามได้มีวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ซึ่งซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิน้ำเดือด (Breck, 1974)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์แบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน (Hawkin ,1981) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 เริ่มจากขั้นตอน (ก) เป็นช่วงเริ่มการละลายของซิลิกาซึ่งเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ขั้นตอน (ข) เป็นขั้นตอนที่ซิลิกาละลายอย่างรวดเร็ว จนถึงจุดอิ่มตัว และเริ่มเกิดผลึกซีโอไลต์ในขั้นตอน (ค) ส่วนในขั้นตอน (ง) ซิลิกาในสารละลายถูกใช้ในการเกิดซีโอไลต์ซึ่งในขณะนั้นก็มีการเกิดการละลายของซิลิกาเกิดขึ้นด้วย แต่มีในปริมาณที่น้อยกว่า



รูปที่ 2.16 ขั้นตอนการละลายของซิลิกาและการเกิดซีโอไลต์ [12]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ทำได้โดยการนำแหล่งของซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) และสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะผสมกัน ซึ่งไฮดรอกไซด์จะเป็นตัวช่วยเปลี่ยนซิลิกาให้อยู่ในรูปของซิลิเกต โดยสารละลายที่ผสมกันแล้วเรียกว่าเจล ซึ่งเป็นสาร hydrous metal aluminosilicate ที่เกิดจากการเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ของซิลิเกตและอะลูมินเนตที่อยู่ในสารละลาย โดยมีกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation-polymerization mechanism) เจลที่ได้สามารถนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการตกผลึกภายใต้กระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 175 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจใช้อุณหภูมิสูงถึง 300 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้เป็นความดันออโตจีเนียส (autogenous pressure) ซึ่งมีค่าประมาณใกล้เคียงกับความดันไอที่อิ่มตัว (saturated

vapor pressure) ของน้ำที่อุณหภูมิที่กำหนด ระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกอาจมีค่าตั้งแต่สองถึงสามวัน การนำซิลิกาไปจนถึงระยะเวลาที่เป็นวัน (Breck, 1974 และ Dyer, 1988) ของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3 ประโยชน์ของซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากมาย โดยได้ถูกนำไปใช้งานในด้านของการแลกเปลี่ยนไอออนและด้านของสารดูดซับ เช่น การนำไปเป็นส่วนผสมของผงซักฟอก เพื่อลดความกระด้างของน้ำ การนำไปบำบัดน้ำเสียโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักหรือแอมโมเนียที่มีอยู่ในน้ำ การดูดซับก๊าซที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิต เป็นต้น และนอกจากนี้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซีโอไลต์ยังมีประโยชน์ในด้านการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย (Dyer, 1988)

ประโยชน์ของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Dyer, 1988 และ Bhatia, 1990)

2.3.3.1 การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ซึ่งใช้ในการแตกพันธะของโมเลกุลของน้ำมันดิบที่มีสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนที่ยาว ให้แตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เบากว่า ($C_1 - C_6$) และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

2.3.3.2 การแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (Hydrocracking) เป็นการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก โดยการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนโดยใช้ไฮโดรเจนช่วย

2.3.3.3 รีฟอร์มมิง (Reforming) ทำการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทอะลิฟาติกให้เป็นอะโรแมติก

2.3.3.4 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ C_5 และ C_6 (C_5 / C_6 isomerization) เป็นการเปลี่ยนเฮกเซนและเพนเทนที่มีค่าออกเทนต่ำให้เป็นไอโซเพนเทนและไดเมทิลบิวเทนซึ่งมีค่าออกเทนที่สูงกว่า

2.3.3.5 การกำจัดไขในน้ำมัน (Dewaxing)

2.3.3.6 การเติมหมู่อัลคิลในเบนซีน (Benzene alkylation) เช่น การผลิตเอทิลเบนซีนจากเอทิลีนและเบนซีน หรือการผลิตคิวมินจากเบนซีนและโพรพิลีน เป็นต้น

2.3.3.7 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีน (Xylene isomerization) เป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ o-Xylene ให้เป็น p-Xylene ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น ในการเตรียมกรด terephthalic เพื่อผลิตพอลิเอสเตอร์ (polyester)

2.5 ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) [16]

ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) เป็นก๊าซที่มีองค์ประกอบหลักคือ ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ สัดส่วนของก๊าซสองชนิดนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบเริ่มต้น ก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตไปใช้

ได้จากหลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่มีความเป็นไปได้ที่จะใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์คือ กระบวนการความร้อนเคมี (Thermo-Chemical Processes)

2.5.1 กระบวนการในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ [17]

กระบวนการความร้อนเคมีที่ใช้ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการหลัก แตกต่างกันในสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes) และกระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification Processes)

2.5.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes)

กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวหรือก๊าซ เป็นก๊าซสังเคราะห์ โดยอาศัยสารอื่นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำ กระบวนการที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (Steam methane reforming, SMR) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน (CH_4) และไอน้ำ (H_2O) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ดังสมการด้านล่าง



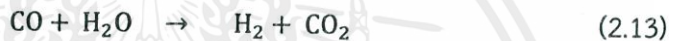
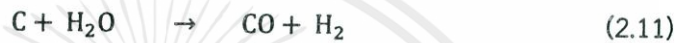
ปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (Reversible reaction) และเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) เป็นบวก โดยทั่วไป กระบวนการนี้จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาด้วย

2.5.1.2 กระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification Processes)

กระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิง โดยอาศัยหลักการการเผาไหม้ในภาวะที่มีอากาศจำกัด ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์และกำมะถันจะถูกกำจัดออกจากการก๊าซผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่ากระบวนการเผาไหม้ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมถึงก๊าซเชื้อเพลิง กระบวนการนี้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงแข็งได้หลากหลายชนิด เช่น ถ่านหิน และชีวมวลต่างๆ

ปัจจุบันมีการพัฒนาการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากเชื้อเพลิงแข็งจำพวกชีวมวล หรือขยะมูลฝอย เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลอื่นๆ เช่น ถ่านหิน หรือก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากชีวมวลถือเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) ที่สามารถผลิตกลับมาใช้ได้ในระยะเวลายั่งยืน อีกทั้งยังมีไฮโดรเจน ออกซิเจนและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ซึ่งจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซเชื้อเพลิงในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

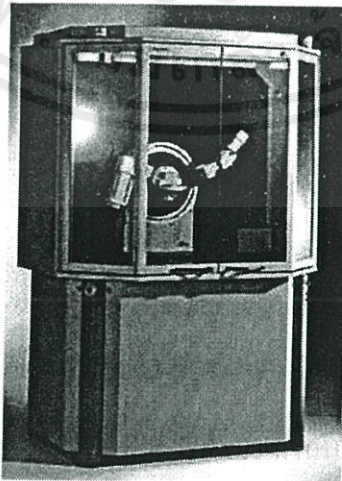
กระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นเริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลส โดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดเป็นปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นก๊าซสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการที่ 2.11-2.14



กระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของชีวมวลนี้จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

2.6 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.6.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) [18,19]

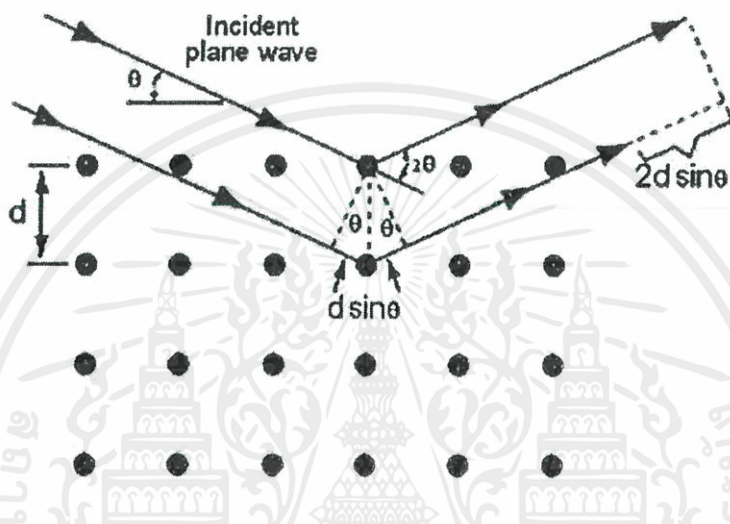


รูปที่ 2.17 เครื่อง X-ray Diffractometer [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ... ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์จะเลี้ยวเบนไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกและจะถูกบันทึกค่าแล้วทำการวิเคราะห์ธรรมชาติของโครงสร้างผลึกนั้นๆ โดยระยะห่างระหว่างอะตอมสามารถคำนวณได้จากสมการของ Bragg ซึ่งมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามที่แสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [18]

เทคนิคนี้เป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านเคมีและเคมีชีวภาพ โดยใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบอนินทรีย์ ดีเอ็นเอ โปรตีนที่มีอยู่ตามธรรมชาติ รวมถึงวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น

XRD เป็นเทคนิคที่คอยเสริมเทคนิค spectroscopic อื่นๆ เช่น เทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (x-ray Fluorescence; XRF) โดยที่ XRF จะสามารถบอกได้ว่าวัสดุเหล่านั้นประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง ในขณะที่ XRD นั้นจะช่วยให้สามารถรู้ได้ว่าธาตุเหล่านั้นมีองค์ประกอบเป็นอย่างไร

2.6.1.1 หลักการพื้นฐาน

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นจะใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (2.15)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

2.6.1.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคที่ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิค ได้แก่

2.6.1.2.1 Single-Crystal Methods

โดยหลักแล้วเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอม (ความสมมาตร ตำแหน่ง และช่องว่าง เป็นต้น) ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้น จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยวจะทำการบันทึกผลการเลี้ยวเบนลงบนแผ่น Photographic plate ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันนั้นจะทำให้ผลึกเกิดการหมุน และอาศัยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีของกล้องก้าวข้ามขีดจำกัดของการตรวจวัดปริมาณของรังสีที่เลี้ยวเบนจากวิธีการดั้งเดิม วิธีการนี้จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวแต่อาศัยการเปลี่ยนมุม θ โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุนแล้วใช้ diffractometer และคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล ซึ่งจะให้ผลที่มีความแม่นยำมากกว่า

2.6.1.2.2 Powder Methods

เบื้องต้นแล้ววิธีการนี้จะใช้ในการระบุแร่ธาตุ โดยจะใช้บอกร่องค์ประกอบ และ ตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับ Single-Crystal Methods คือ แต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer และยังสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างผลึกแล้วไม่สามารถใช้วิธีการแรกในการตรวจวัดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.3 ประโยชน์ของการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ปัจจุบันมีการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในการศึกษาวัสดุกันอย่างกว้างขวาง เพื่อวัตถุประสงค์หลาย ๆ ประการแตกต่างกัน เช่น

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณหาสัดส่วนโดยน้ำหนักขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์หาค่าคงที่แลตทิซและชนิดของแลตทิซของสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์ตำแหน่งของอะตอมในเซลล์หน่วยโดยละเอียด
- การวัดความเค้นสารตัวอย่าง เช่น ฟิล์มบาง
- การหาขนาดของเม็ดผลึกผง
- ฯลฯ

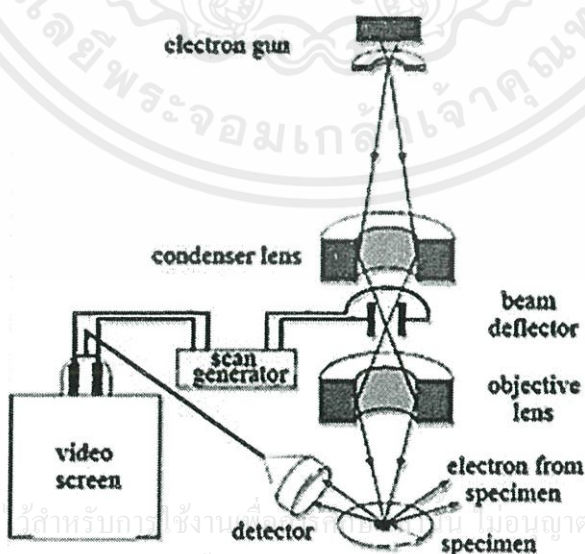
2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [20]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนหรือที่เรียกกันอย่างย่อว่า SEM ซึ่งจะใช้แหล่งภาพจากอิเล็กตรอนซึ่งจะแตกต่างจากกล้องไมโครสโคปแบบแสง (light microscopes, LM) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกผลิตมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ในกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกน ซึ่งตัวสารจะถูกสแกนในลักษณะสัญญาณด้วยลำแสงอิเล็กตรอนมีประโยชน์ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) หรือโครงสร้างจุลภาค (microstructure) กล้องอิเล็กตรอนแบบสแกนจะใช้ดูรายละเอียดของพื้นผิวหรือชิ้นส่วนที่เล็กมากๆ บนผิวของวัตถุหรือวัตถุโดยรวมทั้งหมด โดยทางชีววิทยาเคมี และทางฟิสิกส์จะใช้เทคนิคนี้ในการตรวจสอบดูโครงสร้างที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้ซึ่งใช้ในการศึกษาส่วนต่างๆของเซลล์ศึกษาสารพันธุกรรมและการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ซึ่งการโค้ทบนไมโครชิพของสารตัวอย่างซึ่งมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า จนถึงมากกว่า 100,000 เท่า โดยการแจกแจงรายละเอียดของภาพมีความเป็นไปได้ถึงประมาณ 2 นาโนเมตร นอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดนี้ยังประกอบไปด้วย ชุดอุปกรณ์อิเล็กตรอนิกส์ที่สามารถดัดแปลงต่อเติมอุปกรณ์เสริมชนิดอื่น ๆ เช่น ระบบคอมพิวเตอร์ หรือชุดหัวโพรบรังสีเอ็กซ์ เป็นต้น เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการแสดงผลในรูปแบบต่างๆ ซึ่งสัญญาณที่ได้จากกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกนจะเกิดจากการใช้ตัวตรวจจับพวกอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron detector) คอยดักจับ

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจากผิวของสารตัวอย่างที่มีอันตรกิริยากับลำอิเล็กตรอนที่ยิงเข้าไป

2.6.2.1 หลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การทำงานเบื้องต้นของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถอธิบายได้ดังนี้ เริ่มจากการผลิตอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งอิเล็กตรอนปฐมภูมินี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิเหล่านี้จะถูกรังด้วยหลอดความร้อน (anode plate) จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับให้เล็กลงเพื่อเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอน โดยอาศัยชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ (condenser lens) ที่เป็นแม่เหล็กจากนั้น ลำของอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสลงบนสารตัวอย่างด้วยเลนส์วัตถุ (objective lens) ตามที่ต้องการพร้อมทั้งสามารถทำการบังคับให้จุดโฟกัสเคลื่อนที่ไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งบนผิวของสารตัวอย่างได้ด้วยเครื่องสแกน (scanning generator) ซึ่งอยู่ระหว่างคอนเดนเซอร์เลนส์ เมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวตัวอย่างที่วางอยู่บนห้องบรรจุสารตัวอย่าง จะทำให้เกิดกลุ่มอิเล็กตรอนเรียกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งหลุดออกมาจากผิวของสารตัวอย่างและถูกรวบรวมด้วยตัวเก็บอิเล็กตรอน (electron collector) และสัญญาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกส่งผ่านทางท่อส่งแสงเข้าไปสู่ตัวขยายสัญญาณ (signal amplifier) ซึ่งจะช่วยทำหน้าที่ขยายสัญญาณที่เข้ามา พร้อมกันกับการแปลสัญญาณที่ได้เกิดเป็นรูปภาพไปปรากฏบนจอโทรทัศน์ (CTR) และบันทึกภาพในเวลาเดียวกัน



รูปที่ 2.19 หลักการทำงานของเครื่อง SEM [20]

ส่วนประกอบหลักของกล้อง ได้แก่

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun)
2. ระบบเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) หรือ ขดลวดที่ทำหน้าที่ควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอน
3. เครื่องสูบอากาศและระบบควบคุมความดัน (control pressure system)
4. ห้องใส่สารตัวอย่าง (specimen chamber)
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal detector)
6. ชุดอุปกรณ์สำหรับสร้างภาพ (imaging devices)

นำวัสดุตัวอย่างหรือผงวัสดุตัวอย่างที่เป็นของแข็งความดันไอต่ำมากกว่า 1 หรือเท่ากับ 10-3 ทอร์ โดยที่ขนาดถูกจำกัดโดยขนาดของช่องใส่ตัวอย่างและแท่นวางตัวอย่างของเครื่องกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกนซึ่งแตกต่างกันแล้วแต่บริษัทและรุ่นที่ผลิต โดยบางรุ่นอาจวางตัวขนาดใหญ่ได้ถึงประมาณ 15 ถึง 20 เซนติเมตร อย่างไรก็ตามขอบเขตการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนจะจำกัดอยู่ในวงพื้นที่ไม่เกิน 4 ถึง 8 เซนติเมตร ในห้องวางตัวอย่างของเครื่องกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกนที่แทนควบคุมการเคลื่อนที่ของฐานใส่ตัวอย่าง (specimen holder) ที่มีตัวอย่างติดบนก้านวางตัวอย่าง (specimen stub) วางอยู่บนฐานใส่ตัวอย่างในการเตรียมสารตัวอย่างประกอบด้วย การตัดตัวอย่าง การติดตัวอย่าง และการเคลือบผิวตัวอย่าง

การติดตัวอย่างบนแท่นวางตัวอย่างมีหลักการเบื้องต้นดังต่อไปนี้

1. กรณีตัวอย่างเป็นชิ้นงาน ก่อนนำเข้าศึกษาโดยใช้เครื่องต้องทำการติดชิ้นงานเข้ากับก้านวางตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่ทำด้วยโลหะจำพวกเหล็ก อะลูมิเนียม ทองเหลือง ทองแดง มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงเหมาะสมใส่ได้พอดีกับช่องว่างในฐานของตัวอย่าง และใช้สารยึดติดตัวอย่างเข้ากับก้านวางตัวอย่างซึ่งส่วนใหญ่ใช้วัสดุจำพวกเทปกาวคาร์บอน หรือน้ำยาทาเล็บ เป็นต้น วิธีการทำโดยการทาหรือติดสายยึดตัวอย่างลงบนแผ่นหน้าของก้านวางตัวอย่างและติดตัวอย่างด้านที่ไม่ต้องศึกษาลงบนแผ่นหน้าก้านวางตัวอย่าง ทิ้งให้ติดสนิทหรือแห้งดีระยะหนึ่งก่อน

2. กรณีตัวอย่างเป็นผงมักใช้สารยึดติดสารตัวอย่างจำพวกที่เป็นเทปกาวสองหน้า

หรือเทปทองแดงติดด้านบนก้านวางของสารตัวอย่างและให้สารตัวอย่างกระจายลงบนด้านหน้าของก้านวางตัวอย่างที่มีเทปทองแดงติดอยู่ จากนั้นใช้ลูกยางเป่าลมและปิดฝุ่นเศษผงตัวอย่างที่ไม่ยึดติดบนก้านวางตัวอย่างออก หรือใช้เครื่องเป่าลมเป่าไล่ซ้ำอีกครั้งเพื่อให้เศษผงละอองที่ยังตกค้างออกไป

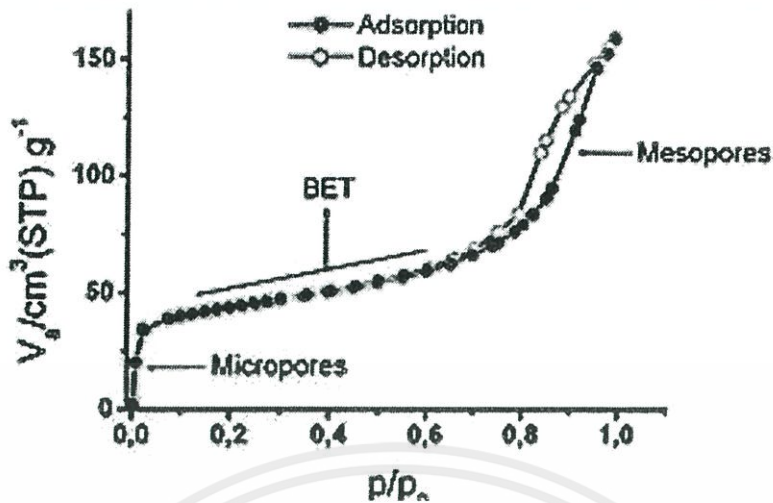
จากตัวอย่าง หรือใช้ผงกระจายในตัวกลางที่ไม่สามารถละลายตัวผงตัวอย่างได้ เช่น เอทานอล อะซิโตน เป็นต้น และทำการกระจายตัวอย่างโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเพื่อช่วยในการกระจายของผงตัวอย่างในช่วงเวลาหนึ่ง แล้วทำการหยดตัวอย่างลงบนเทปกาวดังกล่าวทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงนำเข้าเครื่องกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกน เพื่อการศึกษาต่อไปหรือทำการฉาบผิวด้วยโลหะตัวอย่างด้วยสารที่ไม่นำไฟฟ้า

ส่วนการเคลือบหรือฉาบผิวตัวอย่างนิยมใช้สารตัวนำไฟฟ้าจำพวก โลหะหนักที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น คาร์บอน ทอง และโลหะผสมทอง-พัลลาเดียม เป็นต้น โดยมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มสมบัติในการนำไฟฟ้าให้กับสารตัวอย่าง ทั้งนี้หลักการเบื้องต้นของการฉาบผิว คือ ต้องกระทำภายใต้ภาวะสุญญากาศและให้กระแสไฟฟ้าที่เหมาะสม เพื่อให้โลหะหนักเปลี่ยนสภาพจากแท่งโลหะมาเป็นโมเลกุลและตกลงบนผิวตัวอย่างในอัตราส่วนเดียวกันทำให้โลหะฉาบผิวตัวอย่างได้เป็นเนื้อเดียวกัน

2.6.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET) [21]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสาร เป็นสมบัติทางภาพภาพ ที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตราฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่ 26 อุณหภูมิของก๊าซเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับการดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N_2 ดังรูป จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดันจนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.20 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของก๊าซด้วยปฏิกิริยา [21]

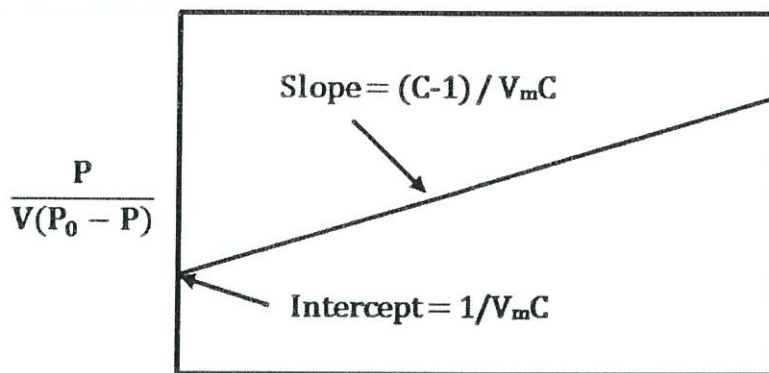
สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการเป็นการดูดซับชั้นเดียว คือ สมการของปฏิกิริยา แสดงในสมการ

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.16)$$

เมื่อ	P	คือ ความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจน
	P ₀	คือ ความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
	V	คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
	V _m	คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว
	C	คือ ค่าคงที่

สมการนี้สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bx$ เมื่อให้ X เป็น P/P_0 , Y เป็น $P/V(P_0-P)$, a คือจุดตัดแกน Y เป็น $1/V_m C$ และเทอม b ความชัน เป็น $(C-1)/V_m C$ จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการปฏิกิริยา ดังรูป 2.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.21 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที [21]

จากสมการของบีอีที สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้สมการจาก 2.16 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการ ดังนี้

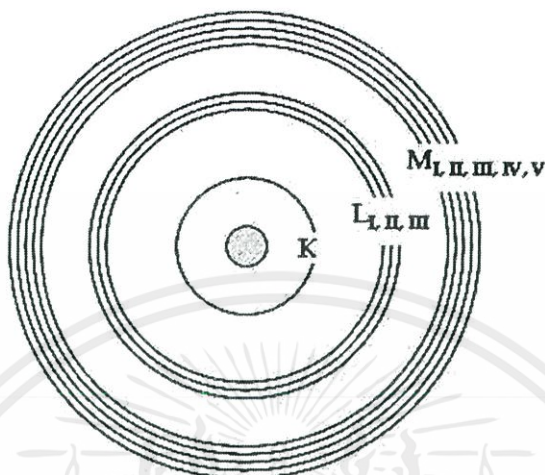
$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W \quad (2.17)$$

โดยที่	S_{sp}	คือ	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)
	N_A	คือ	เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23} โมเลกุลต่อกรัมโมล)
	a_{max}	คือ	จำนวนโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล
	S_0	คือ	พื้นที่ผิวน้ำตักของโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ ($1.62 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)
	W	คือ	น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

2.6.4 การวิเคราะห์โดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy) [22,23]

เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence, XRF) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X ray) ของแต่ละธาตุอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมา ได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ นอกจากนี้อิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียว

แล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ L_I, L_{II}, L_{III} และ $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$ ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน



รูปที่ 2.22 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น [22]

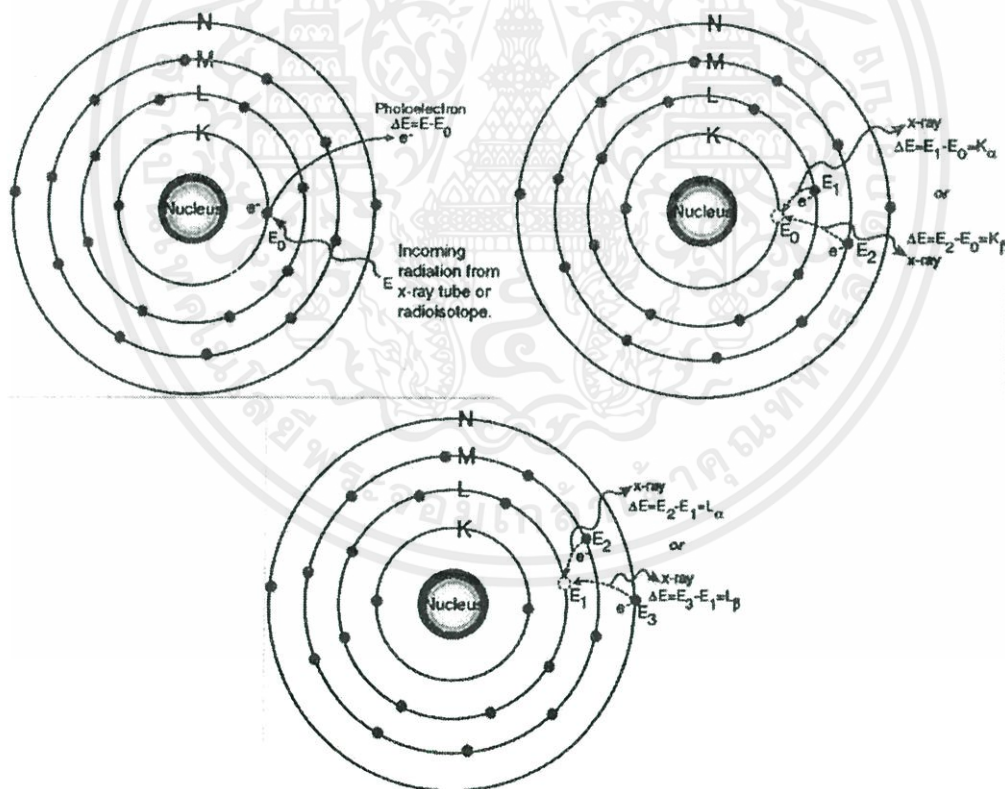
อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจร มีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียส จะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น ดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น [22]

ธาตุ	Z	K_I	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}
C	6	284.2
Al	13	1559.6	117.8	72.95	72.55
Si	14	1839	149.7	99.82	99.42
K	19	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3
Ca	20	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1
Zn	30	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สาธารณไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้อัดแปลงเนื้อหา และก๊อปปี้หรืออ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีอำนาจนำไปใช้

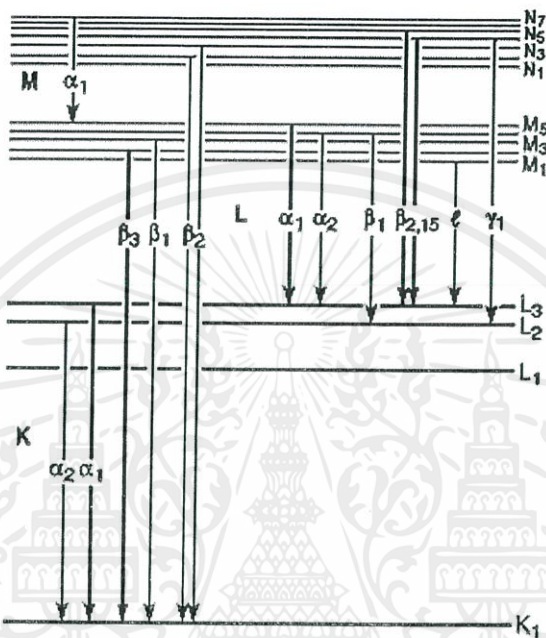
เมื่อยังรังสีเอ็กซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ รังสีเอ็กซ์จำเพาะ (characteristic X-ray) ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าลงไปแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า K radiation หรือ K X-ray และเรียกว่า L radiation หรือ L X-ray ถ้าเป็นรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน ลงไปแทนที่ว่างในชั้น L โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากวงโคจรจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้อิเล็กตรอนจำเพาะที่คายออกมา มีความเข้มของ K X-ray มากกว่า L X-ray รังสีเอ็กซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าหนึ่งระดับจะกำกับด้วยเครื่องหมาย α เช่น อิเล็กตรอนจากชั้น L ไป K = K_α หรือ อิเล็กตรอนจากชั้น M ไป L = L_α



รูปที่ 2.23 ขั้นตอนการเกิดรังสีฟลูออเรสเซนซ์ [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีเอ็กซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อยของแต่ละระดับที่ลงไปแทนที่ว่าง จะกำกับเพิ่มด้วยหมายเลข เช่น อิเล็กตรอนจากชั้นย่อยของ L_{III} ไป $K = K_{\alpha_1}$ และ L_{II} ไป $K = K_{\alpha_2}$ หรือ M_V ไป $L_{III} = L_{\alpha_1}$ และ M_{IV} ไป $L_{III} = L_{\alpha_2}$ นอกจากนั้น รังสีเอ็กซ์จากอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ลงมาแทนที่ จะมีเครื่องหมายและหมายเลขกำกับแตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.24

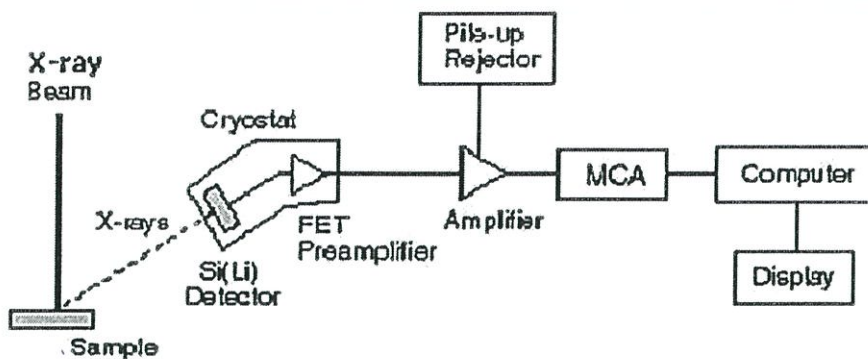


รูปที่ 2.24 สัญลักษณ์ของรังสีเอ็กซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน [22]

รังสีที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอม จะต้องมียพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน หรือแอบซอร์บชันเอจ (absorption edge) โดยจะมีสัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อมีพลังงานใกล้กับ absorption edge และจะมีค่าลดลงเมื่อรังสีที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงขึ้น โดยมีค่าแตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละชั้นและแตกต่างกันในแต่ละธาตุ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไป ประกอบด้วยหัววัดรังสี (detector) ส่วนสร้างสัญญาณ (preamplifier) ส่วนขยายสัญญาณ (amplifier) ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (multichannel analyzer) หรือ MCA ประกอบด้วยคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมประมวลผลและแสดงผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [22]

รังสีเอ็กซ์พลังงานสูงจากต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์แบบไอโซโทปหรือหลอดรังสีเอ็กซ์ ที่ตกกระทบตัวอย่าง จะทำให้อะตอมที่อยู่ภายในตัวอย่างปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์จำเพาะของแต่ละธาตุออกมา ซึ่งแสดงผลการวัดเป็นแถบพลังงาน หรือสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ ตำแหน่งที่แสดงผลการวัดรังสีเอ็กซ์ของแต่ละธาตุ เรียกว่า โฟโตพีค (photopeak) ซึ่งมีพื้นที่ของพีค (peak area) เป็นค่านับวัด (count) ของรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าแปรผันตามปริมาณธาตุในตัวอย่าง

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

A. Chaisena และ K. Rangriwatananon (2547) [24] ศึกษาผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไดอะตอมไมต์จากการปรับปรุงด้วยความร้อนและกรด ผลการศึกษาพบว่า ไดอะตอมไมต์ในธรรมชาติประกอบด้วยซิลิกาที่มีโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous silica) เป็นหลักการเผาไดอะตอมไมต์ไม่ได้ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเปลี่ยนไป แต่จะทำให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การปรับปรุงด้วยกรดมีผลต่อทั้งองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างของไดอะตอมไมต์ นอกจากนี้ พบว่าไดอะตอมไมต์ที่ปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกร้อน เข้มข้น 6 โมลาร์ จากนั้นเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส สามารถนำไปใช้เป็นตัวรองรับ (supporter) และตัวดูดซับ (adsorbent) ได้ เนื่องจากมีซิลิกาที่โครงสร้างอสัณฐานสูงและมีสิ่งเจือปนต่ำ

V. Vishmanathan และคณะ (2547) [25] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จาก

เมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ที่มีองค์ประกอบของโซเดียมตั้งแต่ 0-80% เตรียมโดยวิธีการทำให้เอ็บซุ่ม (impregnation) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) และ FT-IR และทดสอบการดีไฮเดรชันของเมทานอลในเครื่อง

ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fix-bed reactor) ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยทั่วไปแล้ว เอชซีเอสเอ็มไฟว์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวและเสถียรต่อน้ำมากกว่า $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียมแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี (activity, $C_{\text{MeOH}} > 80\%$) และความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ในการเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์เป็น 100% ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (230-340 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียมมีประสิทธิภาพการทำงานที่ดี เนื่องจากมีการกำจัดบริเวณที่มีความเป็นกรดแรง (strong acid site) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแทนที่ของโซเดียมในเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ซึ่งเป็นการป้องกันการเกิด coke และไฮโดรคาร์บอน

Shin Dong Kim และคณะ (2549) [26] ศึกษาผลของ $\gamma - \text{Alumina}$ ต่อการเร่งปฏิกิริยาของ ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อผลิตโดเมทิลอีเทอร์ ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เติมและไม่เติม $\gamma - \text{Alumina}$ และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ความดัน 10 บรรยากาศ และ LHSV 10 h^{-1} ลักษณะพื้นผิวและรูพรุนวิเคราะห์โดยการดูดซับอาร์กอน และสมบัติของกรดจะศึกษาโดยการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนียและ FT-IR แม้ว่าการเพิ่มขึ้นของ $\gamma - \text{Alumina}$ จะลดความเป็นกรดของ Na-HZSM-5 ลง แต่ยังให้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในช่วงกว้าง เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร พบว่า ZSM-5 ที่มี 70% $\gamma - \text{Alumina}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง

Xu Qing-Li และคณะ (2551) [27] ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์มีการกระจายตัวบนซีโอไลต์สูง การวิเคราะห์ด้วย IR พบว่า HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์ไม่ได้เปลี่ยนชนิดของกรดและปริมาณของกรด แต่ยังเปลี่ยนบางส่วนกรดบรอนสเตดไปเป็นกรดลิวอิส การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนียแสดงให้เห็นว่าจำนวนของกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ โดยเฉพาะกรดที่แรงจะลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของแคลเซียมออกไซด์ที่ใส่ลงไปเพื่อปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM-5 แคลเซียมออกไซด์เปลี่ยนกรดแก่ไปเป็นกรดอ่อนหรือทำให้กรดแก่น้อยลง เช่นลดการกระจายตัวของกรด เป็นผลให้ความจำเพาะเจาะจง(selectivity) ในการเลือกเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

K. Khandan และคณะ (2552) [28] ศึกษาการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยเอชซีเอสเอ็มไฟว์และเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม โซเดียม เซอร์โคเนียม อะลูมิเนียม และซิงค์ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี(AAS) การดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการตรวจสอบพื้นที่ผิว (BET) ผลของการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย แสดงให้เห็นว่าจำนวนของตำแหน่งที่มีเป็นความเป็นกรดอ่อนบนพื้นผิวของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยโซเดียม ซิงค์ และแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น ในขณะที่จำนวนของตำแหน่งที่มีความเป็นกรดปานกลาง(moderate acid site) เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมและอะลูมิเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (activity) และความจำเพาะเจาะจง (selectivity) สูง (94% และ 99% ตามลำดับ)

พงศ์พัฒน์ สมสกิจ และคณะ (2556) [29] ศึกษาผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์ต่อการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพื่อศึกษาการใช้ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ และเพื่อศึกษาผลของตัวแปรสถานะที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์ ถูกเตรียมด้วยวิธีผสมรวม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการตรวจสอบพื้นที่ผิว (BET) โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผัน (conversion) ของเมทานอล และค่าร้อยละความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ของการเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้สภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 250 ถึง 350 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำให้การแปลงผันของเมทานอลเพิ่มขึ้น การแปลงผันเมทานอลสูงสุดประมาณร้อยละ 70 และค่าร้อยละความจำเพาะเจาะจงของการเกิดเป็นโดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 77 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์ที่ได้รับการปรับปรุงโดยใช้ SAPO โดยมีอัตราส่วนผสม DMHS ต่อ SAPO เท่ากับ 1:3 หรือ DS13 เนื่องจากมีความเป็นกรดและอัตราส่วนผสมของ DMHS และ SAPO ที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะที่ทำการเตรียมสาร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจศึกษา ได้แก่ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไพร์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

จากการเตรียมสารขึ้นทั้งหมด สารที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆคือ วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ วิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. ชุดรีฟลักซ์
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo , ME-204E
4. เครื่องปั่นกวน (Stirrer) NITRA , EURO-STD 01.439439
5. Heating Mantle
6. pH meter DENVER INSTRUMENT , UB-10
7. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) MILLIPORE , WP6122050
8. กระดาษกรองเบอร์ 43 Whatman , Cat No 1442 090
9. เตาอบ (Oven) MEMMERT , Modell 100-800
10. เตาเผา (Furnace) ซวโซติ , L9/12P
11. โถดูดความชื้น (Desicator)
12. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Bruker AXS , D8 Advance
13. เครื่องวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectrometer เอกสารนี้,XRF) Bruker AXS , SRS 3400

การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) LEO , 1455VP

15. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET Surface area) Quantachrome Instruments

3.2 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich Pte,Ltd. ประเทศสิงคโปร์

3. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

4. ไดอะทอมไมต์บริสุทธิ์ บริษัท สหชัย เคมีคอล อินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด ประเทศไทย

5. HZSM-5 เกรดการค้า ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) บริษัท อังคอร์ เคมีคอล จำกัด ประเทศไทย

6. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Merek KGaAPte,Ltd ประเทศอินเดีย

7. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.3 วิธีการสังเคราะห์

3.3.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์

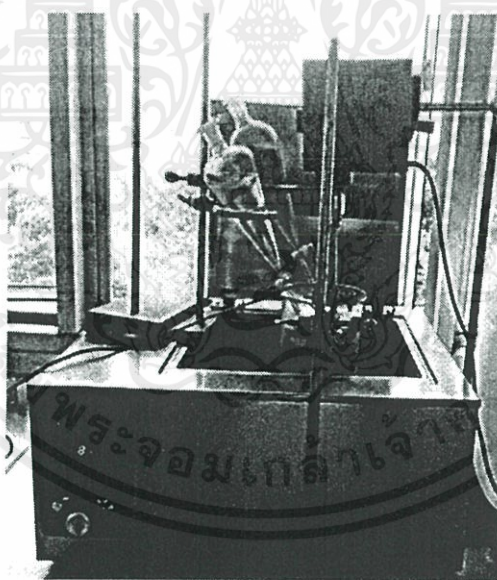
จากปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งสารโซเดียมคาร์บอเนต 13.16 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งสารคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต 15.00 กรัม และซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต 18.47 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution , สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน
3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
4. เทสารละลายโลหะผสม ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
5. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ปริมาตร 1000

มิลลิลิตร แบบ drop by drop ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้พีเอช

มีค่าประมาณ 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้ทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7. นำบีกเกอร์มาห่อด้วย wrapping film ตั้งทิ้งไว้หนึ่งคืน
8. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนปราศจากไอออน 10 ครั้ง

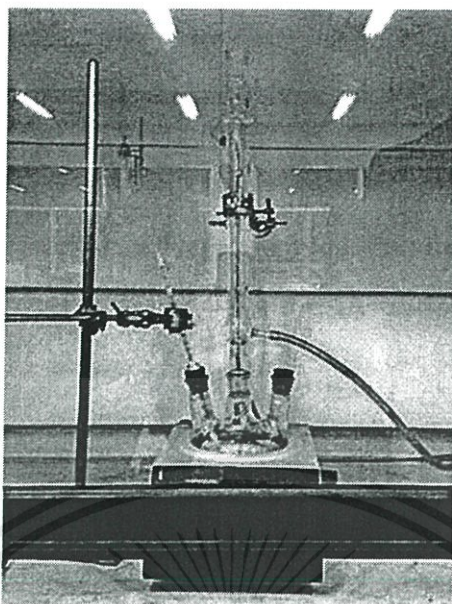
การกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ เริ่มต้นเตรียมอุปกรณ์ต่างๆ ได้แก่ กรวยกรอง กระดาษกรอง ขวดกรองสาร โดยจัดตั้งอุปกรณ์ที่ระบุไว้ข้างล่าง

1. ชั่งกระดาษกรองพร้อมกระดาษหีกาที่ใช้รองและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน
2. จัดกรวยแก้วรองและยางวงแหวนกันขอบปากกับขวดแก้วกรองรูปชมพู่
3. วางกระดาษกรองลงในกรวยกรอง แล้วฉีดน้ำกลั่นเพื่อให้กระดาษกรองสัมผัสกรวยกรอง โดยเปิดเครื่องกรองสุญญากาศให้ทำงาน
4. จากนั้นค่อยๆ เทสารผสมจากบีกเกอร์ให้ไหลผ่านแท่งแก้วคนสาร แล้วทำการชะล้างตะกอนที่ติดในบีกเกอร์ด้วยน้ำร้อน จนกว่าตะกอนจะออกจากบีกเกอร์ไปอยู่บนกระดาษกรองหมด เมื่อสังเกตเห็นว่าตะกอนแห้งแล้วให้ปิดเครื่องกรอง
5. กรองและล้างตะกอนประมาณ 10 ครั้ง
6. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
7. เมื่อตะกอนแห้งสนิทแล้วให้นำกระดาษหีกาพร้อมกระดาษกรองและตะกอนไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
8. นำตะกอนที่ได้จากการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

3.3.2. การเตรียมเอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

1. เตรียมชุดรีฟลักซ์ ดังรูปที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการรีฟลักซ์

2. ชั่งไดอะตอมไมต์ 30 กรัม ใส่ลงขวดก้นกลม จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6M ด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1g :10 ml เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนและโลหะออกไซด์บางตัว (เช่น Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 เป็นต้น)
3. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ชุดรีฟลักซ์
4. นำไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้อง 10 ครั้ง
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำตะกอนที่ได้จากการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
7. นำสารที่ได้ไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
8. นำ HZSM-5 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มาผสมกับไดอะตอมไมต์ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วนโดยมวลดังแสดงในตารางที่ 3.1 และนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อไดอะตอมไมต์ที่ทำการศึกษา

HZSM-5 : Diatomite	น้ำหนักสาร (g)	
	HZSM-5	Diatomite
1 : 0	5.0000	0.0000
1 : 1	2.5000	2.5000
1 : 2	1.6667	3.3333
1 : 3	1.2500	3.7500
0 : 1	0.0000	5.0000

*เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Advance อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้ Cu K α (ความยาวคลื่น 1.54 Å) เป็น X-ray source ศึกษา intensity ที่ 2 θ ในช่วง 5 – 80° (step เป็น 0.2° และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step)

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (3.1)

$$\text{Crystalline size (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_B} \quad (3.1)$$

เมื่อ K คือ Unit cell geometry dependent constant
 λ คือ ความยาวคลื่นของ X-ray

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ $\beta_{1/2}$ คือ ค่าความสูงกึ่งกลางของพีค (Full Width of Half Maximum, $\beta_{1/2}$) ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปล FWHM) และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

θ_B คือ Bragg angle

3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น SRS 3400 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยอาศัยการวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้คือ 1 กรัม และใช้กรดบอริก (Boric acid) เป็น binder

3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

BET เป็นวิธีศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจน หรือ N_2 Adsorption โดยใช้ Quantachrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การคำนวณด้วยวิธี BET (BET calculation method)

3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO , 1455VP โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ลงไปในพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่าง ทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดและแสดงเป็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารนั้นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) / เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเน้นไปที่การปรับปรุงเอชซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยไดอะตอมไมต์ เพื่อหาปริมาณของไดอะตอมไมต์ที่เหมาะสมในการปรับปรุงเอชซีเอสเอ็มไฟว์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ รวมถึงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRF วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาคด้วย SEM โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิจัยนี้ แบ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ส่วน คือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอล (Methanol formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเมทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วนมาผสมกันด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ได้เป็น bifunctional catalyst เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) โดยอาศัยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ไตรไฮเดรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และสารละลายซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์ (Cu : Zn) เป็น 1 : 1 และใช้สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็น precipitation agent ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนร่วมจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70°C และ

รักษาค่า pH ไว้ที่ 7 หลังจากล้างตะกอนและอบแล้ว จะได้สารเป็นผงละเอียดสีฟ้า ดังรูปที่ 4.1ก จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 °C ได้ผงละเอียดสีดำของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ดังรูปที่ 4.1ข โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นดังสมการ 4.1 – 4.4



รูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งก่อนเผา (ก.) และหลังเผาที่ 350 องศาเซลเซียส (ข.)

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)

สารตัวอย่าง	น้ำหนักสารทางทฤษฎี (g)	น้ำหนักสารที่ได้จริง (g)	% Yield
CuZnO	10	9.283	92.83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ 4.1 สืบพบว่าร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ในด้านการค้าไม่ว่า (CuZnO) มีประมาณ 93 ส่วนน้ำหนักที่หายไปอีกประมาณร้อยละ 7 อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนนำไปใช้

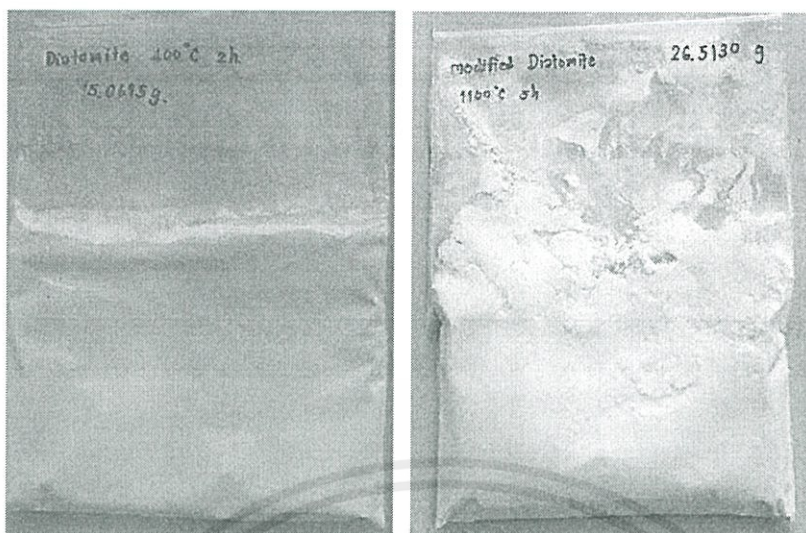
ของการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้จริงน้อยกว่าร้อยละผลผลิตที่ได้ตามทฤษฎี โดยในขั้นตอนการกรองและล้างตะกอนนั้นต้องใช้น้ำร้อนในการล้างตะกอนและล้างประมาณ 10 ครั้ง เพื่อกำจัดโซเดียมไอออน เนื่องจากโซเดียมไอออนมีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้เองที่ทำให้มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไป

4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยามะทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แต่เนื่องจากเอชซีเอสเอ็มไฟว์มีปริมาณกรดมาก ทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ที่สองขึ้น (secondary product) [25] นอกจากนี้ยังเกิด coke ขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (deactivation) ส่งผลให้ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME Selectivity) ลดลง [12] จึงต้องมีการปรับปรุงเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ไดอะตอมไมต์ที่นำมาใช้เป็นไดอะตอมไมต์ธรรมชาติ ดังนั้นก่อนนำไดอะตอมไมต์มาใช้จำเป็นต้องปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 6M ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}C$ เพื่อกำจัดออกไซด์ของโลหะบางชนิดออกไป [24] ผลจากขั้นตอนของการกำจัดโลหะออกไซด์ ทำให้น้ำหนักของไดอะตอมไมต์ที่ได้หลังผ่านการปรับปรุงน้อยกว่าไดอะตอมไมต์ก่อนทำการปรับปรุง ซึ่งคำนวณเป็นร้อยละของผลผลิตที่ได้ประมาณ 94.12 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยหลังจากไดอะตอมไมต์ผ่านการปรับปรุงแล้ว พบว่าลักษณะของไดอะตอมไมต์ที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่านั้นไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด ยังมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวเหมือนกับไดอะตอมไมต์ก่อนทำการปรับปรุง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งจากงานวิจัยของ อภิรักษ์และคณะ [24] มีการรายงานว่าหลังจากการเผาไดอะตอมไมต์ที่อุณหภูมิสูง ไดอะตอมไมต์สามารถเปลี่ยนเป็นสีชมพูหรือสีเหลืองอ่อนหรือสีน้ำตาล เนื่องจากองค์ประกอบของเหล็กที่อยู่ในไดอะตอมไมต์เปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ส่วนไดอะตอมไมต์ที่เผาแล้วแต่ยังคงเป็นสีขาวนั้นเป็นไดอะตอมไมต์ที่มีคุณภาพดีเนื่องจากมีสิ่งเจือปนต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ก.

ข.

รูปที่ 4.2 ไดอะตอมไมต์ก่อนปรับปรุง (ก.) และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง (ข.)

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลผลิตของไดอะตอมไมต์ หลังผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและความร้อน

Sample	น้ำหนักสารก่อน ปรับปรุง (g)	น้ำหนักสารหลัง ปรับปรุง (g)	% Yield
Diatomite	30	28.235	94.12

หลังการปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และเผาที่อุณหภูมิสูงแล้ว จะนำไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงแล้วมาผสมกับเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) โดยให้มีอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5 : Z) และไดอะตอมไมต์ (Diatomite : D) ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.3 หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ($CuZnO$) และเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ซึ่งสังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ ไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ โดยผลที่การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อโดอะตอมไมต์

Z:D	น้ำหนักสาร (g)					
	HZSM-5 (Z)*		Diatomite** (D)		Total	
	ทางทฤษฎี	ได้จริง	ทางทฤษฎี	ได้จริง	ทางทฤษฎี	ได้จริง
1 : 0	5.0000	5.0082	0.0000	0.0000	5.0000	5.0082
1 : 1	2.5000	2.5055	2.5000	2.5053	5.0000	5.0108
1 : 2	1.6667	1.6644	3.3333	3.3337	5.0000	4.9981
1 : 3	1.2500	1.2527	3.7500	3.7535	5.0000	5.0062
0 : 1	0.0000	0.0000	5.0000	5.0012	5.0000	5.0012

* เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่

**ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก ตามด้วยเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

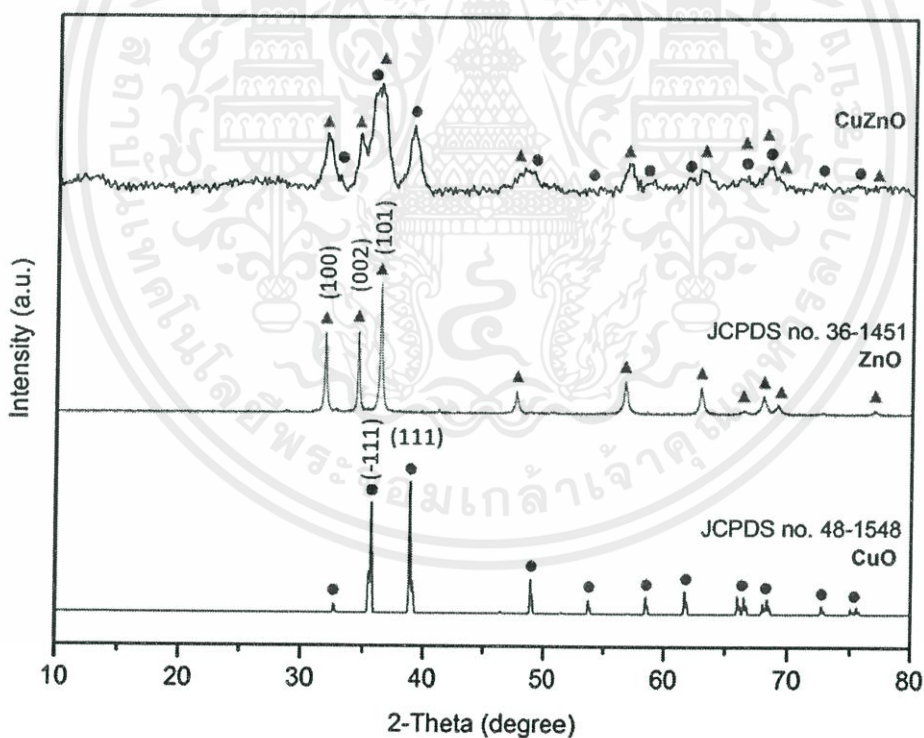
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) และเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยโดอะตอมไมต์ที่สังเคราะห์ได้ จะนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วย 4 เทคนิค ได้แก่ ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF) ตรวจสอบพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคบีอีที (BET) และตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของสารในระดับอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือความเป็นผลึกของสาร ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังช่วยยืนยันโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าพีคของคอปเปอร์

ออกไซด์ (CuO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.80° และ 38.84° แสดงถึงระนาบ (-111) และ (111) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Tenorite (CuO, JCPDS no. 48-1548, $a = 4.6697 \text{ \AA}$, $b = 3.4121 \text{ \AA}$, $c = 5.128 \text{ \AA}$) และพีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.76° , 34.4° และ 36.12° แสดงถึงระนาบ (100), (002) และ (101) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Zincite (ZnO, JCPDS no. 36-1451, $a = 3.2538 \text{ \AA}$, $b = 3.2538 \text{ \AA}$, $c = 5.2100 \text{ \AA}$) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกับคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้ พบว่าขนาดผลึกของ CuO (111) ($2\theta = 38.84^\circ$) ประมาณ 8.77 นาโนเมตร และ ZnO (101) ($2\theta = 36.12^\circ$) ประมาณ 6.47 นาโนเมตร ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer : $D = K/\beta\cos\theta$ โดยที่ K คือค่าคงที่ Scherrer, λ คือความยาวคลื่นของ X-ray, β คือความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (Full width half maximum, FWHM) และ D คือขนาดผลึกที่ต้องการหา

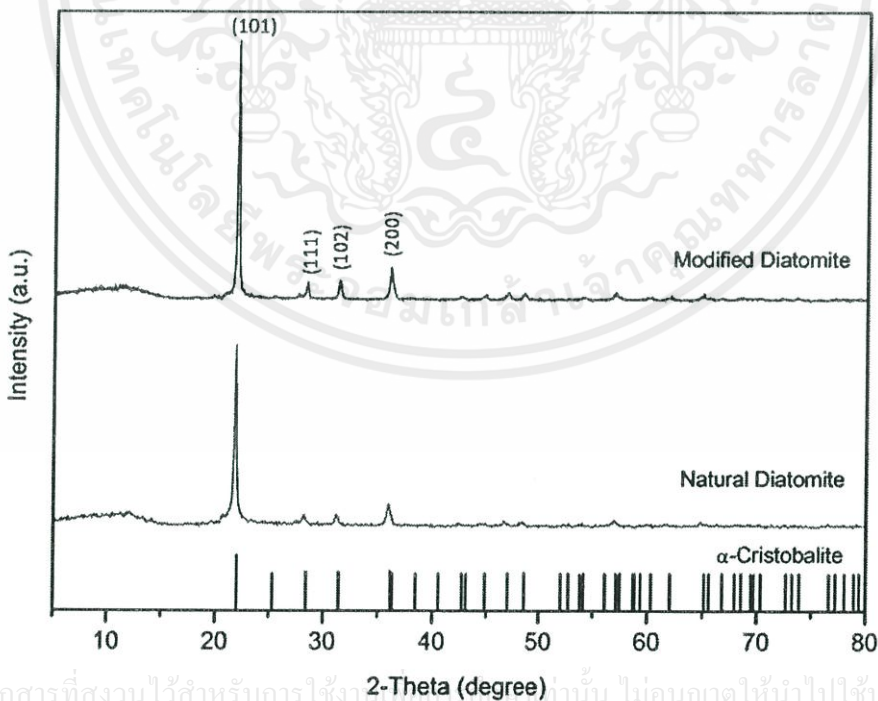


รูปที่ 4.3 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เทียบกับโครงสร้างผลึก

มาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.48-1548) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no. 36-1451)

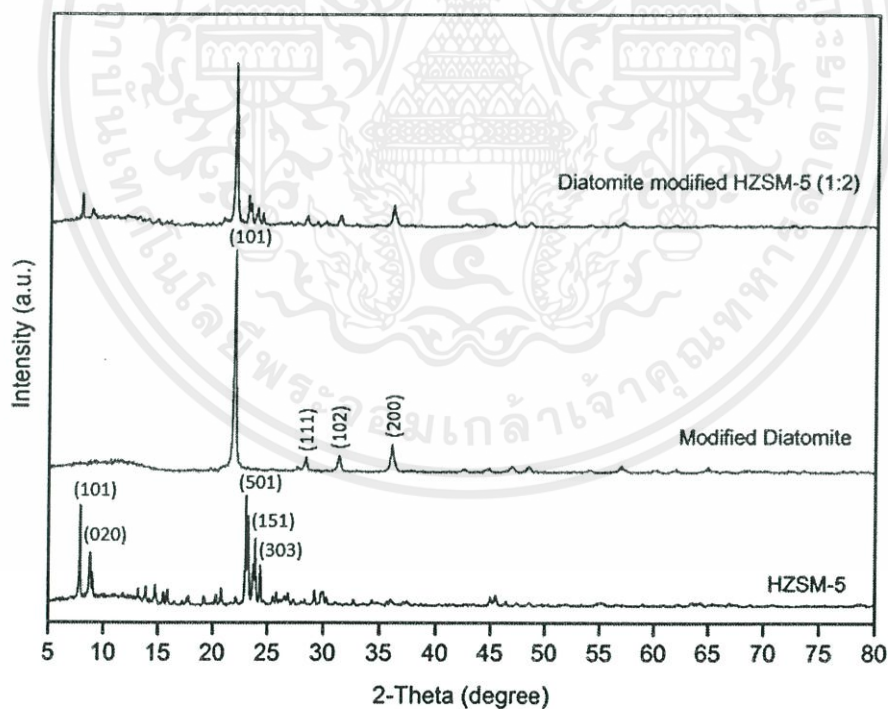
เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ไม่ว่ากรณีใดๆ ห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดอะตอมไมต์เป็นซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก แต่ถึงจะทราบเช่นนั้นก็ยังไม่สามารถอธิบายโครงสร้างที่แน่นอนของไดอะตอมไมต์ได้ เนื่องจากถึงแม้ซิลิกาจะมีสูตรเคมีเหมือนกันคือ SiO_2 แต่ซิลิกาก็มีโครงสร้างที่แตกต่างกันหลายชนิด ทั้งโครงสร้างที่เป็นผลึกและโครงสร้างที่เป็นอสัณฐาน เช่น quartz, tridymite, cristobalite เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่ออธิบายโครงสร้างซิลิกาในไดอะตอมไมต์ รูปที่ 4.4 เป็น XRD pattern ที่แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและความเป็นผลึกของไดอะตอมไมต์ธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 6M พบว่าไดอะตอมไมต์ธรรมชาติมีพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 21.80° , 28.20° , 31.16° และ 38.96° และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก พีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 21.92° , 28.40° , 31.32° และ 36.00° โดยพีคของทั้งไดอะตอมไมต์ธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงแสดงถึงระนาบ (101), (111), (102) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบของผลึกซิลิกา และใกล้เคียงกับโครงสร้างซิลิกาชนิด α - Cristobalite (JCPDS card no.39-1425, $a = 4.973 \text{ \AA}$, $b = 4.973 \text{ \AA}$, $c = 6.924 \text{ \AA}$) การปรากฏของโครงสร้างซิลิกาชนิด α - Cristobalite ใน XRD Pattern แสดงให้เห็นว่าทั้งไดอะตอมไมต์ธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงเป็นซิลิกาที่มีความเป็นผลึกสูง [31]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานภายใน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 รูปที่ 4.4 แสดงโครงสร้างและความเป็นผลึกของไดอะตอมไมต์และไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ยกเว้นที่มีเหตุอันสมควร และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารที่สงวนไว้ไปใช้
 เทียบกับโครงสร้างมาตรฐานของ α - Cristobalite (JCPDS no.39-1425)

จากรูปที่ 4.5 XRD pattern ของเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) มีพีคหลักปรากฏอยู่ 2 ช่วง คือ 2 พีคปรากฏในช่วง 2θ เท่ากับ $7-10^\circ$ และ 3 พีคปรากฏในช่วง 2θ เท่ากับ $22.5-25^\circ$ ซึ่งตรงกับ โครงสร้าง MFI (หรือ ZSM-5) หลังจากปรับปรุงเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ด้วยไดอะตอมไมต์ พบว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นในช่วงของค่า 2θ เดียวกับทั้งเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และ ไดอะตอมไมต์ ที่ยังไม่มีการผสมเข้าด้วยกัน ทั้งนี้เนื่องจากสารทั้งสองตัวผสมกันด้วยวิธีผสมทาง กายภาพ (Physical mixing) ไม่ได้ผ่านกระบวนการทางความร้อนหรือกระบวนการทางเคมีใดๆ เป็นผลให้ความเป็นผลึกหรือความเป็นอัญฐานของ HZSM-5 และไดอะตอมไมต์นั้นยังคงเหมือนเดิม และไม่ว่าจะเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 ต่อไดอะตอมไมต์เป็นเท่าใด ก็ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างแต่อย่างใด เพียงแต่ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารด้วย เทคนิค XRD นั้น ปริมาณ HZSM-5 หรือไดอะตอมไมต์ที่น้อยลง อาจส่งผลให้โอกาสในการกระจาย ของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นน้อยลง จึงทำให้พีคแสดงค่าความเข้ม (intensity) น้อยลง [32]



รูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วย

เอกสารไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:2 เทียบกับเฮซซีเอสเอ็มไฟว์ และไดอะตอมไมต์ ขั้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (XRF)

จากการศึกษาไดอะตอมไมต์ พบว่าไดอะตอมไมต์เป็นสารที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ เป็นซากฟอสซิลของสาหร่ายเซลล์เดียวที่อาศัยอยู่ในน้ำ ดังนั้นไดอะตอมไมต์จึงมีลักษณะบางประการที่แตกต่างกัน เช่น มีสีแตกต่างกันตามแหล่งที่พบและสิ่งเจือปน เช่น สีชมพู น้ำตาล ส้ม เทา และสีขาว นอกจากนี้ไดอะตอมไมต์ยังมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่างกันด้วย จึงต้องมีการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer ซึ่งผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์โดยธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 6M แสดงดังตารางที่ 4.4 ในรูปสารประกอบออกไซด์ของธาตุต่างๆ พบว่าองค์ประกอบหลักทางเคมีของทั้งไดอะตอมไมต์ทั้งก่อนปรับปรุงและไดอะตอมไมต์หลังผ่านการปรับปรุงแล้ว คือ ซิลิกา (SiO_2) มีประมาณร้อยละ 86.7 และ 92.7 โดยน้ำหนักตามลำดับ รองลงมาได้แก่ โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) และอะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งไดอะตอมไมต์ก่อนปรับปรุงและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงแล้วมีอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) เท่ากับ 47.12 (หรือ $\text{Si}/\text{Al} = 40.08$) และ 32.08 (หรือ $\text{Si}/\text{Al} = 29.11$) ตามลำดับ โดยหลังจากการปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริก ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 1100°C แล้ว พบว่าสารประกอบออกไซด์บางตัวมีปริมาณลดลง เนื่องจากสารประกอบออกไซด์บางชนิดที่สามารถละลายได้ในกรดซัลฟิวริก จะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของไดอะตอมไมต์ และล้างออกไปในขั้นตอนการล้างตะกอน ส่วนซิลิกาเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก จึงไม่ได้ถูกกำจัดไปด้วย และเมื่อสารประกอบออกไซด์บางตัวถูกกำจัดไปแต่ซิลิกายังคงเดิม จึงทำให้เปอร์เซ็นต์ของซิลิกาที่มีในไดอะตอมไมต์เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไดอะตอมไมต์โดยธรรมชาติและไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง

Chemical content (% weight)	Natural diatomite	Modified Diatomite
SiO ₂	86.7	92.7
Al ₂ O ₃	1.84	2.72
Na ₂ O	4.41	3.17
Fe ₂ O ₃	1.22	0.907
CaO	0.394	0.303
K ₂ O	0.169	0.152
TiO ₂	0.184	-
V ₂ O ₅	1.11	-
La ₂ O ₃	3.84	-
Si/Al ratio	40.08	29.11

4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET โดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน หรือ N₂ adsorption ซึ่งพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นปัจจัยสำคัญมาก ส่งผลต่อความว่องไวและความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด หากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก จากตารางที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิว 50.87 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.3597 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 282.9 อังสตรอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซิงค์ออกไซด์โดย BET

Sample	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Diameter (\AA)
CuZnO	50.87	0.3597	282.9

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ธรรมชาติ กับไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก(H_2SO_4) เข้มข้น 6M และเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าหลังจากผ่านการปรับปรุงแล้ว ไดอะตอมไมต์มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ทั้งนี้ เนื่องจากในกระบวนการปรับปรุงไดอะตอมไมต์ด้วยกรดซัลฟิวริกนั้น กรดซัลฟิวริกจะไปละลายเอาสารประกอบออกไซด์บางตัวออกไป ทำให้เกิดช่องว่างในรูพรุนมากขึ้น พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริกแล้วจึงมากกว่าไดอะตอมไมต์ธรรมชาติ ส่วน HZSM-5 (Z:D = 1:0) มีพื้นที่ผิวประมาณ 369 ตารางเมตรต่อกรัม หลังจากนั้นนำไดอะตอมไมต์มาผสมกับ HZSM-5 ด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (physical mixing) การเพิ่มขึ้นหรือลดลงของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ HZSM-5 และไดอะตอมไมต์ (Z : D) โดยพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณไดอะตอมไมต์มีผลทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และเนื่องจากไดอะตอมไมต์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่กว้างกว่า HZSM-5 ดังนั้น HZSM-5 จึงสามารถเข้าไปอยู่ในรูพรุนของไดอะตอมไมต์ได้ กลไกการลดความเป็นกรดของ HZSM-5 โดยใช้ไดอะตอมไมต์จึงเกิดเฉพาะที่พื้นผิวด้านนอกของ HZSM-5 เท่านั้น ไม่สามารถลดความเป็นกรดภายในรูพรุน HZSM-5 ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

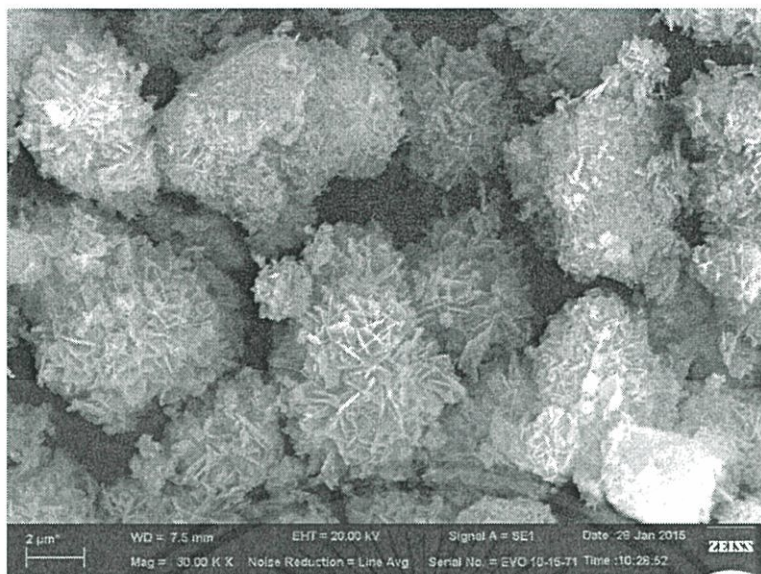
ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอส เอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์โดย BET

Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Diameter (Å)
Natural Diatomite	41.84	0.02843	27.18
Modified Diatomite	45.33	0.03848	33.96
Z:D = 1:0 (HZSM-5)	369.84	0.21350	23.09
1:1	155.55	0.08480	21.81
1:2	101.42	0.04446	17.54
1:3	81.27	0.03596	17.70
0:1 (Modified Diatomite)	45.33	0.03848	33.96

4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาค (SEM)

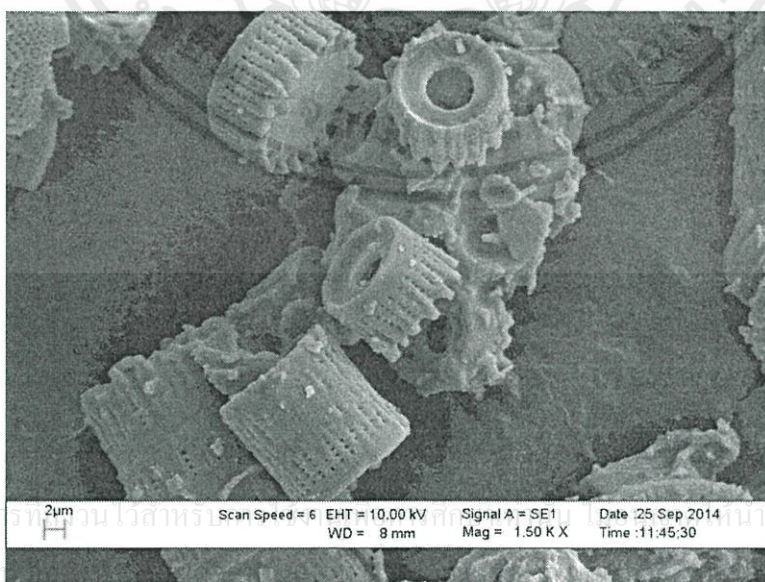
การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) นอกจากจะสามารถอธิบายลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว ยังสามารถบอกขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) พบว่ารูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ มีลักษณะคล้ายผลึกแผ่นเล็กๆ ที่มีขนาดแตกต่างกันรวมตัวกันเป็นก้อน และมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ [30] ดังรูปที่ 4.6 นอกจากนี้ จากภาพ SEM แสดงให้เห็นว่า ขนาดของอนุภาคของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 2-8 ไมโครเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

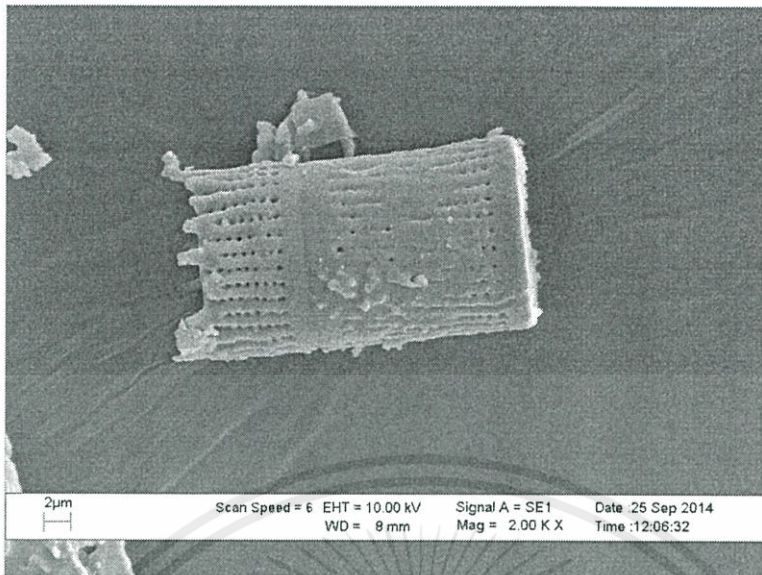


รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกเปอร์ซิงค์ออกไซด์

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ ที่กำลังขยาย 1500 เท่า และ 2000 เท่า พบว่าโครงสร้างของไดอะตอมไมต์ที่สมบูรณ์มีรูปร่างทรงกระบอกคล้ายท่อ โครงสร้างเป็นรูพรุน ดังรูปที่ 4.7 ขนาดของอนุภาคของไดอะตอมไมต์อยู่ในช่วง 4-10 ไมโครเมตร เมื่อผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และเผาที่อุณหภูมิสูง ที่กำลังขยาย 1000 เท่า พบว่าโครงสร้างหลักของไดอะตอมไมต์ยังคงเหมือนเดิม แต่พื้นผิวราบเรียบขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.8

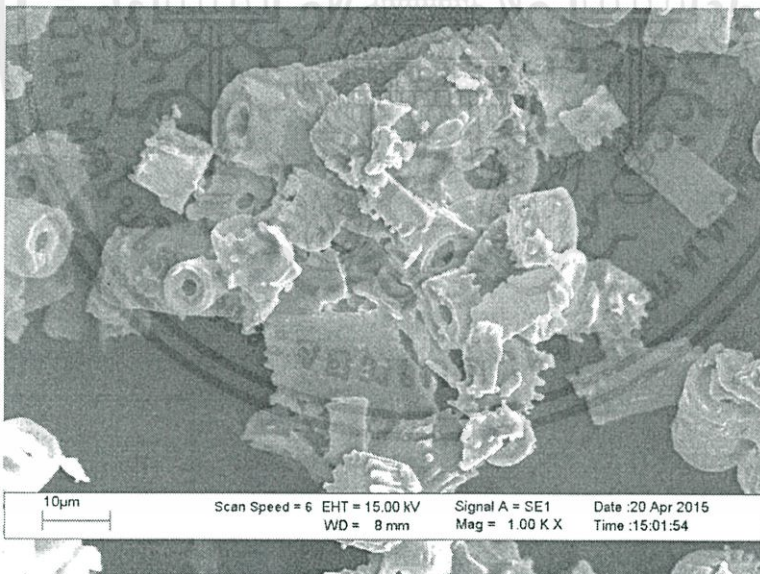


(ก.)



(ข.)

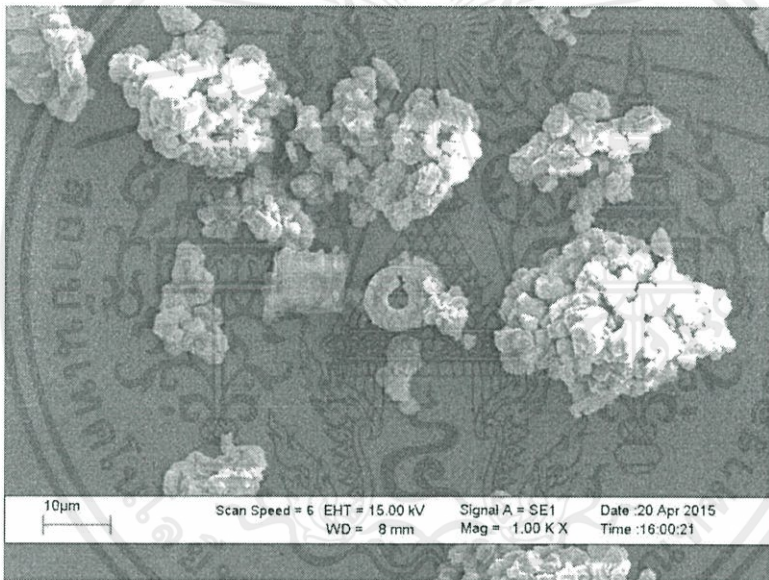
รูปที่ 4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 2000 เท่า (ข.)



รูปที่ 4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของไดอะตอมไมต์ที่ปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก และเผาที่อุณหภูมิสูง กำลังขยาย 1000 เท่า

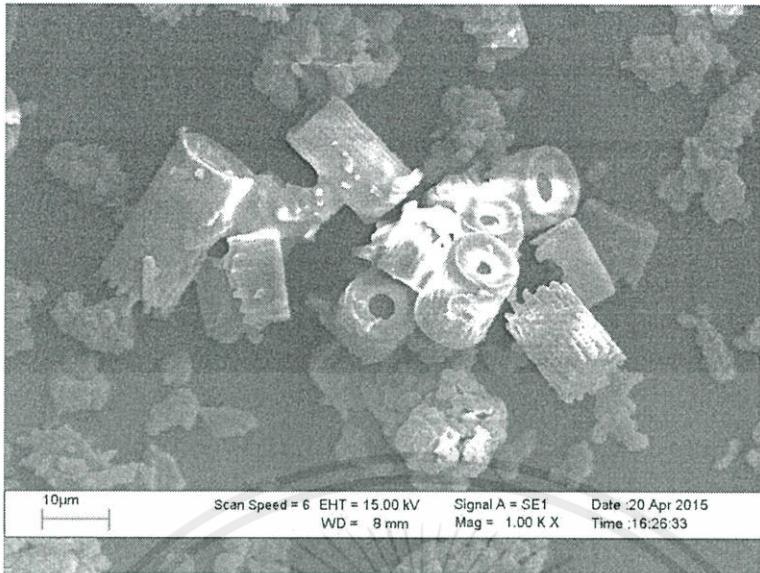
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากปรับปรุง HZSM-5 ด้วยไดอะตอมไมต์โดยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) โดยให้มีอัตราส่วนโดยมวลของ HZSM-5 และไดอะตอมไมต์เป็น 1:1, 1:2 และ 1:3 พบว่าการกระจายตัวของอนุภาค HZSM-5 และไดอะตอมไมต์เป็นไปตามอัตราส่วนโดยมวลของสารทั้งสองชนิดที่ผสมกัน ซึ่งเมื่อมีอัตราส่วนของไดอะตอมไมต์เพิ่มขึ้น ไดอะตอมไมต์จะมีการกระจายตัวมากขึ้น โดยที่อัตราส่วนของ HZSM-5 ต่อไดอะตอมไมต์เป็น 1:1 พบว่าการกระจายตัวของ HZSM-5 และไดอะตอมไมต์ค่อนข้างใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.9ก. แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดอะตอมไมต์เป็นสองและสามเท่าของ HZSM-5 จะพบการกระจายตัวของไดอะตอมไมต์มากขึ้นตามไปด้วย ดังรูปที่ 4.9ข. และ 4.9ค.

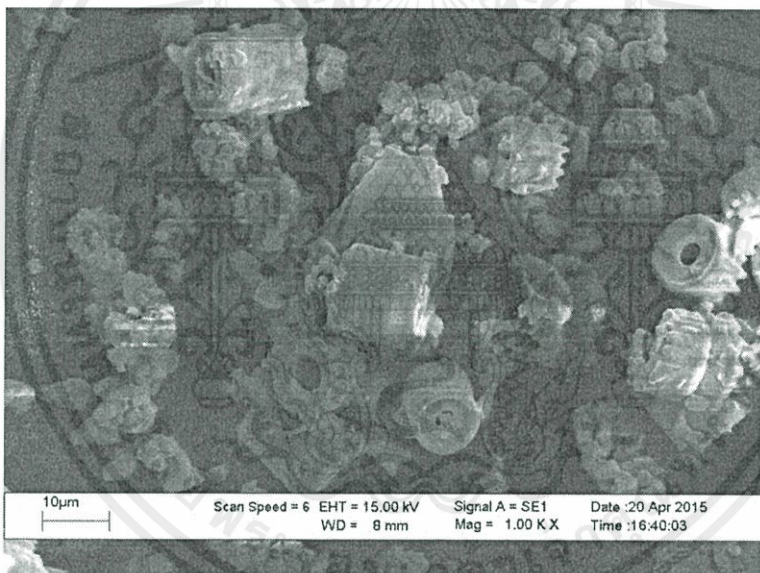


(ก.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข.)



(ค.)

รูปที่ 4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ที่อัตราส่วนโดยมวลเป็น 1:1 (ก.), 1:2 (ข.) และ 1:3 (ค.) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) /เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BET) และเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการโครงการงานพิเศษนี้ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการผลิตเมทานอล (Methanol Formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และสารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็น precipitation agent จากนั้นเผาที่อุณหภูมิสูงจะได้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ มีค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้เป็น 92.83 จากการทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าสารที่สามารถสังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกับคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) มีพื้นที่ผิวประมาณ 50.87 ตารางเมตรต่อกรัม มีลักษณะเป็นผลึกแผ่นเล็กๆรวมตัวกันเป็นก้อน และมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ อนุภาคมีขนาด 2-8 ไมโครเมตร

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และไดอะตอมไมต์ ที่มีอัตราส่วนโดยมวลแตกต่างกัน (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1) โดยไดอะตอมไมต์ที่นำมาใช้ต้องผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เพื่อเป็นการกำจัดออกไซด์ของโลหะบางชนิดออกไป จากการทดสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไดอะตอมไมต์มีซิลิกา (SiO_2) เป็นองค์ประกอบหลัก

จาก XRD pattern โครงสร้างผลึกของไดอะตอมไมต์ มีลักษณะคล้ายโครงสร้าง α - Cristobalite ซึ่งแสดงว่าเป็นซิลิกาที่มีความเป็นผลึกสูง โดยหลังจากผ่านการปรับปรุงแล้วไดอะตอมไมต์มีพื้นที่ผิวมากขึ้น เนื่องจากการกำจัดโลหะออกไซด์บางตัวทำให้เกิดช่องว่างในรูพรุนมากขึ้น เมื่อนำเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) มาผสมกับไดอะตอมไมต์ โดยมีอัตราส่วนโดยมวลต่างกัน การเพิ่มขึ้นของไดอะตอมไมต์ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การปรับปรุงเอชซีเอสเอ็มไฟว์ มีจุดประสงค์เพื่อลดความเป็นกรดลง ดังนั้นควรทำการศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ตามอัตราส่วนที่ทำการทดลอง

2. ไดอะตอมไมต์เป็นสารที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ จึงมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันตามแหล่งที่พบ ดังนั้นในการปรับปรุงไดอะตอมไมต์อาจต้องทำด้วยสภาวะที่แตกต่างกัน จึงควรทำการศึกษาเพิ่มเติม เพื่อให้สามารถนำอะตอมไมต์มาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

3. ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- [1] S.H. Park, C.S. Lee, Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel, *Energy Convers. Manage.* 86 (2014) 848-863.
- [2] Q. Yang, H. Zhang, M. Kong, X. Bao, J. Fei, X. Zheng, Hierarchical mesoporous ZSM-5 for the dehydration of methanol to dimethyl ether, *Chin. J. Catal.* 34 (2013) 1576-1582.
- [3] H. Elden, G. Morsy, M. Bakr, Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications, *Asian J. Mater. Sci.* 2(3) (2010) 121-136.
- [4] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. Rahimpour, Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chem. Eng. Process.* 82 (2014) 150-172.
- [5] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. power source* 156 (2006) 497-511.
- [6] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel* 87 (2008) 1014-1030.
- [7] R. Anggarani, C.S. Wibowo, D. Kuliando, Application of Dimethyl Ether as LPG Substitution for Household Stove, *Energy Procedia* 43 (2014) 227-234.
- [8] A. Serov, C. Kwak, Progress in development of direct dimethyl ether fuel cells, *App. Catal. B: Envir.* 91 (2009) 1-10.
- [9] นิพนธ์ สิงห์ศักดิ์ดา. (2551). ปฏิบัติการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขา

เอกสารนี้เป็นเอกสารของงานวิจัยที่จัดทำขึ้นโดยศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานทดแทนและพลังงานสะอาด
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งนี้ วิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

- [10] Yotaro Ohno, Recent situation and Future development of DME Direct Synthesis Technology, Japan, NKK Corporation.
- [11] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. เทคโนโลยีการผลิตพลังงานเชื้อเพลิงจากยางยนต์ที่ใช้แล้ว. [Online]. Available : www.dpim.go.th/service/download?articleid=3501&F=6473. สืบค้นเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2557.
- [12] อัจฉรา วรระตธ. (2548). การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากโคอะตอมไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [13] สุกดา รุ่งพันธ์. (2545). การเตรียมตัวพวยตัวเร่งจากโคอะตอมไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีอินทรีย์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [14] ตะวัน สุขน้อย. (2549). ซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [15] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, Catal. Today 34 (1997) 281-305.
- [16] พลังงานความคิด. พลังงานทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมัน. [Online]. Available : [www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20\(BTL\).pdf](http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20(BTL).pdf). สืบค้นเมื่อ 21 กันยายน 2557.
- [17] ประพันธ์ คูชลธารา. เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน. [Online]. Available : www.vcharkarn.com/varticle/37774. สืบค้นเมื่อ 19 พฤศจิกายน 2557.
- [18] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์. X-ray Diffraction. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. [Online]. Available : www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStartOf_XRD1.htm. สืบค้นเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2557.
- [19] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม. การวิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเท่านั้น "โปรดระวัง" ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกล้าธนบุรี. [Online]. Available : science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction. สืบค้นเมื่อ 19 พฤศจิกายน 2557.

- [20] นาโนเทคโนโลยี. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. [Online]. Available : www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html. สืบค้นเมื่อ 19 พฤศจิกายน 2557.
- [21] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. [Online]. Available : lib3.dss.go.th/fulltext/dess_j/2555_189_60_p22-24.pdf. สืบค้นเมื่อ 19 พฤศจิกายน 2557.
- [22] สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์. [Online]. Available : www.nst.or.th/article/article494/artide49418.htm. สืบค้นเมื่อ 19 พฤศจิกายน 2557.
- [23] [Online]. Available : www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf_XRFES.htm. สืบค้นเมื่อ 19 พฤศจิกายน 2557.
- [24] A. Chaisena, K. Rangriwatananoue, Effects of Thermal and acid treatments on some physic-chemical properties of Lampang diatomite, Suranaree J. Technol. 11 (2004) 289-299.
- [25] V. Vishwanathan, K.W. Jun, J.W. Kim, H.S. Roh, Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts, App. Catal. A: Gen. 276 (2004) 251-255.
- [26] S.H. Kim, S.C. Baek, Y.J. Lee, K.W. Jun, M.J. Kim, I.S. Yoo, Effect of γ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether, App. Catal. A:Gen. 309 (2006) 139-143.
- [27] Xu Q.L., Li T.C., Yan Y.J., Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether, J. Fuel Chem. Tech. 36(2) (2008) 176-180.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ขอสงวนสิทธิ์ในเนื้อหาและข้อมูล
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [28] K. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, Dehydration of methanol to Dimethyl ether Employing modified H-ZSM-5 catalysts, Iranian J. Chem. Eng. 6 (2009) 3-11.
- [29] P. Somsakit, N. Noipalee, S. Neramittagapong, Effects of Modified Diatomite Catalysts on the Diatomite Ethre Synthesis from Methanol, Chemical engineering project 2013, Department of Chemical Engineering, Khon Kaen University, Thailand.
- [30] Jeong Y.J., Kim I.H., Kang J.Y., Jeong H.D., Park J.K., Park J.H., Jung J.C., Alcohol-assisted low temperature methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO catalysts: Effect of pH value in the co-precipitation step, J. Molecular Catal. A: Chemical 400 (2015) 132-138.
- [31] Zhang Y.X, Huang M., Wang L.X., Wen Z.Q., One-pot synthesis of hierarchical MnO₂-modified diatomites for electrochemical capacitor electrodes, J. Power Sources. 246 (2014) 449-456.
- [32] สิริรัตน์ อยู่เวียงไชย. (2553). ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิสูง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



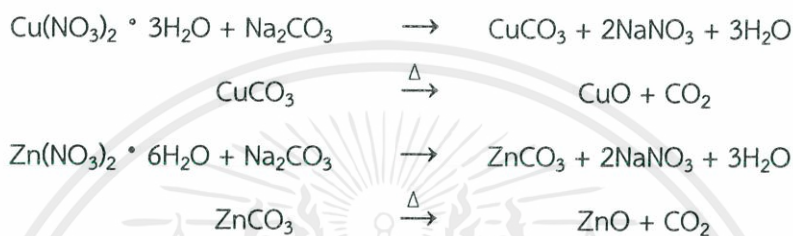
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) อัตราส่วน 1:1

จากปฏิกิริยา



ข้อมูล

มวลโมเลกุล CuO	เท่ากับ	79.55
มวลโมเลกุล ZnO	เท่ากับ	81.39
มวลโมเลกุล $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	241.60
มวลโมเลกุล $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ	297.48
มวลโมเลกุล Na_2CO_3	เท่ากับ	105.99

เมื่อต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ปริมาณ 10 กรัม

เตรียม Cu : Zn อัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ 1 : 1

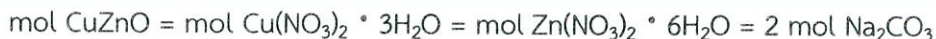
CuO 1 โมล น้ำหนัก 79.55 กรัม

ZnO 1 โมล น้ำหนัก 81.39 กรัม

ดังนั้น น้ำหนักรวม เท่ากับ 160.94 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จาก } n \text{ CuZnO} &= \frac{\text{g CuZnO}}{\text{Mw CuZnO}} \\ &= \frac{10 \text{ g}}{160.94 \text{ g/mol}} \\ &= 0.0621 \text{ mol} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



- หากกรัมของ $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.0621 mol

$$\begin{aligned} \text{g Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{241.60 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \times 0.0621 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ &= 15.0034 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้นใช้ $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 15.0034 กรัม

- หากกรัมของ $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0621 mol

$$\begin{aligned} \text{g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{297.48 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times 0.0621 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 18.4735 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้นใช้ $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 18.4735 กรัม

- หากกรัมของ Na_2CO_3 $2 \times 0.0621 \text{ mol}$

$$\begin{aligned} \text{g Na}_2\text{CO}_3 &= 2 \times \frac{105.99 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times 0.0621 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \\ &= 13.1640 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้นใช้ Na_2CO_3 เท่ากับ 13.1640 กรัม

2.การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์

ตัวอย่างการคำนวณ ที่อัตราส่วนโดยมวล H-ZSM-5 : Diatomite เป็น 1:2

ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยมวล H-ZSM-5 : Diatomite เท่ากับ 1:2

มี H-ZSM-5 1 ส่วน และ Diatomite 2 ส่วน รวมเป็น 3 ส่วน

ถ้าต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม

$$\text{จะมี H-ZSM-5} = (1/3) \times 5 = 1.6667 \text{ กรัม}$$

$$\text{และมี Diatomite} = (2/3) \times 5 = 3.3333 \text{ กรัม}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 การคำนวณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจากอัตราส่วนโดยมวลของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ต่อ ไดอะตอมไมต์

HZSM-5 : Diatomite	Mass (g)	
	HZSM-5	Diatomite
1 : 0	$(1/1) \times 5 = 5.0000$	$(0/1) \times 5 = 0.0000$
1 : 1	$(1/2) \times 5 = 2.5000$	$(1/2) \times 5 = 2.5000$
1 : 2	$(1/3) \times 5 = 1.6667$	$(2/3) \times 5 = 3.3333$
1 : 3	$(1/4) \times 5 = 1.2500$	$(3/4) \times 5 = 3.7500$
0 : 1	$(0/1) \times 5 = 0.0000$	$(1/1) \times 5 = 5.0000$

*ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม

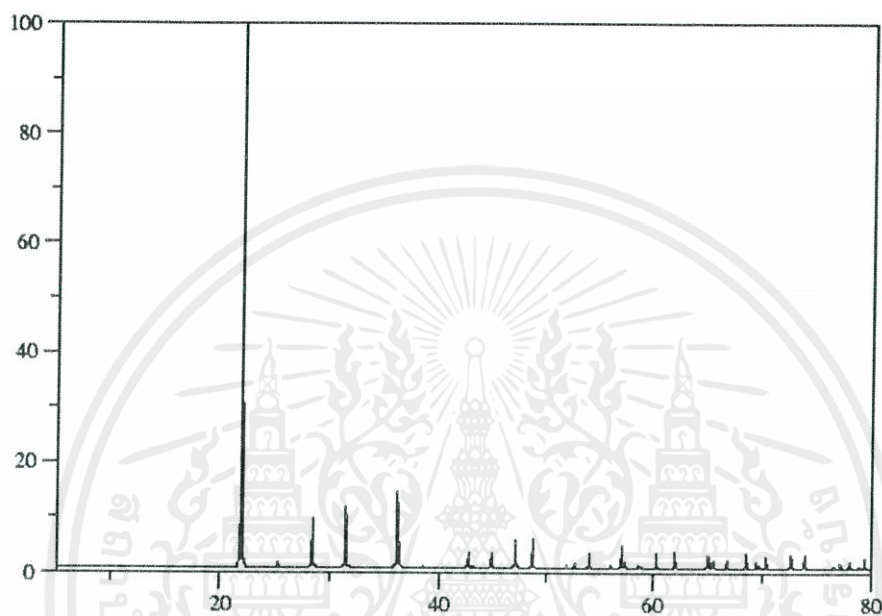


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

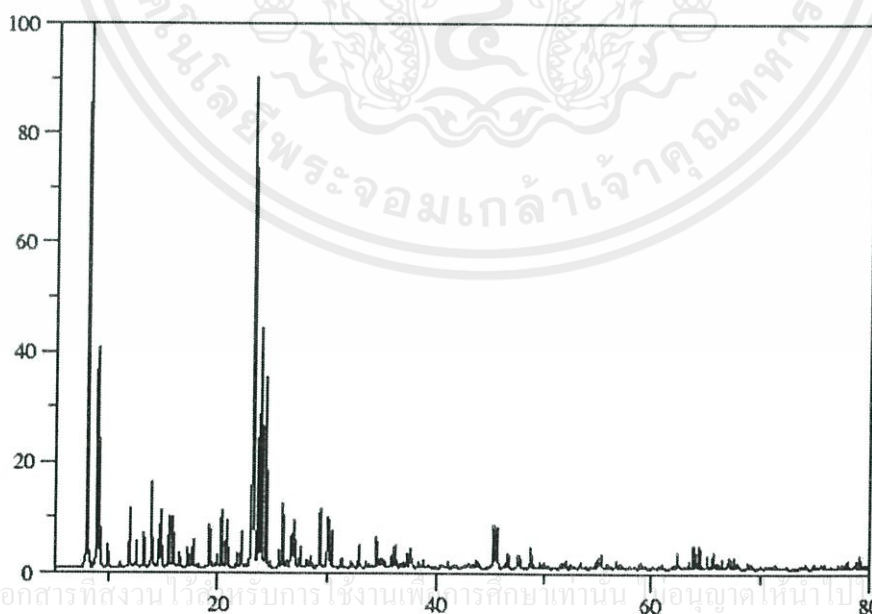
ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลอง

1. XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์



รูปที่ ข.1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Alpha Chistobalite



รูปที่ ข.2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Tetrapropylammonium, ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและข้อมูลอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย BET

1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)

Sample weight	: 0.0611 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 14.8 hrs.
Analysis Time	: 551.9 min		

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวนิวคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

P/P ₀	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P/P) - 1))
5.6377e-02	11.1286	4.295E+00
8.2667e-02	11.7499	6.137E+00
1.0808e-01	12.1038	8.010E+00
1.3287e-01	12.5956	9.734E+00
1.5809e-01	13.1344	1.144E+01
1.8269e-01	13.7638	1.299E+01
2.0801e-01	14.3201	1.468E+01
2.3316e-01	14.6678	1.659E+01
2.5765e-01	15.3987	1.803E+01
2.8239e-01	16.0431	1.963E+01
3.0776e-01	16.5524	2.149E+01

$$\text{Area} = 5.087\text{E}+01 \text{ m}^2/\text{g}$$

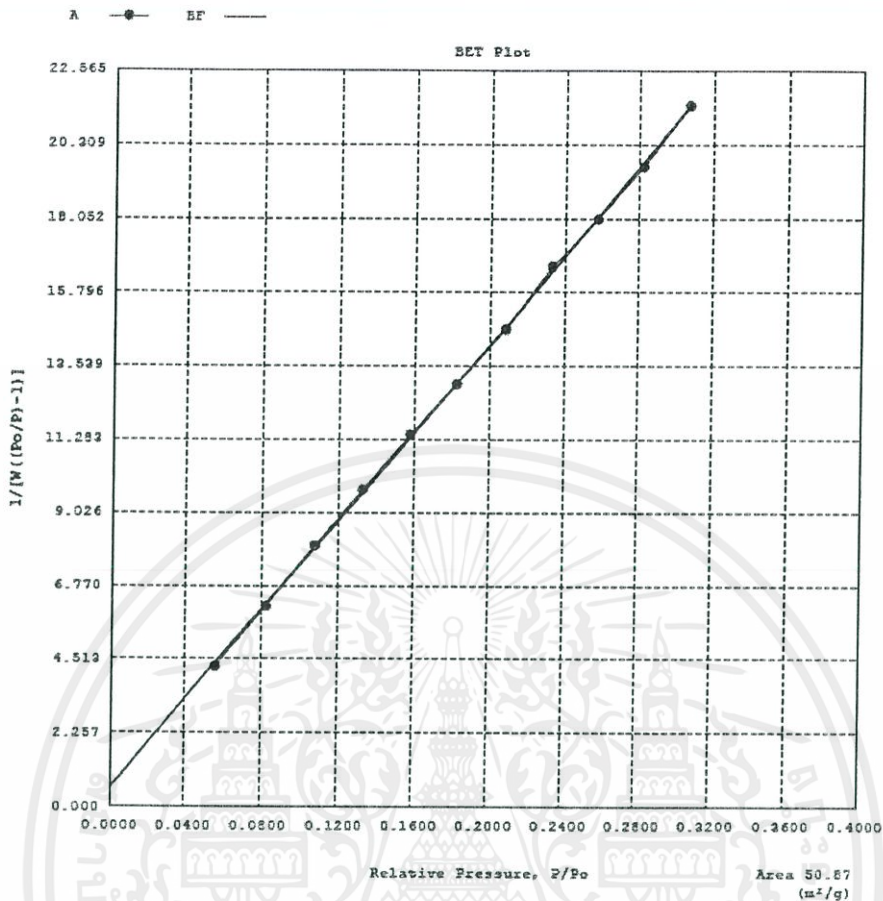
$$\text{Slope} = 6.786\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 6.034\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999837$$

$$\text{C} = 1.135\text{E}+02$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	5.087E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	8.181E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	5.087E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	0.000E+00 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2678.7 Å at P/Po = 0.99284	3.597E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	0.000E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.829E+02 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์

Sample weight : 0.0517 g.

Analysis gas : NITROGEN

Adsorbate (DRP) : Nitrogen

Bath Temp. : 77.35

Outgas Temp. : 300 °C

Outgas Time : 18.1 hrs.

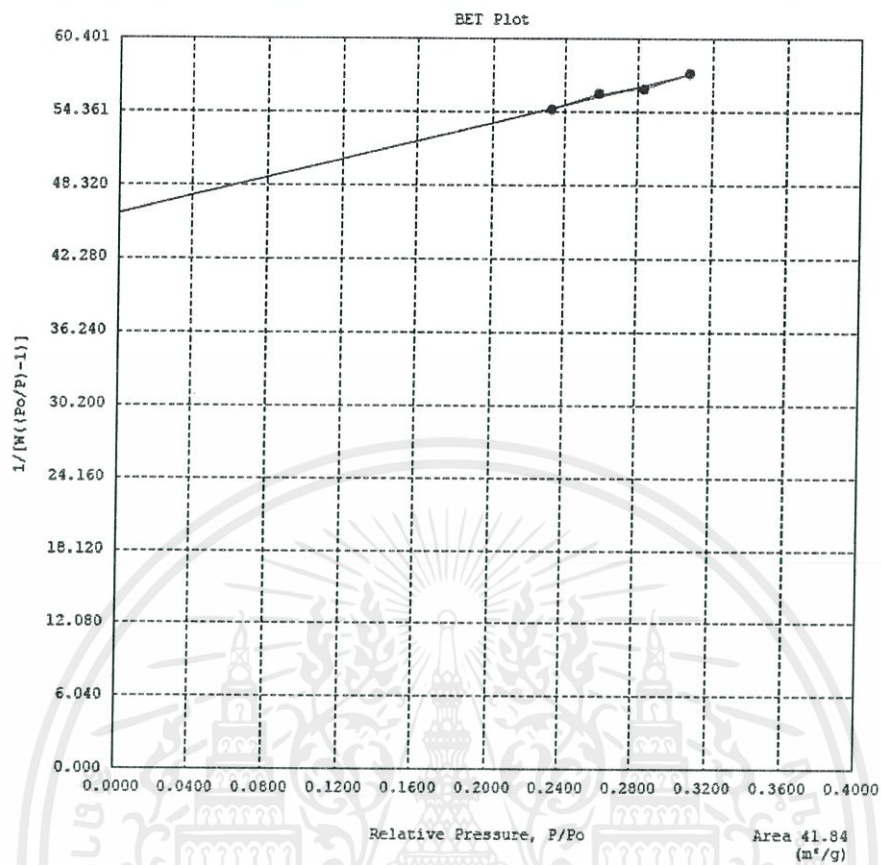
Analysis Time : 335.5 min

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์

P/Po	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((Po/P) -1))
2.3294e-01	4.4538	5.455E+01
2.5874e-01	4.9999	5.586E+01
2.8326e-01	5.6222	5.624E+01
3.0798e-01	6.1901	5.752E+01

Area = 4.184E+01 m²/g
 Slope = 3.727E+01
 Y - Intercept = 4.595E+01
 Correlation Coefficient = 0.982615
 C = 1.811E+00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยอะตอมไนต์

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.184E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	-1.384E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.904E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	2.281E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31642.8 Å at P/P ₀ = 0.99940	2.843E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	-3.991E-04 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.718E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ 2.718E+01 Å ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก และความร้อน
(Z:D = 0:1)

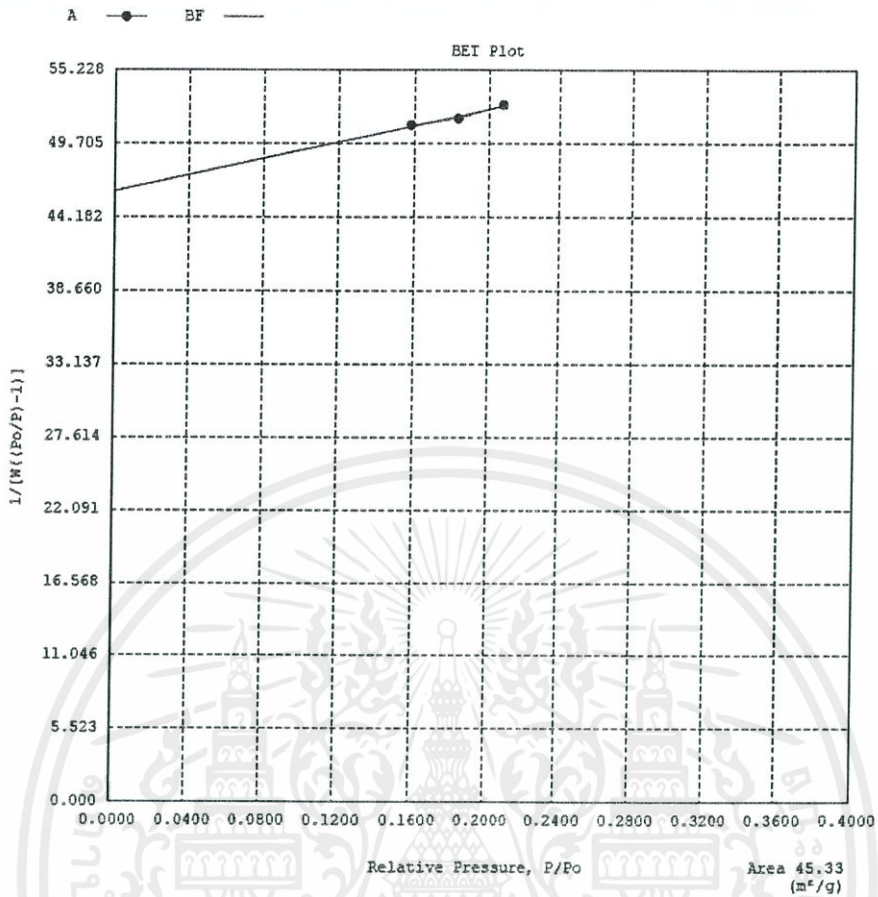
Sample weight	: 0.0364 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 11.6 hrs.
Analysis Time	: 267.9 min		

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวไดอะตอมไมต์ที่ผ่านการปรับปรุง

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) -1))
1.5791e-01	2.9391	5.105E+01
1.8330e-01	3.4837	5.155E+01
2.0824e-01	4.0008	5.260E+01

Area	=	4.533E+01 m ² /g
Slope	=	3.071E+01
Y - Intercept	=	4.611E+01
Correlation Coefficient	=	0.978516
C	=	1.666E+00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยอะตอมไนโตรเจนที่ผ่านการปรับปรุง

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.533E+01 m^2/g
Langmuir Surface Area	-3.903E+01 m^2/g
t-Method External Surface Area	2.656E+01 m^2/g
t-Method Micro Pore Surface Area	1.878E+01 m^2/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31642.8 Å at $P/P_o = 0.99940$	3.848E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	-1.618E-03 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	3.396E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1

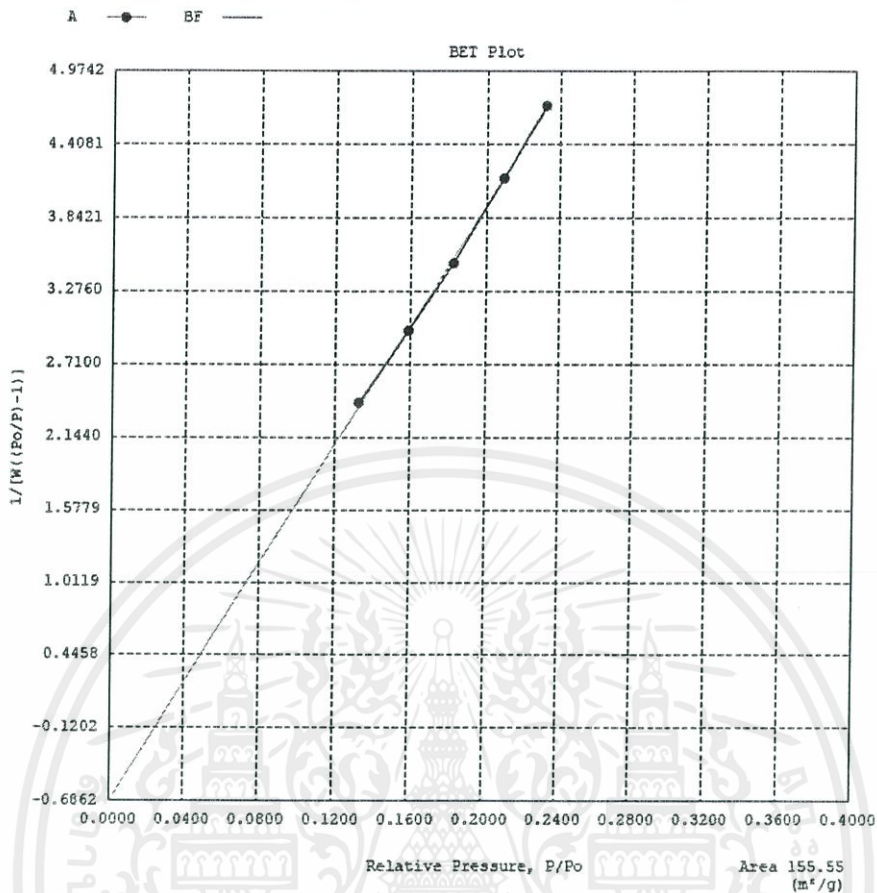
Sample weight	: 0.0605 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 23.6 hrs.
Analysis Time	: 247.8 min		

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) -1))
1.3292e-01	50.8833	2.411E+00
1.5898e-01	50.9271	2.970E+00
1.8276e-01	51.2664	3.490E+00
2.0936e-01	51.1240	4.144E+00
2.3258e-01	51.5436	4.705E+00

Area = 1.555E+02 m²/g
 Slope = 2.307E+01
 Y - Intercept = -6.862E-01
 Correlation Coefficient = 0.999509
 C = -3.263E+01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:1

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.555E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	2.289E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	4.386E+00 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	1.512E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31853.6 Å at P/Po = 0.99940	8.480E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	7.849E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.181E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมิได้ขออนุญาตและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2

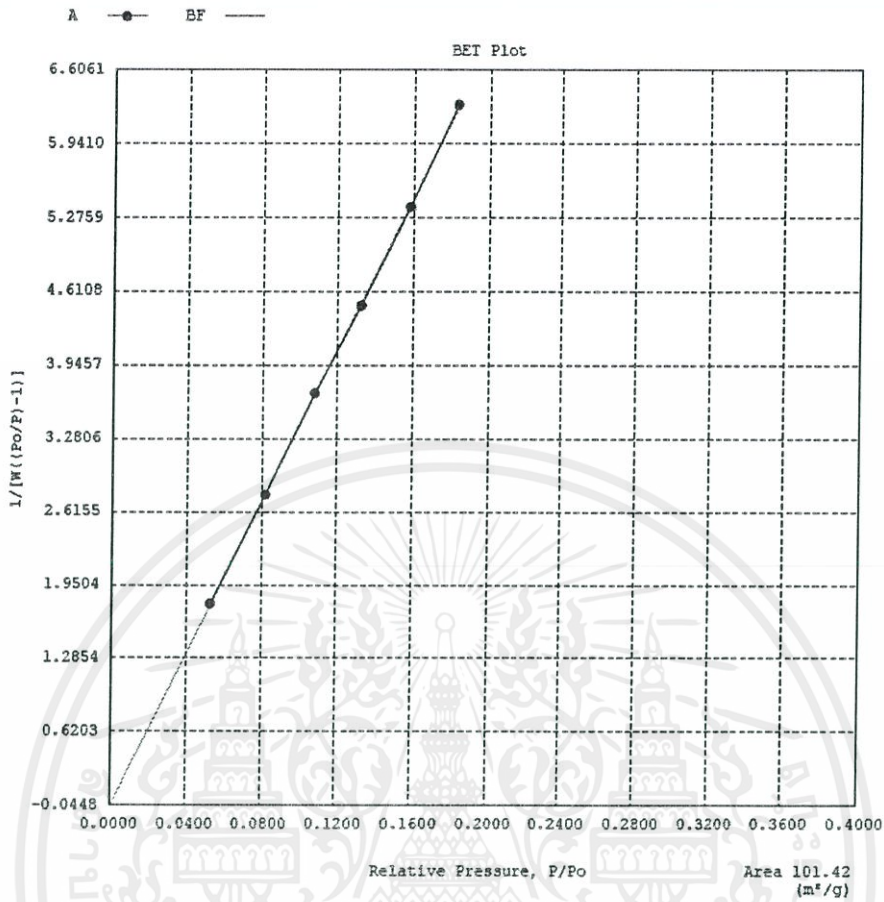
Sample weight	: 0.0484 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsorbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 6.2 hrs.
Analysis Time	: 241.8 min		

ตารางที่ ข.5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:2

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) - 1))
5.2607e-02	24.9430	1.781E+00
8.2026e-02	25.8141	2.770E+00
1.0834e-01	26.3560	3.689E+00
1.3266e-01	27.3027	4.482E+00
1.5806e-01	27.9777	5.369E+00
1.8318e-01	28.5289	6.289E+00

Area	=	1.014E+02 m ² /g
Slope	=	3.438E+01
Y - Intercept	=	-4.483E-02
Correlation Coefficient	=	0.999881
C	=	-7.660E+02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วน โดยมวล เท่ากับ 1:2

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	1.014E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	1.222E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.508E+00 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	9.891E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31856.8 Å at P/Po = 0.99940	4.446E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	4.055E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.754E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่คัดลอกมาจากเว็บไซต์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากทางมหาวิทยาลัย

6. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3

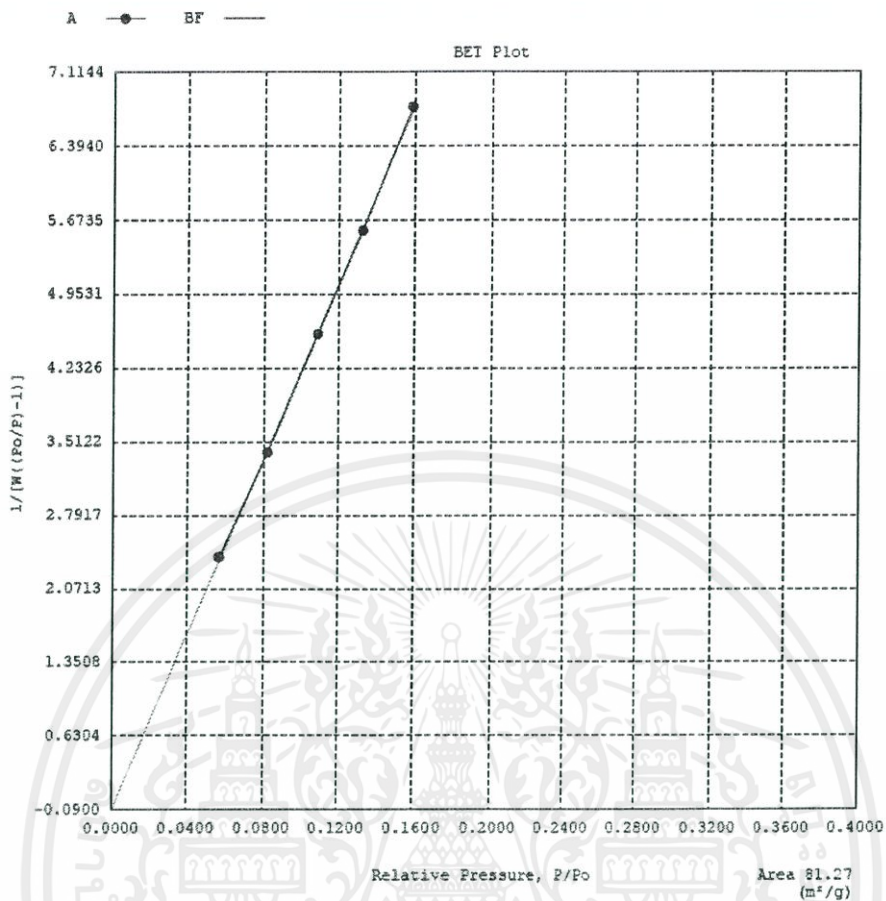
Sample weight	: 0.0378 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 4.8 hrs.
Analysis Time	: 258.0 min		

ตารางที่ ข.6 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 1:3

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((P _o /P) - 1))
5.6521e-02	20.1334	2.381E+00
8.2172e-02	21.0302	3.406E+00
1.0887e-01	21.4181	4.564E+00
1.3268e-01	21.9776	5.569E+00
1.5870e-01	22.2899	6.771E+00

Area	=	8.127E+01 m ² /g
Slope	=	4.294E+01
Y - Intercept	=	-9.004E-02
Correlation Coefficient	=	0.999707
C	=	-4.759E+02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.8 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยไดอะตอมไมต์ อัตราส่วน โดยมวล เท่ากับ 1:3

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	8.127E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	9.487E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.003E+00 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	8.027E+01 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 7553.2 Å at P/P ₀ = 0.99746	3.596E-02 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	3.274E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	1.770E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5

Sample weight	: 0.0417 g.	Analysis gas	: NITROGEN
Adsbate (DRP)	: Nitrogen	Bath Temp.	: 77.35
Outgas Temp.	: 300 °C	Outgas Time	: 21.9 hrs.
Analysis Time	: 340.8 min		

ตารางที่ ข.7 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5

P/P _o	Volume [cc/g] STP	1 / (W ((Po/P) -1))
1.0626e-01	117.3338	8.108E-01
1.3220e-01	118.4458	1.029E+00
1.5763e-01	119.3163	1.255E+00
1.8268e-01	120.1146	1.489E+00
2.0779e-01	120.8866	1.736E+00
2.3274e-01	121.6619	1.995E+00
2.5889e-01	121.9820	2.291E+00

$$\text{Area} = 8.127\text{E}+01 \text{ m}^2/\text{g}$$

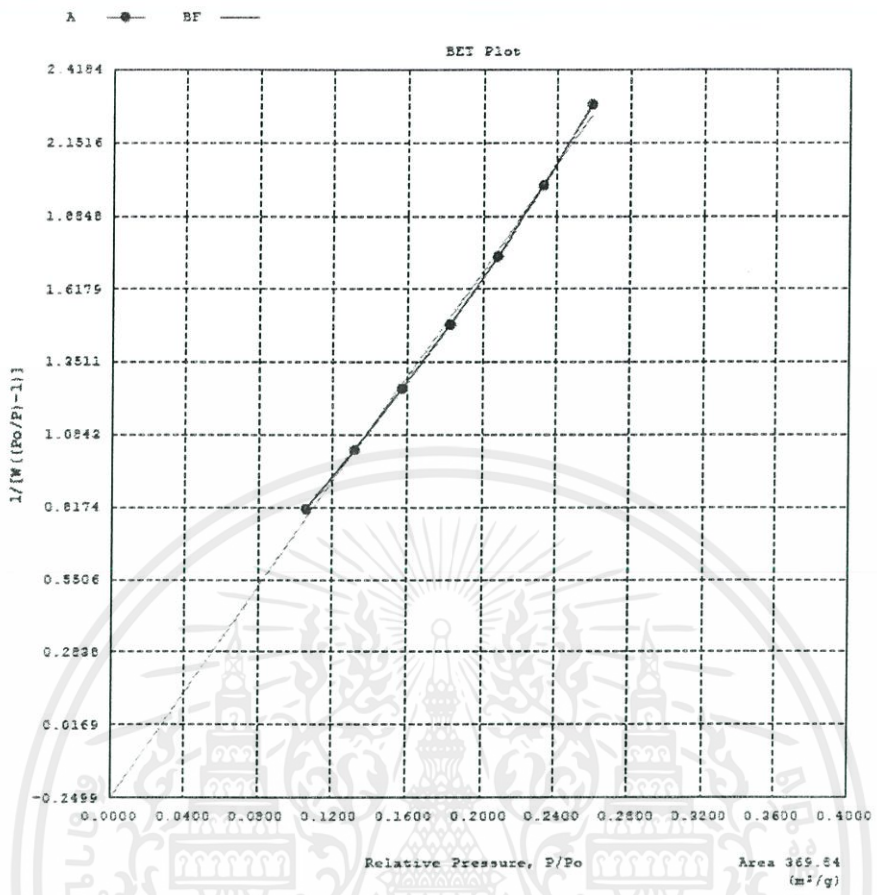
$$\text{Slope} = 4.294\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = -9.004\text{E}-02$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999707$$

$$\text{C} = -4.759\text{E}+02$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.9 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	3.698E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area	5.475E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.400E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	3.458E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31642.8 Å at P/Po = 0.99940	2.135E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume	1.789E-01 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	2.309E+01 Å
-----------------------	-------------

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้