

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผา
ในสถานะของแข็ง สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

COPPER ZINC PYROPHOSPHATE CATALYST PREPARED BY
SOLID STATE COMBUSTION METHOD FOR
DIMETHYL ETHER SYNTHESIS

คุณต๋ม	วิศมิตต์
สุชาติ	พนมเวียงศักดิ์
สุภาพรรณ	เรืองอัฐ

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา ๒๕๕๐

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผา
ในสถานะของแข็ง สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

**COPPER ZINC PYROPHOSPHATE CATALYST PREPARED BY
SOLID STATE COMBUSTION METHOD FOR
DIMETHYL ETHER SYNTHESIS**

คุณตม์ รัศมิทัต

สุชาดา พนมเริงศักดิ์

สุภาพรรณ เรืองอยู่

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

**COPPER ZINC PYROPHOSPHATE CATALYST PREPARED BY
SOLID STATE COMBUSTION METHOD FOR
DIMETHYL ETHER SYNTHESIS**

KANUT	RASAMITAT
SUCHADA	PANOMRUENGSAK
SUPAPAN	RUENGYOO

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

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผา		
	ในสถานะของแข็ง สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์		
ชื่อนักศึกษา	นายคณุตม์	รัศมีทัต	รหัสนักศึกษา 53050180
	นางสาวสุชาดา	พนมเริงศักดิ์	รหัสนักศึกษา 53050375
	นางสาวสุภาพรรณ	เรืองอยู่	รหัสนักศึกษา 53050384
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต		
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม		
ปีการศึกษา	2556		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ		

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีสารตั้งต้น ได้แก่ คอปเปอร์คาร์บอเนต ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) ซิงค์คาร์บอเนตซิงค์ไฮดรอกไซด์ ($(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn(OH)}_2)_3$) และ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) เมื่อผ่านการบดผสมรวมกันแล้วจึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน (X-Ray Diffraction, XRD) และการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลจาก TGA พบว่าอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต (CuZnP_2O_7) คือ อุณหภูมิตั้งแต่ 650 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป ผลจาก FT-IR จะพบรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยของหมู่ไพโรฟอสเฟตแอนไอออน ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) รูปแบบ XRD ของคอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต (CuZnP_2O_7) ในสัดส่วนโมล Cu:Zn ที่ 1:0 และ 0:1 โมล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#792075 และ PDF#731648 ตามลำดับ ในขณะที่สัดส่วนโมล Cu:Zn ที่ 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6, 0.2:0.8 โมล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#820973 นอกจากนี้ ผลจากเทคนิค SEM พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกล็ดมีขนาดไม่แน่นอน และมีการซ้อนทับกันเป็นผลึกขนาดใหญ่

Title	Copper Zinc Pyrophosphate Catalyst Prepared by Solid State Combustion Method for Dimethyl Ether Synthesis		
Students	Mr. Kanut Rasamitat	Student ID.	53050180
	Miss Suchada Panomruengsak	Student ID.	53050375
	Miss Supapan Ruengyoo	Student ID.	53050384
Degree	Bachelor of Science		
Major Program	Industrial Chemistry		
Academic Year	2013		
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montree Thongkam		

Abstract

This special project studied preparation and characterization of copper-zinc pyrophosphate (CuZnP_2O_7) catalyst by solid state combustion method for dimethyl ether synthesis. The substrates are cupric carbonate ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), zinc carbonate zinc hydrate ($(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$) and diammonium hydrogen orthophosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) by use the physical mixing method. The substrates had to test their behavior of heat by Thermogravimetric Analysis. To determine the molecular vibration of catalysts by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Then analysis of crystalline and amorphous with X-Ray Diffraction. After that determine the morphology of the micro-level microscope by using Scanning Electron Microscope. The results from the TGA found right the temperature to calcined for synthesis of copper-zinc pyrophosphate (CuZnP_2O_7) is the temperature more than 650°C . The results of FT-IR will find the vibration of the unit is a pyrophosphate anion ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). From the XRD patterns of copper-zinc pyrophosphate (CuZnP_2O_7) in mole ratio of Cu:Zn at 1:0 and 0:1 mole are matches the standard PDF#792075 and PDF#731648 respectively, while the mole ratio of Cu:Zn at 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6, 0.2:0.8 mole will match the standard PDF#820973. Finally the results of SEM showed that the grain-like size with rectangular uncertainly and the overlap is large crystal.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่อาจสำเร็จลงได้ด้วยดี หากไม่ได้รับความช่วยเหลือและร่วมมือจากหลายๆฝ่ายด้วยกัน บุคคลแรกที่ต้องกล่าวถึงเพราะเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลงได้ ก็คือ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความเอาใจใส่ แนะนำ และช่วยเหลือเสมอมา ซึ่งต้องขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง

และต้องขอขอบพระคุณบุคคลสำคัญที่สุดที่ทำให้ข้าพเจ้ามีวันนี้ ก็คือ บิดา มารดา อันเป็นที่เคารพรักยิ่ง ซึ่งได้เลี้ยงดูผู้เขียนมาเป็นอย่างดี พร้อมทั้งให้โอกาสในการศึกษาอย่างเต็มที่ และยังให้กำลังใจ เอาใจใส่เสมอมาในทุกๆด้านอันหาที่เปรียบมิได้ ข้าพเจ้าขอระลึกในพระคุณอันสุดประมาณและขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

นายคณุตม์

รัศมีทัต

นางสาวสุชาดา

พนมเริงศักดิ์

นางสาวสุภาพรรณ

เรืองอยู่

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญแผนภูมิ	VIII
สารบัญรูปภาพ	IX
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ความรู้เกี่ยวกับพลังงาน	3
2.1.1 ความหมายของพลังงาน	3
2.1.2 ประเภทของแหล่งพลังงาน	3
2.1.3 แนวโน้มพลังงานของโลก – ไทย	5
2.1.4 ถ่านหิน	7
2.1.5 ก๊าซธรรมชาติ	8
2.1.6 พลังงานชีวมวล	9
2.2 ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์	11
2.2.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิตและราคาดีเอ็มอี	14
2.2.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง	16

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.2.3 ประโยชน์ของการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง	18
2.3 โลหะฟอสเฟต	18
2.3.1 โลหะไพโรฟอสเฟต	18
2.3.2 การเผาในสถานะของแข็ง	20
2.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์	21
2.4.1 Thermogravimetric Analysis : TGA	21
2.4.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR	21
2.4.3 X - ray Diffraction : XRD	23
2.4.4 ScanningElectronMicroscope : SEM	24
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมี	30
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	30
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผา ในสถานะของแข็ง	31
3.3.1 การวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมโลหะฟอสเฟต	31
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต ในสัดส่วนโมลต่างๆ	31
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์	34
3.4.1 Thermogravimetric Analysis : TGA	34
3.4.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR	34
3.4.3 X - ray Diffraction : XRD	34
3.4.4 ScanningElectronMicroscope : SEM	35

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	36
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ	37
4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อน TGA	38
4.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร FT-IR	41
4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD	46
4.2.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค SEM	53
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	57
5.2 ข้อเสนอแนะ	57
เอกสารอ้างอิง	58
ภาคผนวก	61

สารบัญตาราง

	หน้า
2.1 องค์ประกอบของก๊าซธรรมชาติที่พบในแหล่งต่างๆของประเทศไทย	8
2.2 ผลการทดสอบปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่อุณหภูมิ 325°C	16
2.3 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติโคเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ	17
2.4 แสดงการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่างๆของแต่ละหมู่ฟังก์ชัน	22
3.5 สัดส่วน โมลของสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	33
3.6 น้ำหนักของสารที่ต้องชั่งในแต่ละสัดส่วน โมลของ Cu : Zn	34
4.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	37
4.8 ตารางแสดงร้อยละผลผลิต (% yield) ของโคปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการเผาในสถานะของแข็ง	37
4.9 การคำนวณค่า lattice parameter และขนาดผลึกของ CuZnP_2O_7 ในแต่ละสัดส่วนโมล	52
ก แสดงผลการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น	63
ข ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี	64
ค ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี	64
ง ผลการคำนวณร้อยละผลผลิต	65
จ XRD pattern มาตรฐานของ $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	68
ฉ XRD pattern มาตรฐานของ $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	69
ช XRD pattern มาตรฐานของ ZnCuP_2O_7	70

สารบัญแผนภูมิ

	หน้า
2.1 การคาดการณ์ความต้องการพลังงานโลกตามประเภทเชื้อเพลิง (OECD)	5
2.2 การใช้พลังงานในอดีตและแนวโน้มความต้องการในอนาคตกรณี BAU	6
2.3 สัดส่วนการใช้พลังงานของประเทศไทยในปี พ.ศ. 2554	7

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
2.1 แผนภาพแหล่งพลังงานที่นำมาใช้ประโยชน์	4
2.2 วัฏจักรชีวิตของเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่ยั่งยืนจากชีวมวล	11
2.3 แผนภาพการสังเคราะห์แก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการต่างๆ	13
2.4 การเปรียบเทียบการเผาไหม้แบบสมบูรณ์	13
2.5 กระบวนการผลิต ไดมethylอีเทอร์ทางอ้อม	15
2.6 กระบวนการผลิต ไดมethylอีเทอร์ทางตรง	15
2.7 โครงสร้างของไพโรฟอสเฟต	18
2.8 โครงสร้างของซิงค์ไพโรฟอสเฟต	19
2.9 Michelson interferometer ใน FT-IR Spectrometer	23
2.10 องค์ประกอบภายในเครื่อง X-ray Diffraction	23
2.11 Bragg's Law	24
2.12 ส่วนประกอบต่างๆของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	25
3.13 แผนภาพการวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียม โลหะฟอสเฟต	32
3.14 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	32
4.15 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของสาร ที่เตรียมจาก $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ กับ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	38
4.16 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของสาร ที่เตรียมจาก $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ กับ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	39
4.17 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล	41
4.18 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล	42
4.19 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล	42
4.20 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล	43
4.21 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล	44
4.22 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล	44
4.23 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล	45
4.24 แสดง XRD pattern ของสาร $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล	46

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

	หน้า
4.25 แสดง XRD pattern ของสาร $Zn_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล	47
4.26 แสดง XRD pattern ของสาร $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล	47
4.27 แสดง XRD pattern ของสาร $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล	48
4.28 แสดง XRD pattern ของสาร $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล	49
4.29 แสดง XRD pattern ของสาร $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล	49
4.30 แสดง XRD pattern ของสาร $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล	50
4.31 แสดงการเปรียบเทียบ XRD pattern ของสาร $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลต่างๆ	51
4.32 ภาพถ่าย SEM ของ $Cu_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล	53
4.33 ภาพถ่าย SEM ของ $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล	53
4.34 ภาพถ่าย SEM ของ $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล	54
4.35 ภาพถ่าย SEM ของ $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล	54
4.36 ภาพถ่าย SEM ของ $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล	55
4.37 ภาพถ่าย SEM ของ $CuZnP_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล	55
4.38 ภาพถ่าย SEM ของ $Zn_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันการเพิ่มจำนวนของประชากรโลกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการขยายตัวทางด้านอุตสาหกรรม การขนส่ง และการอุปโภคบริโภคเพิ่มมากขึ้น จึงก่อให้เกิดปัญหาทางด้านการใช้พลังงานซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันเชื้อเพลิงและก๊าซธรรมชาติ ส่งผลให้ราคาน้ำมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากน้ำมันเชื้อเพลิงมีอยู่อย่างจำกัดและมีการคาดว่าจะเป็นไปในอนาคต จึงจำเป็นต้องหาพลังงานทดแทนเพื่อนำมาทดแทนพลังงานที่กำลังจะหมดไป โดยพลังงานทดแทนนั้นจะต้องหาได้ง่าย ราคาไม่สูงนักและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด ซึ่งมีการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลาย ในปัจจุบันพบว่า พลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นพลังงานทดแทนคือ ไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล เชื้อเพลิงชีวมวล และหนึ่งในนั้นคือโดเมทิลอีเทอร์ โดยมีการศึกษาวิจัยพบว่า โดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว(LPG) และสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย เมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารชนิดเปอร์ออกไซด์ ฝุ่นละออง(aerosol) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นมลพิษทางอากาศ และไม่มีปัญหาทางด้านความเป็นพิษในการเก็บรักษาและการขนส่ง จึงได้รับการยอมรับให้เป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่ง นอกจากนี้โดเมทิลอีเทอร์ยังมีประโยชน์อีกมากมาย เช่น สารมัธยันตร์ในการผลิตโอเลฟินเบา เมทิลอะซิเตท โดเมทิลซัลเฟต เป็นต้น ด้วยเหตุผลดังกล่าว โดเมทิลอีเทอร์จึงเป็นเชื้อเพลิงที่น่าสนใจในการพัฒนาการผลิตเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือก

การผลิตโดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้ 2 กระบวนการคือ กระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์และกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจะเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล จากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นโดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในลำดับต่อมา ซึ่งเมทานอลนั้นสามารถหาได้ง่ายในประเทศไทย และยังเป็นสารที่มีอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าแก๊สสังเคราะห์ ทั้งนี้ ยังพบว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในอุตสาหกรรมนั้น ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบกรดการค้ำ ตัวอย่างเช่น HZSM-5 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากรดการค้ำนั้น ไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ เนื่องจากว่า ความเป็นกรดที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นโอเลฟินและปฏิกิริยา

จะดำเนินต่อไปเรื่อยๆทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโคเมทิลอิเทอร์น้อยลง นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยายังเสื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจากเมื่อทำปฏิกิริยานานขึ้นจะทำให้เกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อายุการใช้งานลดลง แต่เมื่อไม่นานมานี้ มีงานวิจัยพบว่าโลหะฟอสเฟตมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล และมีความเป็นกรดที่ไม่สูงมากนัก จึงส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงขึ้น

โลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น สีเคลือบเซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคลือบผิวโลหะป้องกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ มีโครงสร้างเป็นผลึกหรืออสัณฐาน

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต โดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง สำหรับใช้ในการสังเคราะห์โคเมทิลอิเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต
- 1.2.2 ศึกษาลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาการเตรียมและลักษณะเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต โดยมีการปรับเปลี่ยนตัวแปรดังต่อไปนี้

- 1.3.1 สารตั้งต้น ได้แก่ คอปปริกคาร์บอเนตและซิงค์คาร์บอเนตซิงค์ไฮดรอกไซด์
- 1.3.2 แหล่งที่มาของฟอสเฟต ได้แก่ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต
- 1.3.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต โดยปรับสัดส่วนโมลของ Cu : Zn ดังนี้ 1 : 0 , 0.8 : 0.2 , 0.6 : 0.4 , 0.5 : 0.5 , 0.4 : 0.6 , 0.2 : 0.8 , 0 : 1

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion method) ไปใช้ในการสังเคราะห์โคเมทิลอิเทอร์ เพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกต่อไปในอนาคต

1.4.2 ทราบถึงลักษณะองค์ประกอบและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปพัฒนาในการสังเคราะห์โคเมทิลอิเทอร์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้เกี่ยวกับพลังงาน [1]

พลังงานมีความสำคัญต่อสรรพสิ่งในโลกเป็นรากฐานสำคัญที่ทำให้สิ่งมีชีวิตเจริญเติบโต โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในโลกปัจจุบันมนุษย์สามารถนำพลังงานต่าง ๆ มาใช้ประโยชน์ก่อให้เกิดสิ่งอำนวยความสะดวกเพื่อความเป็นอยู่ของมนุษย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.1.1 ความหมายของพลังงาน

พลังงาน หมายถึง ความสามารถซึ่งมีอยู่ในตัวของสิ่งให้อาจให้แรงงานได้

พลังงาน หมายถึง ประสิทธิภาพในการทำงานได้หรือความสามารถที่จะทำงานได้

พลังงาน หมายถึง ความสามารถในการทำงานซึ่งมีอยู่ในตัวของสิ่งให้อาจให้งานได้ โดยการทำให้วัตถุหรือธาตุเกิดการเคลื่อนที่หรือเปลี่ยนรูปแบบไปได้ การที่วัตถุเคลื่อนที่จากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งได้ ก็เพราะมีแรงหรือพลังงานเข้าไปกระทำ

พลังงาน หมายถึง สิ่งที่ทำให้สิ่งต่างๆเคลื่อนที่ได้ สิ่งใดก็ตามที่เคลื่อนไหว เติบโต หรือทำงานในทางใดทางหนึ่งย่อมมีพลังงาน

2.1.2 ประเภทของแหล่งพลังงาน

พลังงานสามารถจำแนกประเภทตามลักษณะต่างๆ ดังนี้

2.1.2.1 จำแนกตามแหล่งที่ได้มา แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. แหล่งพลังงานปฐมภูมิ (Primary energy resources) หมายถึง แหล่งพลังงานต้นกำเนิด เป็นแหล่งพลังงานที่เกิดขึ้นหรือมีอยู่ตามธรรมชาติสามารถนำมาใช้ได้โดยตรง ได้แก่ น้ำ แสงแดด ลม เชื้อเพลิงตามธรรมชาติ เช่น น้ำมันดิบ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ พลังงาน เป็นต้น

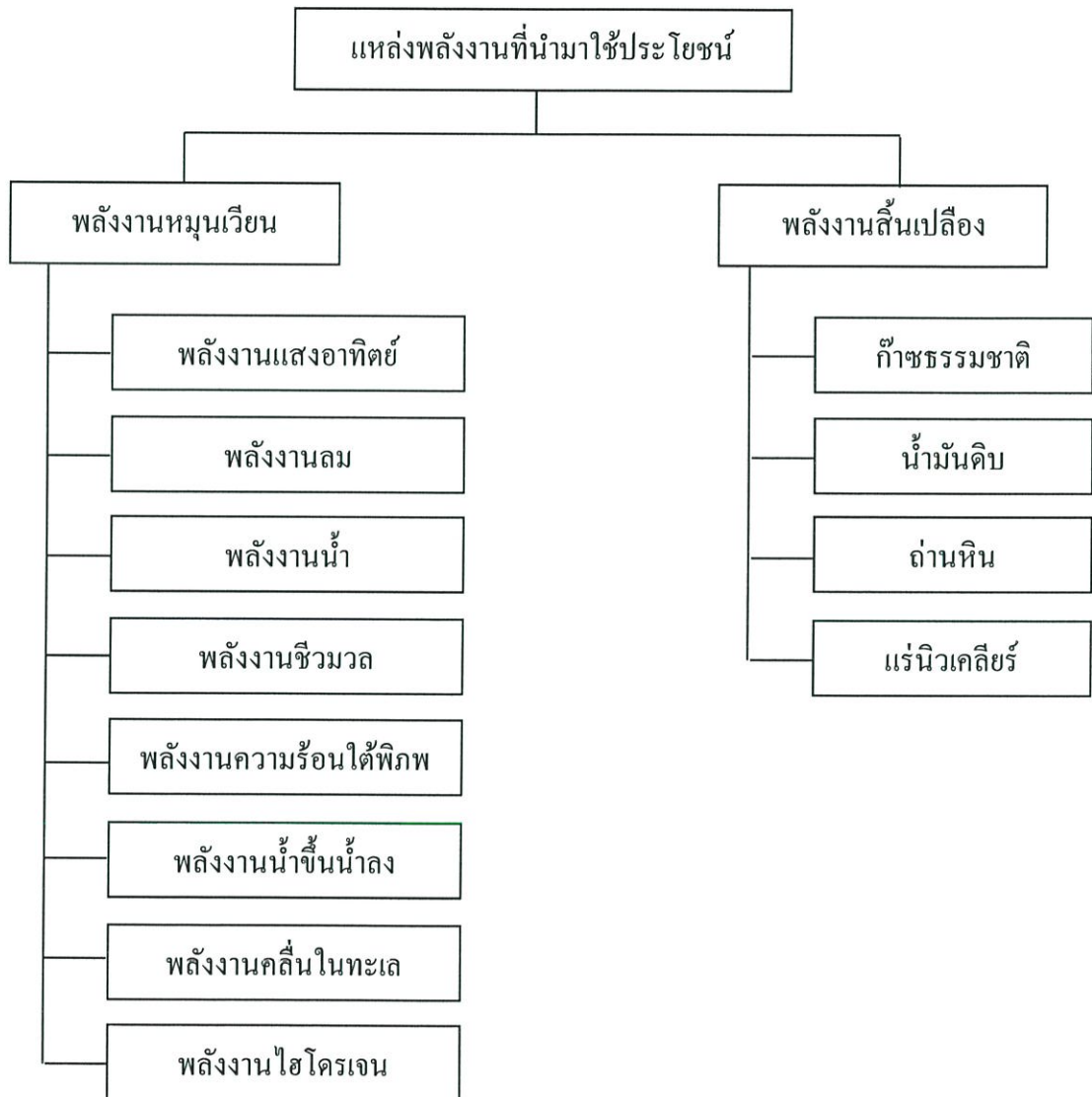
2. แหล่งพลังงานทุติยภูมิ (Secondary energy resources) หมายถึง แหล่งพลังงานแปรรูป ซึ่งเป็นพลังงานที่ได้มาโดยการนำพลังงานต้นกำเนิดมาแปรรูปให้อยู่ในรูปที่ใช้ประโยชน์ในลักษณะต่างๆ ได้ เช่น พลังงานไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ปิโตรเลียมเหลว ถ่านไม้ เป็นต้น

2.1.2.2 จำแนกตามแหล่งที่นำมาใช้ประโยชน์ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. แหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy resources) หมายถึง พลังงานที่ได้จากธรรมชาติ ซึ่งสามารถสร้างทดแทนได้ในช่วงเวลาสั้นๆ โดยธรรมชาติหลังจากมีการใช้ไป

จึงมีหลายชื่อที่ใช้เรียก เช่น พลังงานทดแทนพลังงานใช้ไม่หมด พลังงานสะอาดและพลังงานสีเขียว เนื่องจากไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานชีวมวล เป็นต้น

2. แหล่งพลังงานสิ้นเปลือง (Non-renewable energy resources) หมายถึง พลังงานที่ไม่สามารถสร้างขึ้นใหม่หรือหามาทดแทนได้ตามความต้องการ มีแต่จะลดน้อยลงไปหรือหมดสิ้นไป ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ น้ำมันดิบ ถ่านหิน และพลังงานนิวเคลียร์

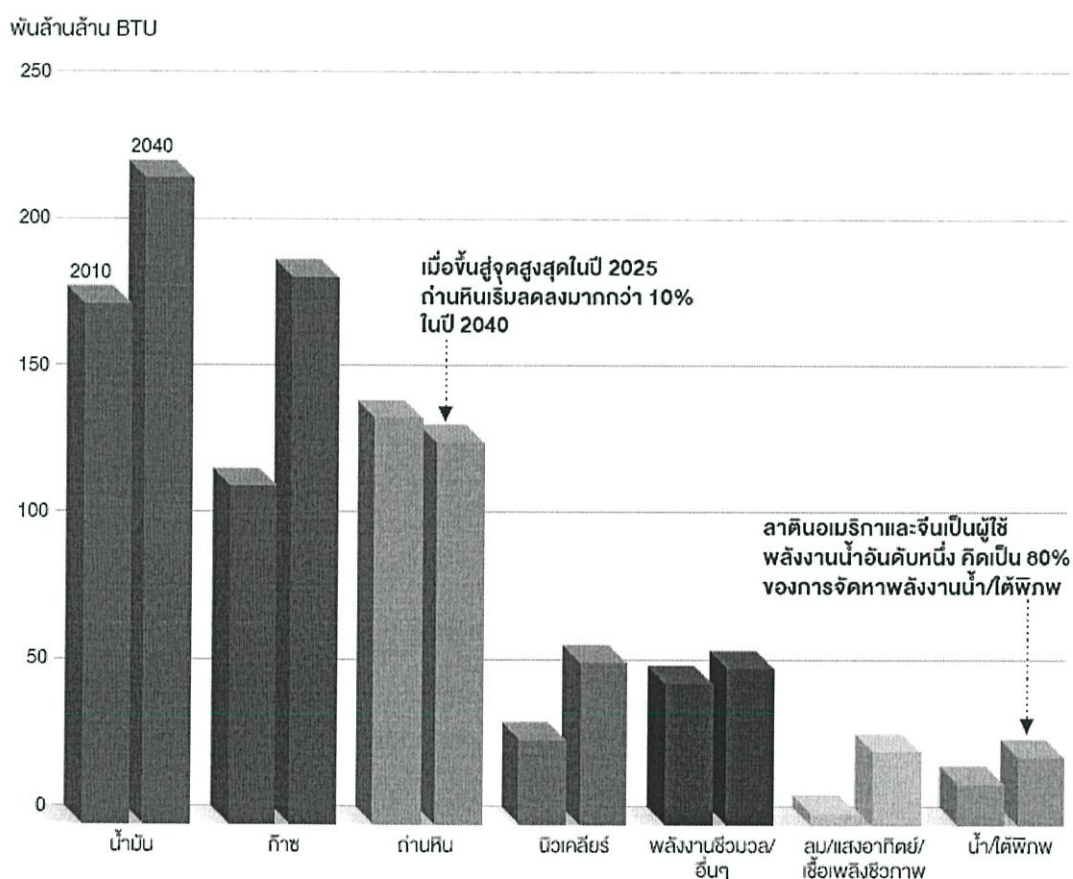


รูปที่ 2.1 แผนภาพแหล่งพลังงานที่นำมาใช้ประโยชน์ [1]

2.1.3 แนวโน้มพลังงานของโลก – ไทย

แนวโน้มพลังงานโลกรายงานการคาดการณ์อนาคตพลังงานโลกในระยะยาวของ เอ็กซอน โมบิล ตั้งแต่ปี ค.ศ.2010 ถึง 2040 คาดการณ์ว่า การเติบโตของจำนวนประชากรและ เศรษฐกิจเป็นปัจจัยสำคัญที่ขับเคลื่อนความต้องการพลังงานให้สูงขึ้น แต่โลกจะใช้พลังงาน อย่างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นและก้าวสู่การใช้เชื้อเพลิงคาร์บอนต่ำ ดังแผนภูมิที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึง การคาดการณ์ความต้องการพลังงานโลกตามประเภทเชื้อเพลิง [2]

แผนภูมิที่ 2.1 การคาดการณ์ความต้องการพลังงานโลกตามประเภทเชื้อเพลิง [2]

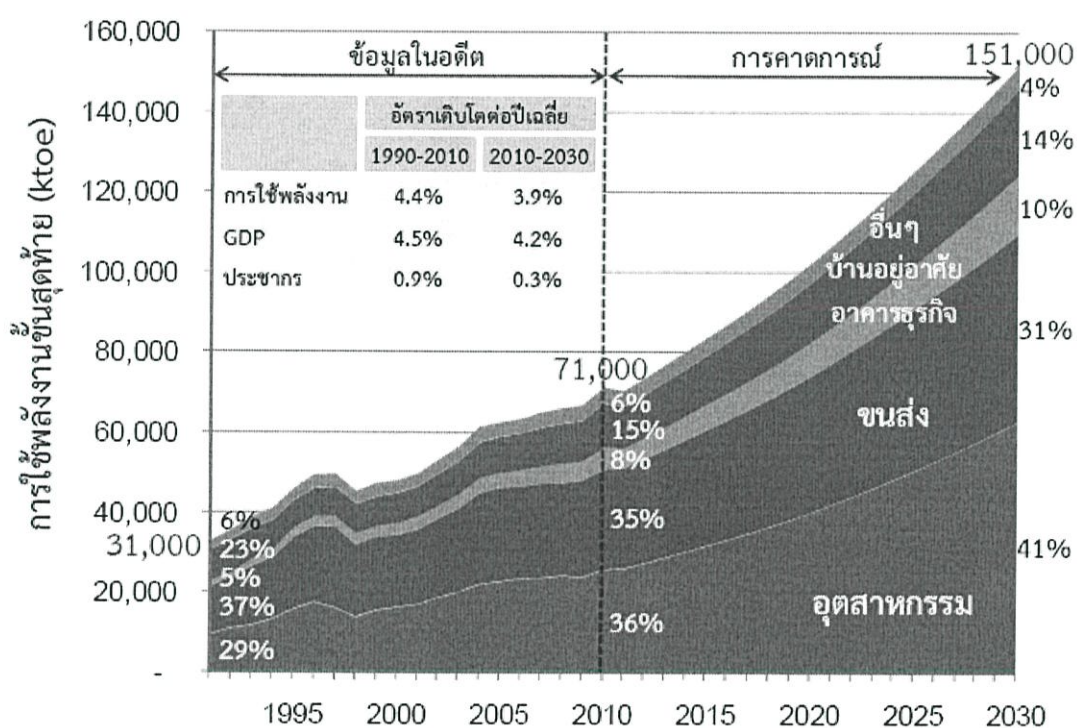


แม้จะมีความก้าวหน้าในการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพแต่การเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและการขยายตัวทางเศรษฐกิจจะส่งผลให้ความต้องการพลังงานโดยรวมของโลกเพิ่มสูงขึ้น ความต้องการพลังงานในทุกรูปแบบจะมีการเพิ่มขึ้นในอัตราเฉลี่ยต่อปีร้อยละ 0.9 นับแต่ปี ค.ศ. 2010 ถึง 2040 น้ำมันจะยังคงเป็นแหล่งพลังงานอันดับหนึ่งของโลก ก๊าซธรรมชาติจะเป็นแหล่งพลังงานหลักที่เติบโตเร็วที่สุด ในทางกลับกัน ความต้องการถ่านหินจะสูงสุดในปี ค.ศ. 2025 และจะเริ่มลดลง อันมีผลมาจากการเพิ่มประสิทธิภาพพลังงานที่มีส่วนผสมของคาร์บอนต่ำ [2]

ประเทศไทยได้มีการวางแผนด้านพลังงาน คือ แผนอนุรักษ์พลังงาน (พ.ศ. 2554 - 2573) เพื่อเป็นการประหยัดหรือการลดการใช้พลังงานที่ไม่จำเป็นและการเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้พลังงานอย่างคุ้มค่า

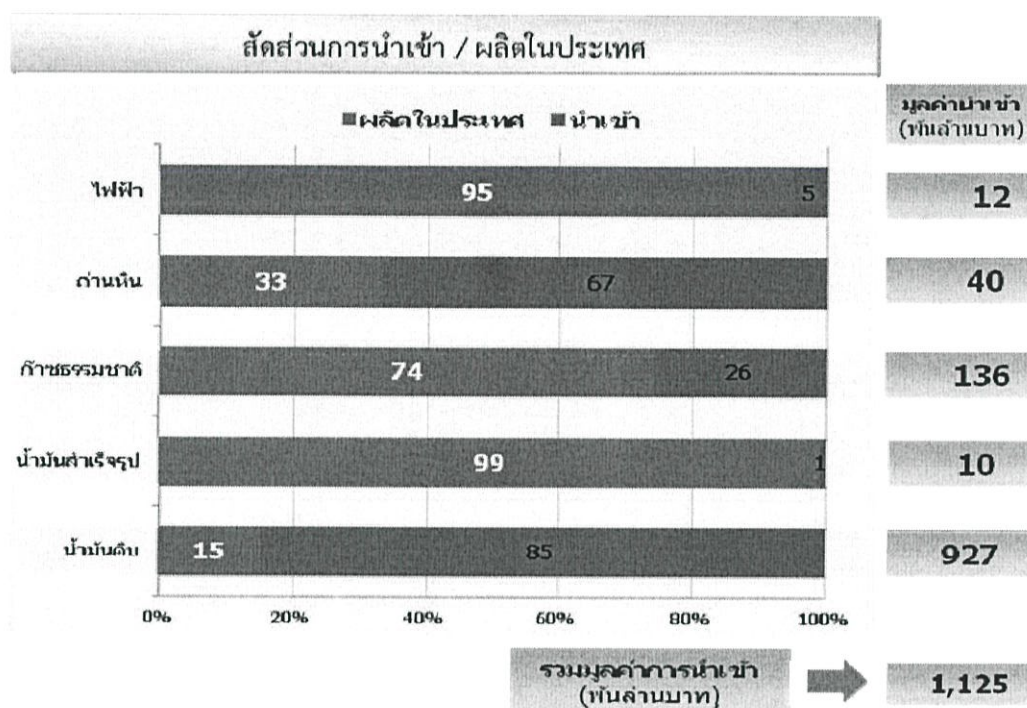
ในระยะเวลา 20 ปีที่ผ่านมา (พ.ศ. 2533-2553) การใช้พลังงานของประเทศไทยเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเฉลี่ยร้อยละ 4.4 ต่อปี จนปัจจุบันมีการใช้พลังงานเป็น 2.3 เท่าของปี พ.ศ. 2533 ซึ่งเป็นการเติบโตที่ควบคู่กับอัตราการขยายตัวทางเศรษฐกิจ ซึ่งมีค่าเฉลี่ยคิดเป็นร้อยละ 4.5 ต่อปี โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การใช้พลังงานในภาคอุตสาหกรรมการผลิตและอาคารธุรกิจ [3]

แผนภูมิที่ 2.2 การใช้พลังงานในอดีตและแนวโน้มความต้องการในอนาคต [3]



ประเทศไทยต้องพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นหลัก จากข้อมูลในปี พ.ศ. 2554 ที่ผ่านมาพบว่า กว่าร้อยละ 60 ของความต้องการพลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นต้นนั้นมาจากการนำเข้า โดยมีการนำเข้าน้ำมันสูงถึงร้อยละ 80 ของปริมาณการใช้ทั้งหมดภายในประเทศ และยังมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากไม่สามารถเพิ่มปริมาณการผลิตปิโตรเลียมในประเทศได้ทันกับความต้องการใช้งาน [4]

แผนภูมิที่ 2.3 สัดส่วนการใช้พลังงานของประเทศไทยในปี พ.ศ. 2554 [4]



การพัฒนาพลังงานทดแทนจะช่วยลดการพึ่งพาและการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงและพลังงานชนิดอื่นได้ ประเทศไทยนั้นถือได้ว่าเป็นประเทศเกษตรกรรม ซึ่งผลผลิตทางการเกษตรนั้นสามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตพลังงาน ทั้งชีวมวล ก๊าซชีวภาพ รวมไปถึงไบโอดีเซลและเอทานอล อีกทั้งภายหลังจากแปรรูปจากอุตสาหกรรมอาหาร วัสดุเหลือทิ้ง ยังสามารถก่อให้เกิดเป็นพลังงานจากขยะได้อีกด้วย นอกจากนี้ ประเทศไทยยังมีศักยภาพด้านพลังงานธรรมชาติ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ที่มีความเข้มรังสีแสงอาทิตย์เฉลี่ยประมาณ $18.2 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$ และบางแห่งของประเทศมีศักยภาพพลังงานลมดี จึงทำให้ประเทศไทยมีศักยภาพด้านพลังงานทดแทนอยู่ในระดับดีมากและมีโอกาสที่จะส่งเสริมพลังงานทดแทนให้กลายเป็นพลังงานที่มีส่วนในการสร้างความมั่นคงด้านพลังงานของประเทศได้ในอนาคต

2.1.4 ถ่านหิน (Coal) [1]

ถ่านหิน (Coal) เป็นแหล่งเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดหนึ่ง ประกอบด้วย คาร์บอนมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนักและมากกว่าร้อยละ 70 โดยปริมาตร มีสีน้ำตาลอ่อนจนถึงสีดำ โดยถ่านหินแบ่งออกตามค่าความร้อนที่ได้และร้อยละของจำนวนคาร์บอนเป็น 4 ประเภท คือ

1. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุดให้ค่าความร้อนมากกว่า 25,600 กิโลจูลต่อกิโลกรัมโดยมีคาร์บอนคงที่มากกว่าร้อยละ 86
2. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินที่ให้ค่าความร้อนมากกว่า 25,600 กิโลจูลต่อกิโลกรัม เช่นเดียวกับแอนทราไซต์ แต่มีคาร์บอนคงที่ต่ำกว่าร้อยละ 86
3. ซับบิทูมินัส (Sub bituminous) เป็นถ่านหินที่ให้ค่าความร้อนระหว่าง 19,300 ถึง 25,600 กิโลจูลต่อกิโลกรัม และถ้าที่หลีกเลี่ยงจากการเผาไหม้แล้วต้องไม่จับตัวเป็นก้อน
4. ลิกไนต์ (Lignite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำที่สุด ให้ค่าความร้อนระหว่าง 7,000 ถึง 19,300 กิโลจูลต่อกิโลกรัม

2.1.5 ก๊าซธรรมชาติ [1]

ก๊าซธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ประเภทจุลินทรีย์ที่มีอายุหลายร้อยล้านปีซึ่งสามารถแยกส่วนประกอบได้เป็น มีเทน อีเทน โพรเพน บิวเทน เพนเทน เกิดจากการสะสมและทับถมของซากสิ่งมีชีวิตตามชั้นหิน ดินและในทะเลเป็นเวลาหลายร้อยปี แล้วแปรสภาพเป็นก๊าซและน้ำมันเนื่องจากความร้อนและความกดดันของโลกที่สะสมอยู่ในชั้นดินหรือเป็นก๊าซที่ติดมากับน้ำมันดิบจากหลุมน้ำมันดิบ

องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนในก๊าซธรรมชาติขึ้นอยู่กับแหล่งที่ผลิต ได้แก่ มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน โดยมีก๊าซมีเทนเป็นส่วนผสมที่มีปริมาณมากที่สุด

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของก๊าซธรรมชาติที่พบในแหล่งต่างๆของประเทศไทย [5]

ส่วนประกอบ	ตะวันออก	ตะวันตก	ขอม	น้ำพอง	สิริกิติ์
CH ₄	74.1-77.5 %	72.4 %	62.6-69.6 %	95.5 %	84.7-85.4 %
C ₂ H ₂	5.4-6.0 %	3.5 %	8.3-9.0 %	0.6 %	11.2-11.4 %
C3	1.5-2.4 %	1.06 %	0.72-5.1 %	0.07 %	1.34-1.81 %
C4	0.59-0.9 %	0.47 %	0.02-0.38 %	0.06 %	0.24-0.48 %
C5	0.1-0.15 %	0.1 %	0.05-0.19 %	-	0.07-0.14 %
C6	0.02-0.04 %	0.7 %	0.01-0.3 %	0.02 %	0.03-0.065 %
N ₂	2.0-2.2 %	16 %	0.7-0.76 %	1.8 %	0.5-0.6 %
CO ₂	12.7-14.4 %	6.2-6.4 %	20.3-21.9 %	2 %	1 %
ดัชนีวอบบี (MJ/m ³)	41.9-44.0	38.9-39.3 %	34.6-42.14 %	48.70 %	52.9-53.1
กำมะถัน (PPM)	<16	10-19 %	<16	<500	-
มีเทน	75-82	86 %	64-81	106 %	75-78
A/F5	11.6-12.0	11.1 %	10.3 %	15.8 %	15.8 %

ในประเทศไทยมีแหล่งก๊าซธรรมชาติที่ใหญ่ที่สุดอยู่ที่อ่าวไทย โดยเมื่อทำการขุดเจาะก๊าซธรรมชาติได้แล้วจะส่งก๊าซไปตามท่อก๊าซที่ฝังอยู่ในทะเล เพื่อเข้าสู่โรงแยกก๊าซและทำการแยกก๊าซธรรมชาติออกตามประโยชน์การใช้งาน ดังนี้

1. ก๊าซมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมโดยใช้แทนน้ำมันเตาและใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยเคมีและเมทานอล
2. ก๊าซอีเทนใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเอทิลีน
3. ก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) และโพรเพนใช้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มในครัวเรือนและในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า ซีเมนต์ไฟฟ้าและใช้ในรถยนต์
4. ก๊าซธรรมชาติเหลว (Natural Gasoline) ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันเบนซินจากก๊าซธรรมชาติ
5. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ใช้ในการทำน้ำแข็งแห้งน้ำอัดลมเป็นต้น

2.1.6 พลังงานชีวมวล [6]

ชีวมวลเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติที่อยู่ในรูปของสารอินทรีย์ มวลชีวภาพหรือชีวมวล สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรหรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร ได้แก่

1. แกลบได้จากการสีข้าวเปลือก
2. ชานอ้อยได้จากการผลิตน้ำตาลทราย
3. กากปาล์มได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด
4. กากมันสำปะหลังได้จากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง
5. ชังข้าวโพดได้จากการสีข้าวโพดเพื่อนำเมล็ดออก
6. กาบและกะลามะพร้าว

การนำพลังงานชีวมวลไปใช้ประโยชน์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากชีวมวลด้วยเทคโนโลยีต่างๆนั้นมีอยู่หลายชนิดด้วยกัน ได้แก่

1. เอทานอล (C_2H_5OH) เป็นของเหลวไม่มีสี มีจุดเดือดอยู่ที่ 78 องศาเซลเซียส ในที่นี้หมายถึง เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) สามารถผลิตได้จากอ้อย ข้าวโพดและไม้ โดยเอทานอลช่วยปรับปรุงสมรรถนะของเครื่องยนต์ ปล่อยก๊าซพิษน้อยกว่าน้ำมันเบนซิน แต่ต้นทุนในการผลิตเอทานอลสูงกว่าปิโตรเลียม เอทานอลสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้เลยหรือสามารถนำไปใช้ร่วมกับน้ำมันเบนซิน

2. เมทานอล (CH_3OH) เป็นของเหลวไม่มีสี มีจุดเดือดอยู่ที่ 65 องศาเซลเซียส สามารถเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า วูดแอลกอฮอล์ (wood alcohol) โดยสามารถผลิตได้จากชีวมวลที่มีคาร์บอน

เป็นองค์ประกอบ เช่น ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ แต่เมทานอลไม่สามารถใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ เนื่องจากวัตถุดิบมีราคาสูงและความไม่คุ้มทุน

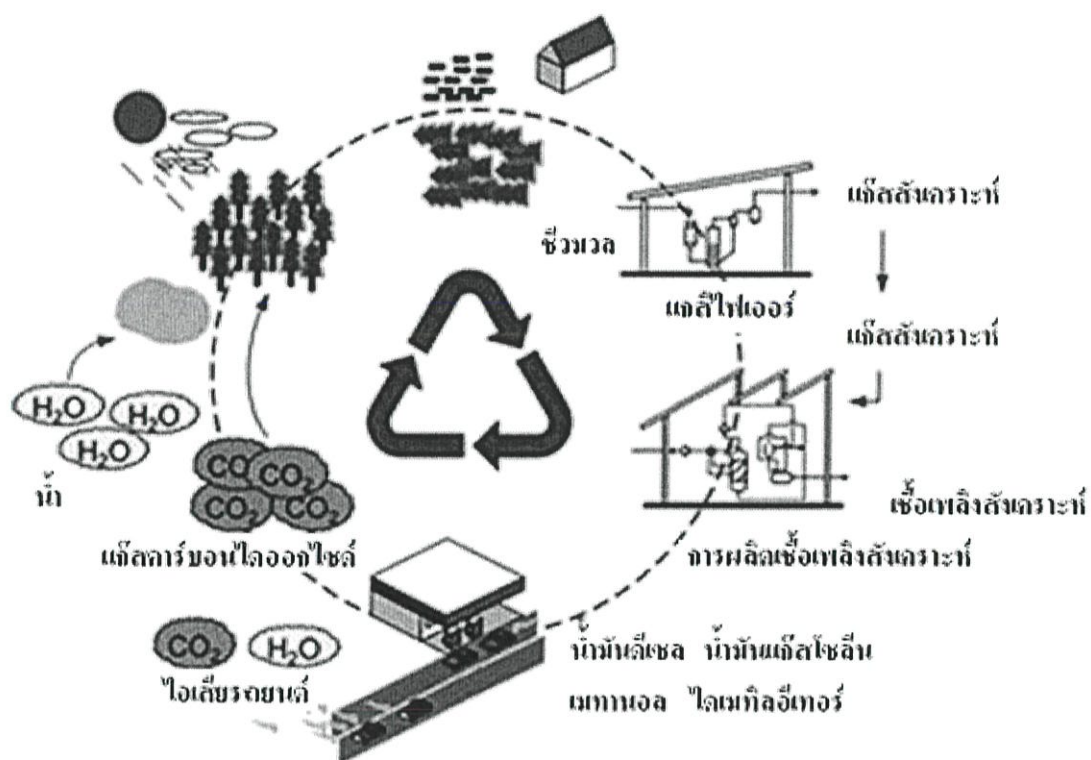
3. เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel) เป็นเชื้อเพลิงสะอาดโดยสามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (electrolysis of water) โดยเชื้อเพลิงที่ได้จากก๊าซธรรมชาตินั้นมีราคาถูกที่สุด เชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถใช้กับเครื่องยนต์เบนซินปกติได้ แต่จะให้ประสิทธิภาพที่ดีมากขึ้นเมื่อใช้กับเครื่องยนต์ที่ผ่านการดัดแปลงแล้ว เชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะถูกเก็บในรูปของก๊าซภายใต้ความดันสูง ไฮโดรเจนเหลวหรือโลหะไฮไดรด์ (metal hydride)

4. ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) เป็นเชื้อเพลิงที่น่าสนใจ เนื่องจากมีความเหมาะสมกับความต้องการที่หลากหลาย เช่น การนำไปใช้หุงต้มอาหาร การให้ความร้อน การนำไปผลิตเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งและการนำไปผลิตกระแสไฟฟ้า

5. ไบโอดีเซล (Biodiesel) มีสมบัติคล้ายดีเซลปกติ โดยสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ปกติได้ ซึ่งไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากพืชในตระกูลละหุ่ง ถั่วเหลือง ปาล์ม ดอกทานตะวัน น้ำมันจากสาหร่าย นอกจากนี้ ไบโอดีเซลยังสามารถผลิตได้จากน้ำมันประเภทต่างๆข้างต้นที่ผ่านการใช้งานมาแล้วได้อีกด้วย

6. ก๊าซชีวภาพ (Biogas) สามารถผลิตได้จากการหมัก โดยไม่ใช้ก๊าซออกซิเจนของอินทรีย์วัตถุ มีกระบวนการผลิตที่ง่ายไม่ซับซ้อน สามารถผลิตได้ทั้งในระบบเล็กและใหญ่ ไบโอก๊าซนำไปใช้ประโยชน์ได้ในการให้ความร้อนและใช้ในเครื่องยนต์ สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลากหลายชนิด เช่น มูลสัตว์และกากอุตสาหกรรม

ในขณะที่เกิดวิกฤตการณ์ราคาน้ำมันสูงขึ้นเนื่องด้วยเหตุปัจจัยต่างๆ ดังนั้น การเลือกใช้พลังงานชีวมวลซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้ไม่หมด มีแหล่งพลังงานอยู่ในประเทศ และมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย การนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานทดแทนจึงนับเป็นทางเลือกหนึ่งของประเทศที่มีแนวโน้มการใช้งานเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.2 วงจรชีวิตของเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่ยั่งยืนจากชีวมวล [9]

2.2 ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)

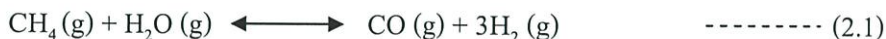
ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกว่าดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสี ทั้งนี้ คุณสมบัติของดีเอ็มอี จะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) กล่าวคือ ดีเอ็มอีมีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศที่ -25 องศาเซลเซียส จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของเหลวได้ง่าย

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้ 2 กระบวน คือ กระบวนการสังเคราะห์ จากแก๊สสังเคราะห์และกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งแก๊สสังเคราะห์และเมทานอล สามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการต่อไปนี้

การสังเคราะห์แก๊สสังเคราะห์จากก๊าซธรรมชาติ [7]

1. กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) หลักการของกระบวนการนี้ คือ การป้อนไอน้ำ (steam) เข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ (H_2O)

และสารไฮโดรคาร์บอน(CH) ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอน จะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการที่ 2.1



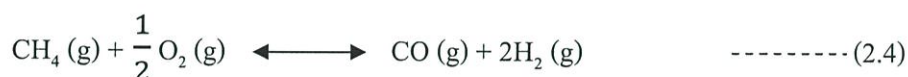
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้ ดังสมการที่ 2.2



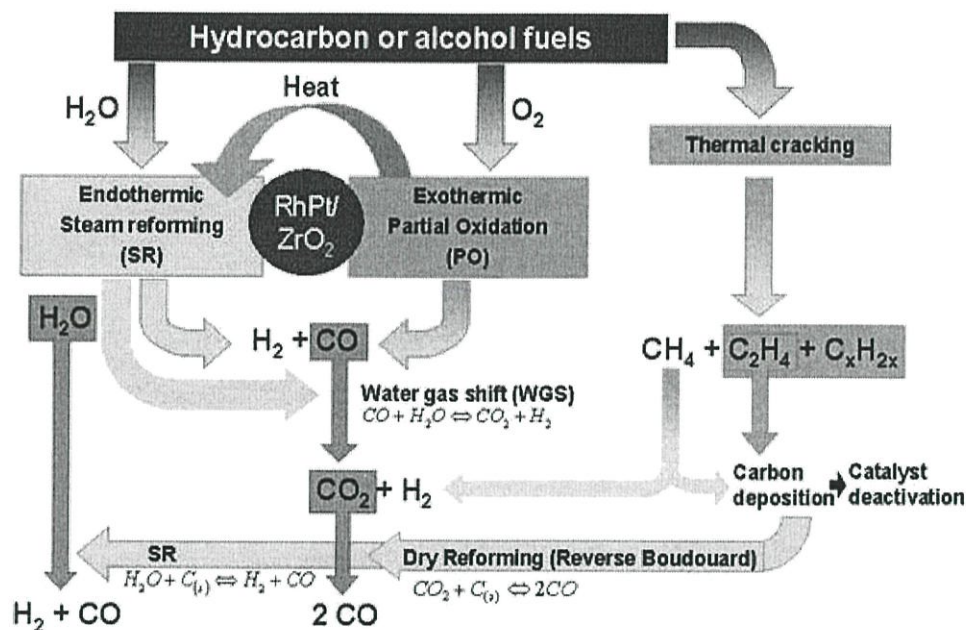
2. กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) คล้ายคลึงกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ แต่จะต่างกันตรงที่ใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบ ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ ช่วยลดก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ อีกทั้งยังสามารถควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ แต่ข้อเสียคือสัดส่วนของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการนี้ จะต่ำกว่ากระบวนการแรกและตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่า เนื่องจากจะมีคาร์บอนไปเกาะบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.3



3. กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ซึ่งเป็นกระบวนการระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้ คือ ปริมาณออกซิเจนที่ทำการป้อนเข้าสู่ระบบจะต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้กลายเป็นน้ำทำให้สูญเสียไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.4



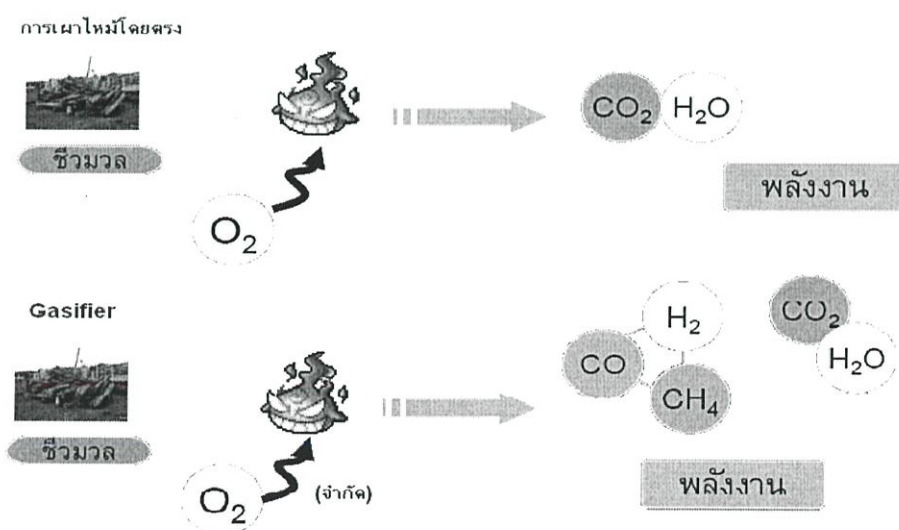
4. กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน หรือที่เรียกกันว่า ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิ่ง (Autothermal reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการใหม่ที่นำข้อดีของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน โดยการป้อนทั้งน้ำและออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ในปัจจุบันกระบวนการดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยมและเริ่มมีการใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลาย



รูปที่ 2.3 แผนภาพการสังเคราะห์แก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการต่างๆ [7]

การสังเคราะห์แก๊สสังเคราะห์จากชีวมวล [8]

ก๊าซชีวมวล (Biomass gas) คือ ก๊าซที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) โดยมีชีวมวลเป็นเชื้อเพลิง การผลิตก๊าซชีวมวลเป็นการเผาไหม้เชื้อเพลิงชีวมวลโดยการจำกัดอากาศในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์และได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน

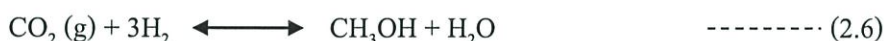


รูปที่ 2.4 การเปรียบเทียบการเผาไหม้แบบสมบูรณ์และ Gasifier [8]

การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ [9]

เมทานอล มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ CH_3OH มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ มีเปลวไฟสีฟ้าเมื่อเกิดการเผาไหม้ โดยเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเขม่า สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งการใช้ทางตรงและทางอ้อม สำหรับการใช้อย่างตรงนั้น คือ การใช้เป็นเชื้อเพลิงในตะเกียง หรือในเครื่องยนต์ดีเซล แต่ไม่ค่อยเป็นที่นิยม เนื่องจากมีพิษต่อร่างกายซึ่งทำให้ตาบอดและเสียชีวิตได้

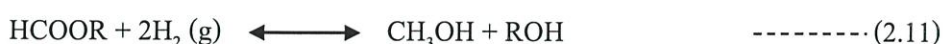
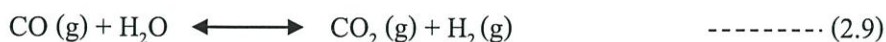
เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งรู้จักกันในชื่อ แก๊สสังเคราะห์ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) ดังแสดงในสมการที่ 2.5 และ 2.6



การผลิตเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ (RONa) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ดังสมการที่ 2.7 และสมการที่ 2.8



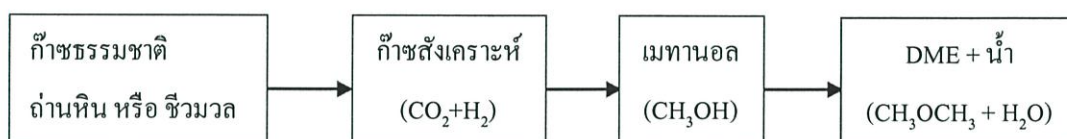
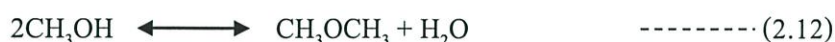
นอกจากนี้ ยังได้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยกระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง) ดังสมการที่ 2.9 , 2.10 และ 2.11



2.2.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาดีเอ็มอี [10]

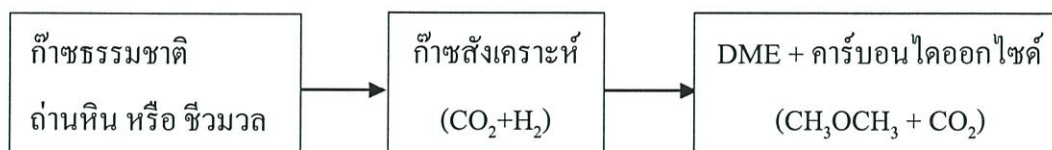
2.2.1.1 เทคโนโลยีการผลิต วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตดีเอ็มอี ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหินหรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1. การผลิตแบบทางอ้อม โดยผ่านกระบวนการกำจัดน้ำ (Dehydration) ของเมทานอล การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กัน โดยทั่วไป โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติจะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอล จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นดีเอ็มอีและน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น ซีโอไลท์หรือแกมมาอลูมินา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ดังสมการที่ 2.12



รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการกำจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) [10]

2. กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง การผลิตดีเอ็มอีวิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ก๊าซสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นดีเอ็มอีได้โดยตรง โดยผ่านกระบวนการความร้อนเคมีในเครื่องปฏิกรณ์สารแขวนลอยบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง สังกะสี และอลูมิเนียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสและความดัน 30 บรรยากาศ ดังสมการที่ 2.13



รูปที่ 2.6 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) [10]

ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบกรดการค้ำ ตัวอย่างเช่น HZSM-5 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากรดการค้ำนั้น ไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ เนื่องจากว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นโอเลฟินและปฏิกิริยาจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ

ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไดเมทิลอีเทอร์น้อยลง ไม่นานมานี้มีงานวิจัยพบว่าโลหะฟอสเฟตมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้และมีความเป็นกรดไม่สูงมากนัก จึงส่งผลให้มีผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงขึ้น

ตารางที่ 2.2 ผลการทดสอบปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่อุณหภูมิ 325°C [25]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเป็นกรด ($\mu\text{mol/g catalyst}$)	ค่าร้อยละการ แปลงผันเมทานอล	ค่าร้อยละการเลือกเกิด ไดเมทิลอีเทอร์
Co-PO ₄	90	0.59	91.97
Zn-PO ₄	115	0.72	91.81
Fe-PO ₄	175	2.37	94.16
Al-PO ₄	180	13.89	90.54
Cr-PO ₄	200	87.49	88.64
Si-Al-PO ₄	450	88.85	85.69

2.2.1.2 แหล่งผลิตดีเอ็มอี ปัจจุบันประเทศที่ เป็นผู้ผลิตดีเอ็มอีรายใหญ่ ได้แก่ ญี่ปุ่น จีน เกาหลีและบราซิล นอกจากนี้ อีกหลายประเทศที่กำลังอยู่ระหว่างการสร้างโรงงานผลิตดีเอ็มอี อาทิ อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดียและอิหร่าน

2.2.1.3 ราคาดีเอ็มอี การกำหนดราคาของดีเอ็มอีที่ผลิตจากเมทานอลจะขึ้นกับราคาของเมทานอลและก๊าซปิโตรเลียมเหลว (ก๊าซ LPG) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วค่าความร้อนของดีเอ็มอีจะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 62 ของค่าความร้อนของก๊าซ LPG ดังนั้น ราคาขายดีเอ็มอีจึงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 75 ถึง 90 ของราคาก๊าซ LPG

2.2.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

การใช้งานดีเอ็มอีเพื่อเป็นเชื้อเพลิงแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.2.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าดีเอ็มอีมีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซ LPG ดังนั้น จึงสามารถนำดีเอ็มอีมาผสมกับก๊าซ LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเตาเผาและอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุน้ำมันหรือเก็บรักษา คือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.2.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำดีเอ็มอีมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

1. เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำดีเอ็มอีมาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไป อยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

2. เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซ LPG ผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอี คือ ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่ดีเอ็มอีมีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมดีเอ็มอีในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์น็อกได้

3. เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายราย ได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน อีโน อิซูซุ มิซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และวอลโว่ ในประเทศสวีเดน

ตารางที่ 2.3 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [11]

คุณสมบัติ	DME	โพรเพน	มีเทน	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	-
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	-25.1	-42	-161.5	64.8	180-370
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ 20 องศาเซลเซียส	0.67	0.49	-	0.79	0.84
ความถ่วงจำเพาะ(ในสถานะก๊าซเมื่อเทียบอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไอ(atm)ที่ 25 องศาเซลเซียส	6.1	9.3	-	-	-
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	350	504	632	470	250
ค่าเลขซีเทน	55-60	5	-	5	40-55
ค่าความร้อนสุทธิ (10 ⁶ J/Nm ³)	59.44	91.25	36	-	-
ค่าความร้อนสุทธิ (J/Kg)	28.9	46.46	50.23	21.10	41.86
ค่าพลังงานความร้อน (Kcal/Kg)	6,900	11,100	12,000	4,800	10,000

2.2.3 ประโยชน์ของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

1. เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือกและสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ
2. ดีเอ็มอีที่ผลิตจากชีวมวล สามารถหาได้จากภายในประเทศจะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การนำเข้าก๊าซ LPG
3. ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาดจึงช่วยลดมลพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้

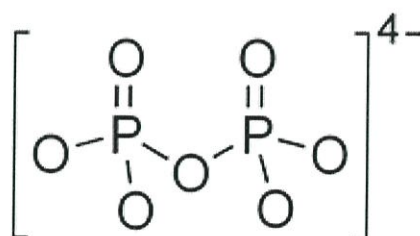
2.3 โลหะฟอสเฟต

โลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น เป็นสีเคลือบเซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคลือบผิวโลหะป้องกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ

สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและเกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ โลหะฟอสเฟตมีหน่วยย่อยหลายชนิด ที่มักพบบ่อย คือ Orthophosphate (PO_4^{3-}), Hydrogenphosphate (HPO_4^{2-}), Dihydrogenphosphate (H_2PO_4^-), Pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) และ Cyclotetraphosphate ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$) โลหะฟอสเฟตได้รับความสนใจอย่างมากทางด้านสิ่งแวดล้อมและเทคโนโลยี โดยในงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจที่โลหะไพโรฟอสเฟต

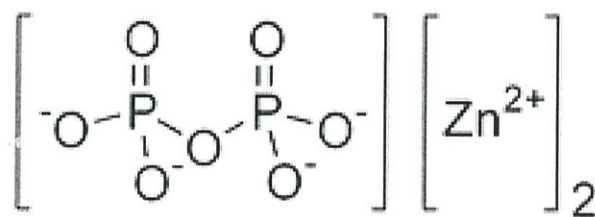
2.3.1 โลหะไพโรฟอสเฟต

ไพโรฟอสเฟต เตรียมโดยการให้ความร้อนหมู่ฟอสเฟต โดยทั่วไปแล้วไพโรฟอสเฟตมีความสามารถในการละลายน้อยที่สุด และยังเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ดีสำหรับโลหะไอออน เช่น แคลเซียมและโลหะทรานซิชันอื่นๆ ซึ่งได้มีการนำไปใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมเคมี [12]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของไพโรฟอสเฟตแอนไอออน [12]

โลหะไพโรฟอสเฟตที่พบบ่อยมักอยู่ในรูปไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะชนิดเดียว เช่น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เป็นต้น แต่ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะสองชนิด (Binary metal (II) pyrophosphates)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของซิงค์ไพโรฟอสเฟต [13]

ไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะสองชนิด (Binary metal (II) pyrophosphates) ประกอบด้วยสารละลายของแข็ง (solid solution) โดยที่สารละลายของแข็ง (solid solution) หมายถึง ของแข็งซึ่งมีอะตอมหรือไอออนในโครงสร้างที่สามารถถูกแทนที่ได้ด้วยอะตอมหรือไอออนชนิดอื่น โดยการแทนที่ดังกล่าว อาจเป็นการแทนที่ทั้งหมดหรือบางส่วนก็ได้

ปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดการแทนที่ของไอออนในโครงสร้าง ได้แก่

1. จำนวนประจุของไอออนไม่ควรต่างกันเกิน ± 1 เช่น $\text{Mg}^{2+} / \text{Fe}^{2+}$ หรือ $\text{Al}^{3+} / \text{Si}^{4+}$ ซึ่งในกรณีที่จำนวนประจุไม่เท่ากัน การแทนที่ที่จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อไอออนมาแทนที่เพิ่มเติม (ในตำแหน่งอื่นๆ ในโครงสร้างผลึก) เพื่อให้ประจุเกิดความสมดุล
2. ขนาดของไอออนไม่ควรต่างกันเกินร้อยละ 15 จึงจะแทนที่ได้ทั้งหมด แต่ถ้าขนาดต่างกันอยู่ในช่วงร้อยละ 15 ถึง 30 อาจแทนที่ได้บางส่วน ถ้าเกินร้อยละ 30 มักไม่ค่อยพบว่ามี การแทนที่กันได้
3. ที่อุณหภูมิสูงพันธะระหว่างไอออนจะมีการสั่นมากกว่าปกติ จึงทำให้โครงสร้างขยายตัวและรองรับไอออนที่จะมาแทนที่ได้ดี

ไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะสองชนิด (Binary metal(II) pyrophosphate) มีคุณสมบัติที่โดดเด่น คือ มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง มีความทนต่อแรงดึงสูง ซึ่งมีคุณสมบัติที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะชนิดเดียว องค์ประกอบที่มีโลหะสองชนิด (binary metal) คือ $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{P}_2\text{O}_7$ โดยที่ M หรือ A คือ Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Fe

โดยทั่วไปมักนิยมสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ทำได้โดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะ 2 ชนิด ลงไปในสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ หรือสารละลายกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) จากนั้นนำมาปั่นกวนที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เกิดการตกตะกอนในรูปของโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟต แล้วปรับค่าความเป็นกรดด้วยสารละลายแอมโมเนียม จนกระทั่งสารละลายเป็นกลาง (pH = 7) สารจะอยู่ในรูปเจล จากนั้นทำการกรองด้วย

เครื่องกรองแบบลดความดัน แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water) อบให้แห้งแล้วนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของโลหะฟอสเฟต [14]

แต่ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตชนิดคอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง (solid state combustion method)

2.3.2 การเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion) [15]

กระบวนการเผาเป็นกระบวนการที่สำคัญของเซรามิกส์ขั้นสูง เทคนิคในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุนาโนในกระบวนการเผาจะมีปฏิกิริยารีดอกซ์ (reduction-oxidation) ซึ่งเป็นกระบวนการคายความร้อน

การเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion) สารตั้งต้น ตัวกลาง และผลิตภัณฑ์สุดท้ายทั้งหมดจะอยู่ในสถานะของแข็ง การเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion) ของสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง สามารถเกิดขึ้นได้ใน 2 วิธี คือ

1. แพร่กระจายตัวที่อุณหภูมิสูง (self-propagating high temperature synthesis : SHS)
2. การเผาไหม้โดยให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอ (volume combustion synthesis : VCS)

ทั้งสองกรณีนี้ สารตั้งต้นจะถูกบังคับให้เป็นเม็ดรูปทรงกระบอก สำหรับวิธีการแพร่กระจายตัวที่อุณหภูมิสูง เป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนสูง (ΔH 40 kcal/mol) และอัตราการเกิดความร้อนจะต้องมากกว่าความร้อนที่เหือดหายไป ไม่เช่นนั้นจะไม่สามารถเกิดการแพร่กระจายตัวได้ ลักษณะเด่นของการแพร่กระจายตัวที่อุณหภูมิสูง คือการให้คลื่นความร้อนที่ใช้ในการเผาไหม้เฉพาะที่ (2000 ถึง 4000 เคลวิน) วิธีการเผาไหม้โดยให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอ เม็ดสารจะถูกให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกันทั่วทั้งปริมาตรของเม็ดสาร (pallet) สำหรับวิธีการนี้เหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนไม่มากนัก จำเป็นต้องทำให้เม็ดสารร้อนก่อน

การเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion) ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างกว้างขวาง เช่น ไอรอนโครเมียมออกไซด์ (ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสของเชื้อเพลิงดีเซล) สารประกอบเชิงซ้อนคอปเรท (ใช้ในการสังเคราะห์เอทิลีน)

ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion method)

2.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

โครงการวิจัยนี้ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะของคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต (CuZnP_2O_7) ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.4.1 Thermogravimetric Analysis : TGA [16]

TGA เป็นเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน สามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว การสูญเสียน้ำหนัก หาสารเจือปนในตัวอย่าง รวมไปถึงการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุ ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และลักษณะของการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิความร้อนที่วัสดุคูดหรือคายเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และสามารถอ่านค่าที่มีการเปลี่ยนแปลงนั้นได้จากกราฟหลักการและวิธีการวิเคราะห์

ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็กซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศหรือออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นอาจเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ




2.4.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR [17]

Fourier Transform Infrared Spectroscopy มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมที่ไม่ทราบชนิด เทคนิคนี้มีความว่องไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ

ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ อะตอมทุกตัวในโมเลกุลจะมีการสั่นตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับความถี่ของรังสีอินฟราเรดที่ฉายมายังโมเลกุล โมเลกุลจะดูดกลืนรังสี จำนวนแถบการดูดกลืนทั้งหมดที่สังเกตได้จะมีค่าไม่เท่ากับการสั่นมูลฐาน

ของโมเลกุลทั้งหมดโดยจะมีค่าลดลง ทั้งนี้ เพราะจะมีบางแถบพลังงานที่ไม่มีการตอบสนองต่อพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด

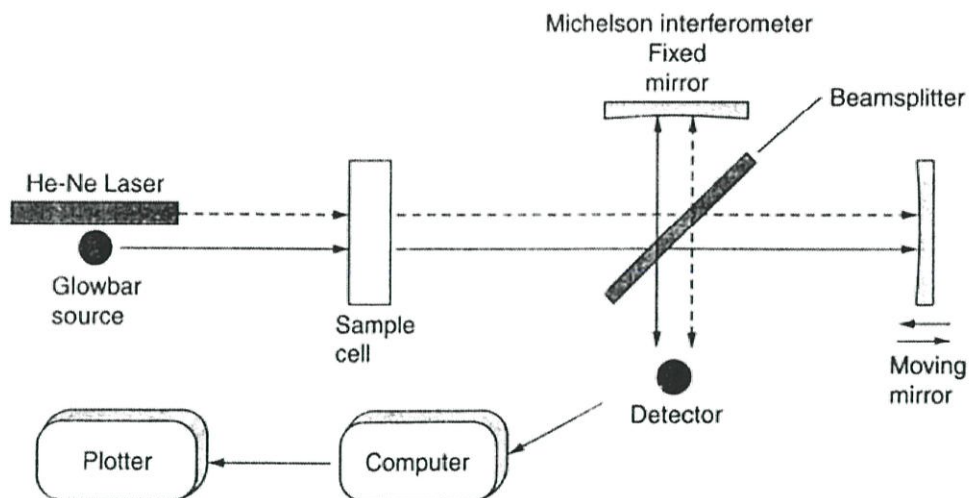
ตารางที่ 2.4 แสดงการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่างๆของแต่ละหมู่ฟังก์ชัน [18]

Structural unit	Frequency, cm^{-1}	Structural unit	Frequency, cm^{-1}
Stretching vibrations			
Single bonds		Double bonds	
—O—H (alcohols)	3200–3600		1620–1680
—O—H (carboxylic acids)	2500–3600		
 N—H	3350–3500	Aldehydes and ketones	1710–1750
sp C—H	3310–3320	Carboxylic acids	1700–1725
sp^2 C—H	3000–3100	Acid anhydrides	1800–1850 and 1740–1790
sp^3 C—H	2850–2950	Acyl halides	1770–1815
sp^2 C—O	1200	Esters	1730–1750
sp^3 C—O	1025 1200	Amides	1680–1700
		Triple bonds	
		$\text{C}\equiv\text{C}$ —	2100–2200
		— $\text{C}\equiv\text{N}$	2240 2280
Bending vibrations of diagnostic value			
Alkenes:		Substituted derivatives of benzene:	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	910, 990	Monosubstituted	730 770 and 690 710
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	890	Ortho disubstituted	735 770
<i>cis</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	665–730	Meta disubstituted	750 810 and 680 730
<i>trans</i> $\text{RCH}=\text{CHR}'$	960 980	Para-disubstituted	790–840
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}'$	790 840		

หลักการและวิธีการวิเคราะห์

รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งประกอบไปด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ กระจกที่ตรึงอยู่กับที่โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสง ซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง

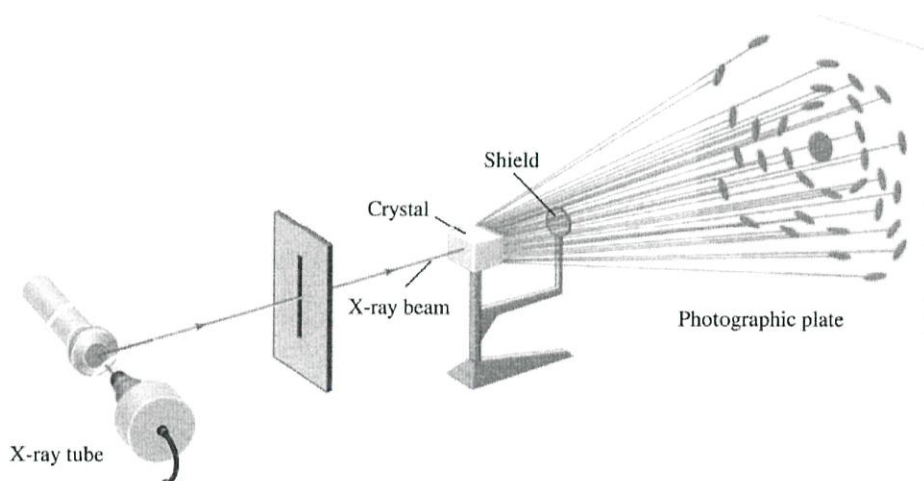
ที่ตัวแยกแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมตัวกันที่ตัวแยกแสงเกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้น ลำรังสีที่เกิดจากการแทรกสอดจะผ่านไปยังสารตัวอย่าง โดยโมเลกุลของสารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ทำให้เกิดการยืดหดของพันธะแล้วทำการตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัด [19]



รูปที่ 2.9 Michelson interferometer ใน FT-IR Spectrometer [19]

2.4.3 X - ray Diffraction : XRD [20]

XRD เป็นเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือ X-ray Diffraction เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งสามารถนำมาทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ในผลึกของสารตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาแตกต่างกัน ซึ่งจะทำให้ทราบว่าในสารตัวอย่างมีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในสารตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของสารตัวอย่างและค่าความเป็นผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย

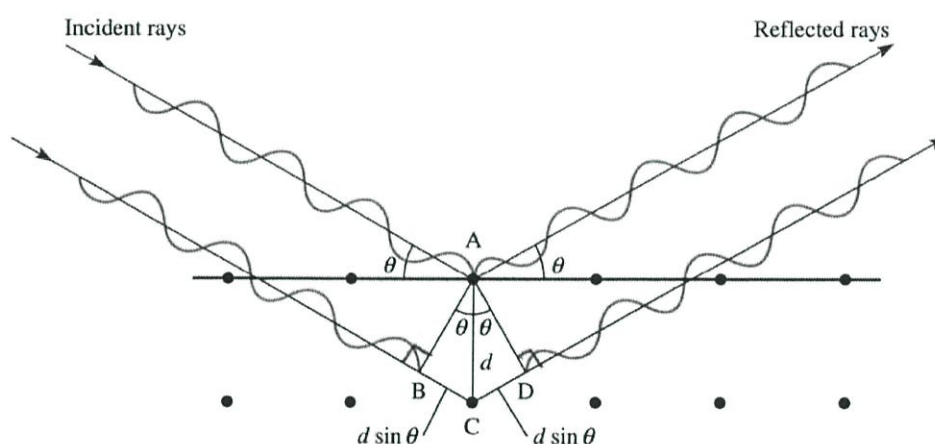


รูปที่ 2.10 องค์ประกอบภายในเครื่อง X - ray Diffraction [21]

หลักการและวิธีการวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึก คือ วัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกัน ขึ้นกับธรรมชาติของผลึก เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ เรียกว่า “Bragg Law” ดังสมการที่ 2.14 [22]

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{----- (2.14)}$$



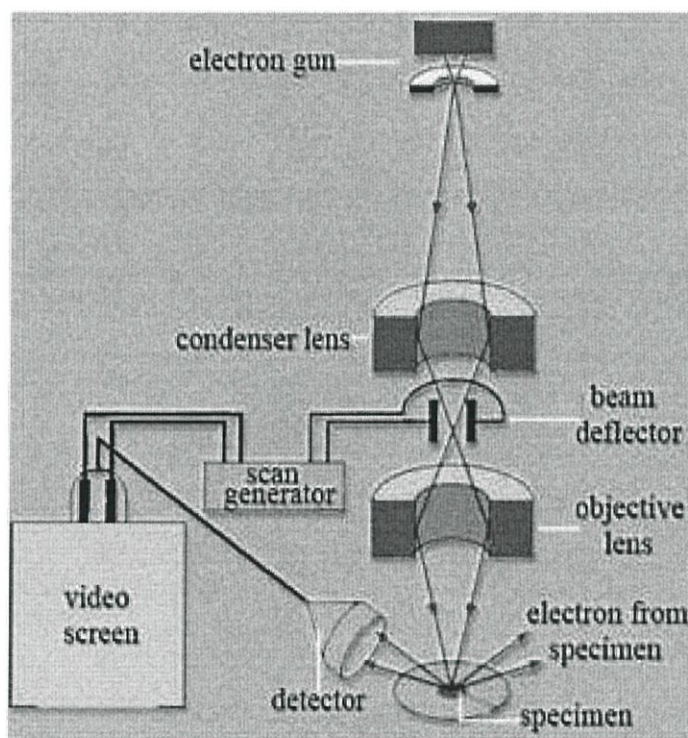
รูปที่ 2.11 Bragg's Law [21]

2.4.4 Scanning Electron Microscope : SEM [23]

Scanning Electron Microscope (SEM) ใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยมีกำลังขยายสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพของเครื่อง SEM ทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ได้จากการสะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ

หลักการทำงานของ SEM คอลัมน์ (column) ภายในเครื่องจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) โดยทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน (primary electron) เพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้น กลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถ

ปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัด จะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก จากนั้นลำอิเล็กตรอน จะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนพื้นผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนพื้นผิวตัวอย่าง จะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ได้สัญญาณแบบต่างๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่ หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (backscattered electron) โดยสัญญาณ แต่ละชนิดจะถูกจับ โดยเครื่องตรวจจับ (detector) และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและแปลผล เป็นภาพในที่สุด



รูปที่ 2.12 ส่วนประกอบต่างๆของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) [23]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ได้รับความสนใจและถูกวิจัยอย่างมากในช่วง 20 กว่าปีที่ผ่านมา โดยมีการพัฒนาและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยามาอย่างต่อเนื่อง จนค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ Cu/Zn/Al₂O₃ เพื่อนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล แต่เนื่องจากกระบวนการนี้มีน้ำเป็นองค์ประกอบมาก ซึ่งน้ำมีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้เกิดงานวิจัยต่อเนื่อง โดยมีความพยายามที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยา solid – acid มาใช้ในการลดผลกระทบจากน้ำ

F. Yaripour และคณะ (2005)[24] ได้ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล โดยใช้อะลูมิเนียมฟอสเฟตและซิลิกาไทเทนา (silica-titania) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ศึกษา solid-acid ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีส่วนประกอบเป็นซิลิกาไทเทนาและแกมมาอะลูมินา ที่ถูกปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัส ทำการทดลองโดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิค BET , XRD , FT-IR , NH₃-TPD และการวิเคราะห์ห้วงองค์ประกอบธาตุผลที่ได้คือ เมื่อนำเมทานอลทำปฏิกิริยาขจัดน้ำโดยผ่านบริเวณที่มีความเป็นกรด (acid site) ของ solid-acid บริเวณที่มีความเป็นกรดอ่อนและปานกลางมีผลต่อการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีกำมะถันเป็นผลพลอยได้ ซิลิกาไทเทนาที่มีพื้นที่ผิวที่ต่ำมาก จึงส่งผลให้มีความว่องไวในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ และแกมมาอะลูมินาที่ถูกปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัสมีความว่องไวในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัส เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมกับฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของ Al/P เท่ากับ 2 จะทำให้มีค่าการเปลี่ยน (conversion) จากเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด

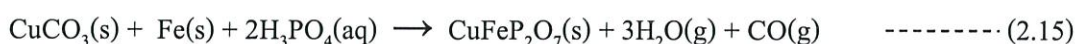
D. Manit และคณะ (2007)[25] ได้ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต , โคบอลต์ฟอสเฟต , ซิงค์ฟอสเฟต , โครเมียมฟอสเฟต และเฟอร์รัส(III)ฟอสเฟต ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยในการทดลองได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 325 องศาเซลเซียส จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะฟอสเฟต พบว่าได้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลักและฟอร์มัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รอง ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมินาฟอสเฟตให้ค่าร้อยละการเปลี่ยน (conversion) เมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตชนิดอื่นๆ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้น

ปฏิกิริยาเริ่มจะเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทุกชนิดให้ค่าที่สูงและไม่แตกต่างกันมากนัก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น พบว่าไม่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้งหกชนิด

S.Qing และคณะ (2007) [26] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการกำจัดน้ำออกจากเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Nb_2O_5 และ $NbOPO_4$ โดย Nb_2O_5 ถูกเตรียมโดยการเผากรดไนโอบิก ที่อุณหภูมิ 623 เคลวิน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอากาศไหลผ่านตลอดเวลา ส่วน $NbOPO_4$ ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอน โดยมี $NbCl_5$ และกรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น เผาที่อุณหภูมิ 625 เคลวิน ในบรรยากาศ N_2 นาน 12 ชั่วโมง แล้วเผาในอากาศอุณหภูมิ 723 เคลวิน เป็นเวลา 40 ชั่วโมง ผลที่ได้จากการทดลองพบว่า $NbOPO_4$ มีความเป็นกรดมากกว่า Nb_2O_5 เนื่องจาก $NbOPO_4$ มีพื้นที่ผิวมากทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรด (acid sites) บนพื้นผิวของ $NbOPO_4$ มีมากตามไปด้วย $NbOPO_4$ สามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุล (แอมโมเนีย เมทานอล น้ำ และไดเมทิลอีเทอร์) แข็งแรงกว่า Nb_2O_5 ถึงแม้ว่าการกำจัดน้ำออกจากเมทานอลด้วย Nb_2O_5 และ $NbOPO_4$ จะให้ผลไม่ดีเท่า H-ZSM-5 แต่ Nb_2O_5 และ $NbOPO_4$ มีความเฉพาะเจาะจง 100 เปอร์เซ็นต์ และมีความเสถียรในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยไม่ก่อให้เกิดโค้ก

L. Yun-Jo และคณะ (2009) [27] ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัส โดยวิธีการทางความร้อนเพื่อใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของ ZSM-5 โดยการปรับปรุง ZSM-5 ด้วยฟอสฟอรัส และตรวจสอบโดยการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) , NH_3 -TPD , MAS-NMR โดยเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ZSM-5 กับ ZSM-5 ที่ถูกปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัส ผลที่ได้พบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณฟอสฟอรัสจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงและมีขนาดรูพรุนเล็ก มีความเป็นกรดสูงกว่า ZSM-5 มีการเปลี่ยน (conversion) เมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงขึ้นด้วย

B. Banjong และ V. Naratip (2010)[28] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของคอปเปอร์ไอรอนไพโรฟอสเฟต ($CuFeP_2O_7$) หมู่ไพโรฟอสเฟตของคอปเปอร์ไอรอนไพโรฟอสเฟต ($CuFeP_2O_7$) สังเคราะห์ได้โดยการผสมของคอปเปอร์คาร์บอเนตกับโลหะเหล็ก ในอัตราส่วน 1:1 และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยมีปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.15



จากผลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ของคอปเปอร์ไอรอนไพโรฟอสเฟต (CuFeP_2O_7) ซึ่งเป็นไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะสองชนิด มีลักษณะคล้ายคลึงกับไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะเพียงชนิดเดียว ($\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อ M คือ Cu, Co, Mn และ Fe) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะสองชนิด ($\text{M}_{2-x}\text{A}_x\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อ M หรือ A คือ Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Fe, Zn ; $0 < x < 2$) และไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะชนิดเดียว จะมีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกัน (isostructural) และผลจาก FT-IR สเปกตรัมของคอปเปอร์ไอรอนไพโรฟอสเฟต (CuFeP_2O_7) จะมีความคล้ายคลึงมากกับไพโรฟอสเฟตที่มีโลหะชนิดเดียว โดยตรวจพบช่วงการสั่นของ $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ ที่ 370 ถึง 1400 cm^{-1} ช่วงความถี่ที่สมมาตรและไม่สมมาตรของ PO_3 ตรวจพบที่ $1,097$ และ $1,067 \text{ cm}^{-1}$ โหมดการโค้งงอของ PO_3 คาดว่าอยู่ในช่วง 592 ถึง 518 cm^{-1} ซึ่งการยืดหดของโลหะออกซิเจน (metal-O) จะปรากฏอยู่ในช่วงโหมดการโค้งงอของ PO_3 เช่นกัน ที่แถบการดูดกลืนที่ 955 และ 739 cm^{-1} เป็นแถบของหมู่ POP ซึ่งผลที่ได้จาก FT-IR มีความสอดคล้องกับผล XRD แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก (monoclinic) กับกลุ่มฟอสเฟตของ $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$

P.Joongjai (2011) [29] การผลิตไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการผลิตไคเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการคายน้ำของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอะลูมินาที่สังเคราะห์ขึ้นสองชนิด คือ แกมมาอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล และอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาเชิงพาณิชย์ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา คือ 150 ถึง 300 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ และความเร็วเชิงสเปซของแก๊ส 5,300 ต่อชั่วโมง พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับได้ดังนี้ อะลูมิเนียมฟอสเฟตที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนว่องไวมากกว่าแกมมาอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล และแกมมาอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลว่องไวมากกว่าแกมมาอะลูมินาเชิงพาณิชย์ โดยได้ค่าของไคเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณของตำแหน่งที่มีความเป็นกรด (acid site) และพื้นที่ผิวเป็นหลัก เนื่องจากอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ความว่องไวสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมในการนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ โดยไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

B. Banjong และ V. Naratip (2012)[30] การศึกษาค้นอนุภาคขนาดไมโครของ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และโครงสร้างที่มีรูพรุนของ CuZnP_2O_7 โดย $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ สังเคราะห์โดยใช้คอปเปอร์คาร์บอเนต ซิงค์ออกไซด์ และกรดฟอสฟอริก เป็นสารตั้งต้น เมื่อนำไปวิเคราะห์ TG/DTG พบว่าเส้นกราฟ TG/DTG ของ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ แสดงถึงการสูญเสียน้ำหนัก 2 ชั้น

ในช่วง 50 ถึง 550 องศาเซลเซียส การสูญเสียน้ำหนักในช่วง 50 ถึง 150 นั้น เป็นการสูญเสียน้ำหนักของน้ำ การสูญเสียน้ำหนักในขั้นที่ 2 เกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดโปรตอน (deprotonation) ของไฮโดรเจนในหมู่ฟอสเฟต โดยผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จะมีอุณหภูมิการสลายตัวมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งจะได้เป็นคอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต จากการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ของ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ CuZnP_2O_7 สรุปได้ว่าการสังเคราะห์ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ CuZnP_2O_7 มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก ซึ่งมีแถบการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดของ HPO_4 , H_2O และ $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ มีการสั่นในช่วงความถี่ ดังนี้ 300-500 , 700-900 , 1067-1287 , 840-984 , 1000-1200 , 2300-2438 , 2800-3120 และ 3200-3500 cm^{-1} จากการวิเคราะห์ขนาดรูพรุน พบว่า $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีลักษณะแตกต่างจากโลหะฟอสเฟตชนิดอื่นๆ มีชั้นของอนุภาคขนาดเล็กและขนาดใหญ่ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน ในขณะที่ CuZnP_2O_7 แสดงโครงสร้างรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ที่อาจเกิดจากการคายน้ำและการกำจัดโปรตอนของไฮโดรเจนฟอสเฟต รูปร่างลักษณะของ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ CuZnP_2O_7 ในงานวิจัยนี้แตกต่างจากสารประกอบฟอสเฟตชนิดอื่น โดยโครงสร้างรูพรุนอาจมีผลต่อประสิทธิภาพของการทำงาน ซึ่งอาจนำมาใช้เป็นเซรามิกส์เคลือบ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาได้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. คอปเปอร์คาร์บอเนต ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) บริษัท LOBA Chemie เกรด Extra Pure
2. ซิงค์คาร์บอเนตซิงค์ไฮดรอกไซด์ ($(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$) บริษัท LOBA Chemie เกรด AR
3. ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนอโทฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) บริษัท Fisher Chemical เกรด General purpose grade

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชามระเหย
2. โกร่งบดสาร
3. ช้อนตักสาร
4. บีกเกอร์
5. โถดูดความชื้น (Desiccator)
6. เตาเผา (Furnace)
7. Thermogravimetric Analysis (TGA), TG 209 F3 Tarsus บริษัท Netzsch-Geratebau ประเทศบาวาเรีย
8. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Nicolet 6700 บริษัท Thermo Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
9. X-ray Diffraction (XRD), D8 Advance Bruker AXS บริษัท Gmbh ประเทศเยอรมนี
10. Scanning Electron Microscopy (SEM), 1455 VP บริษัท LEO ประเทศอังกฤษ

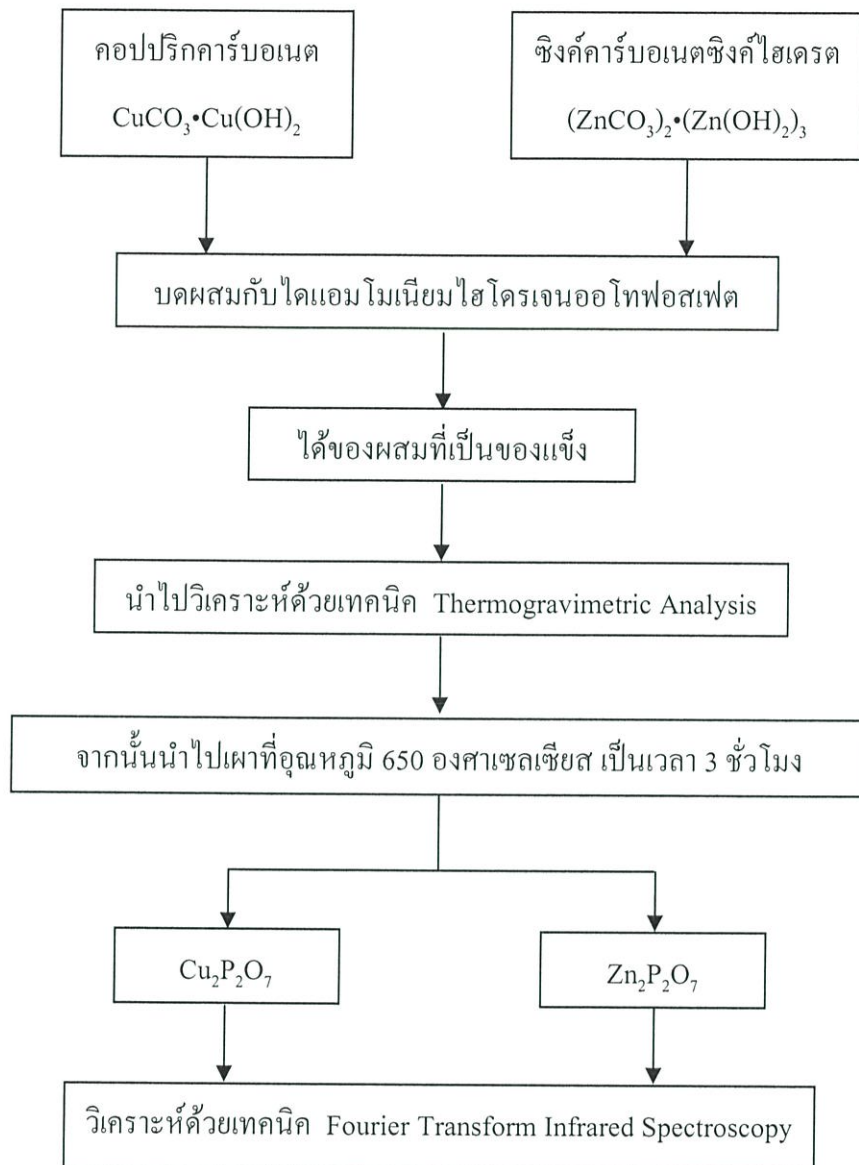
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตโดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง

3.3.1 การวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมโลหะฟอสเฟต

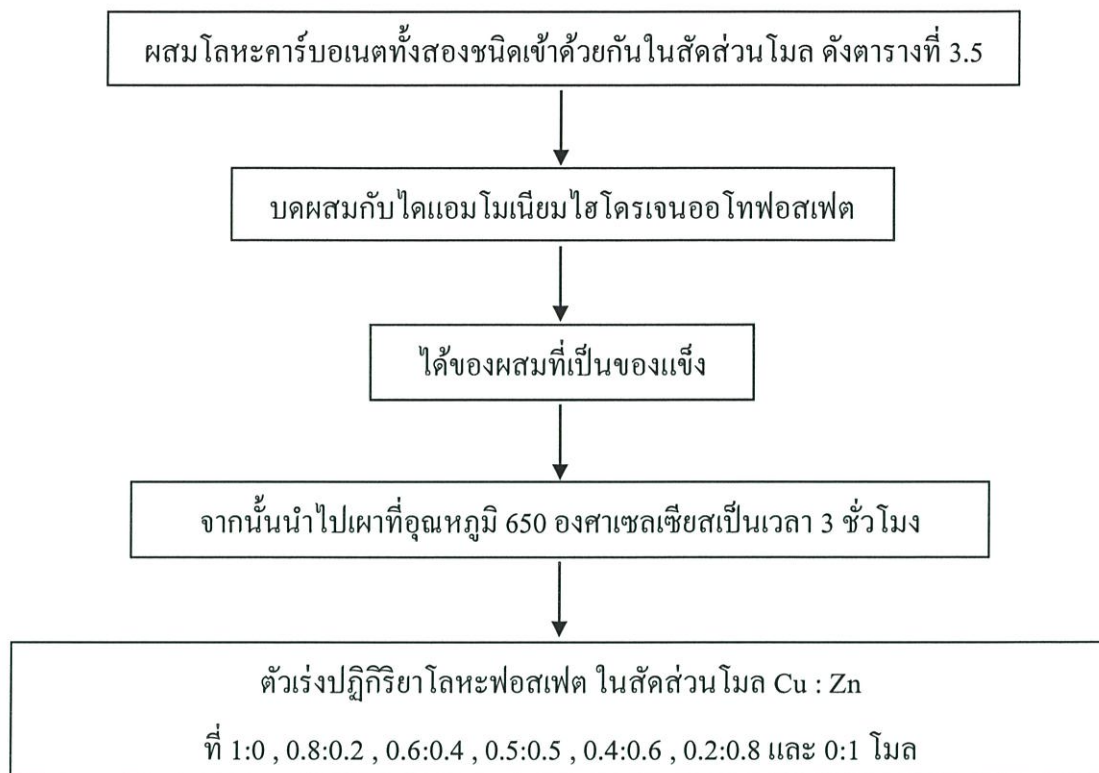
1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเตรียมโดยใช้โลหะคาร์บอเนต (Cu , Zn) เป็นแหล่งของโลหะ
2. ใช้ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนอโทฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) เป็นแหล่งของฟอสเฟต
3. บดสารโลหะคาร์บอเนตและแหล่งฟอสเฟตให้กระจายตัวเข้าด้วยกัน
4. นำของผสมที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสเป็นโลหะฟอสเฟต
5. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส (ได้จากข้อ 4) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
6. นำโลหะฟอสเฟตไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน การวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมโลหะฟอสเฟต ดังแสดงในรูปที่ 3.13

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตในสัดส่วนโมลต่างๆ

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตโดยใช้โลหะคาร์บอเนต (Cu , Zn) เป็นแหล่งของโลหะ ในสัดส่วนโมลของ Cu : Zn ดังแสดงในตารางที่ 3.5
2. ชั่งสารตามน้ำหนักที่คำนวณได้ในแต่ละสัดส่วน โมล ดังแสดงในตารางที่ 3.6
3. ใช้ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนอโทฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) เป็นแหล่งของฟอสเฟต
4. บดสารโลหะคาร์บอเนตและแหล่งฟอสเฟตให้กระจายตัวเข้าด้วยกัน
5. เฆาของแข็งผสมที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
6. ได้โลหะฟอสเฟตที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจากการเตรียมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้งหมด 7 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 3.14
7. จากนั้นนำสารที่เตรียมได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร



รูปที่ 3.13 แผนภาพการวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมโลหะฟอสเฟต



รูปที่ 3.14 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.5 สัดส่วนโมลของสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

สูตรทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$

สูตรทางเคมี	mol Cu	mol Zn
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1 mol	0 mol
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	0.8 mol	0.2 mol
$\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	0.6 mol	0.4 mol
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	0.5 mol	0.5 mol
$\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	0.4 mol	0.6 mol
$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	0.2 mol	0.8 mol
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0 mol	1 mol

ตารางที่ 3.6 น้ำหนักของสารที่ต้องชั่งในแต่ละสัดส่วน โมลของ Cu : Zn

สาร	1 : 0	0.8 : 0.2	0.6 : 0.4	0.5 : 0.5	0.4 : 0.6	0.2 : 0.8	0 : 1
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	11.06g	8.85 g	6.64 g	5.53 g	4.42 g	2.21 g	-
$(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$	-	2.20 g	4.39 g	5.49 g	6.59 g	8.78 g	10.98g
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	13.21g	13.21g	13.21g	13.21g	13.21g	13.21g	13.21g

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 Thermogravimetric Analysis : TGA

เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน สามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว การสูญเสียน้ำหนัก หาสารเจือปนในตัวอย่าง รวมไปถึงการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน การวิเคราะห์ข้อมูลจากกราฟที่ได้ ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของสารตัวอย่าง

3.4.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด สามารถวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน และหาสารที่ปนเปื้อนอยู่ในสารตัวอย่างว่ามีอะไรบ้าง โดยอาศัยการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกัน ซึ่งแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่น 4000 ถึง 1500 cm^{-1} เทคนิค FT-IR นี้มีความไวสูง ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ

3.4.3 X-ray Diffraction : XRD

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของสารตัวอย่างและหาค่าความเป็นผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย

3.4.4 Scanning Electron Microscopy : SEM

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ซึ่ง SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพของเครื่อง SEM ทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพลักษณะเป็น 3 มิติ

บทที่ 4

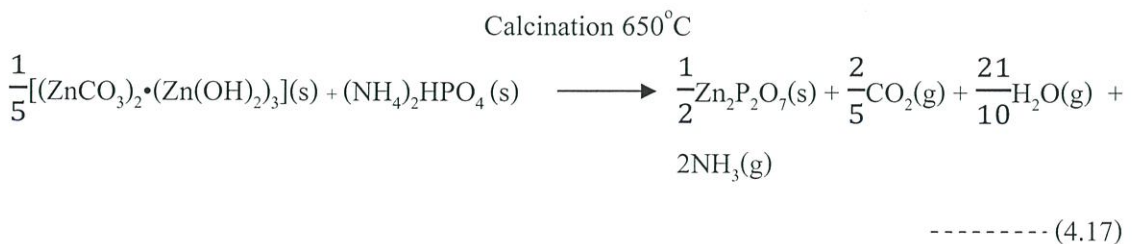
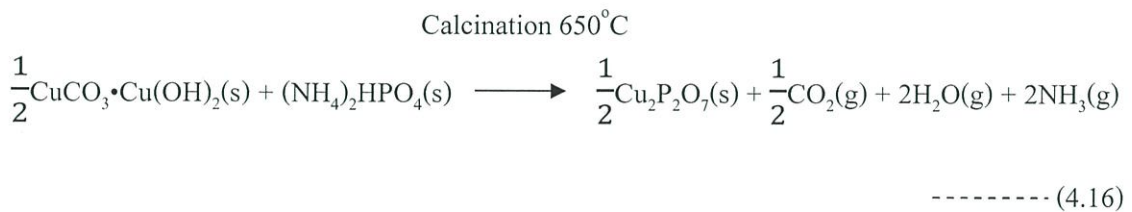
ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต เพื่อใช้ในการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้วิธีการเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion method) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต รวมถึงผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ได้แก่ การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสาร (Thermogravimetric Analysis) จากนั้นนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารที่เตรียมได้ทั้งหมด ด้วยการตรวจสอบการสั่นของโมเลกุล (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) และวิเคราะห์ทางด้านสัณฐานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) โดยมีรายละเอียดตามลำดับดังต่อไปนี้

4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

สำหรับโครงการวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต โดยวิธีการเผาในสถานะของแข็ง (Solid state combustion method) ซึ่งใช้สารเคมีดังตารางที่ 4.7 โดยใช้โคแอมโมเนียมไฮโดรเจนออโทฟอสเฟตเป็นแหล่งฟอสเฟต และสามารถนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตได้โดยผ่านกระบวนการเผา ดังสมการที่ 4.16 และ 4.17

สมการการเกิดปฏิกิริยา



ตารางที่ 4.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

สารตั้งต้น	แหล่งฟอสเฟต
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
$(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

ตารางที่ 4.8 ตารางแสดงร้อยละผลผลิต (%yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่ได้จากการเตรียมผ่านกระบวนการเผาในสถานะของแข็ง

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต %
	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	24.08	13.98	15.05	92.88
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	23.96	14.14	15.09	93.71
$\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	24.03	14.32	15.12	94.68
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	24.01	14.37	15.14	94.90
$\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	23.96	14.47	15.16	95.44
$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	23.96	14.55	15.20	95.74
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	23.98	14.49	15.23	95.12

จากตารางที่ 4.8 พบว่า $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$ ได้ร้อยละผลผลิตมากที่สุด คือ ร้อยละ 95.74 และ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ได้ร้อยละผลผลิตน้อยที่สุด คือ ร้อยละ 92.88

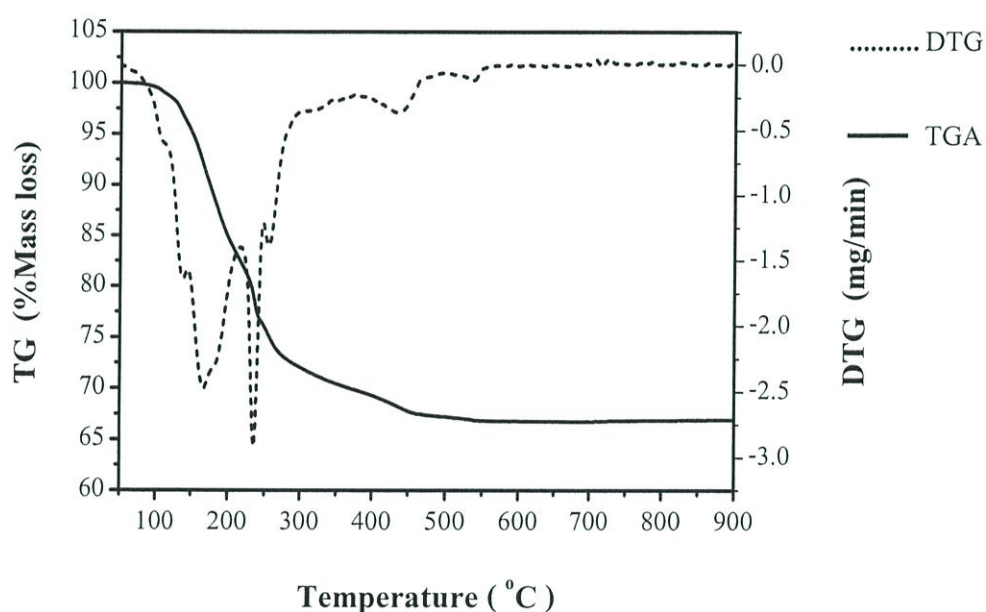
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ

การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างของสารโดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาเป็นเทคนิคสุดท้าย โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อน TGA

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis จะทำให้ทราบความเสถียรภาพทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร โดยทำการทดสอบ TG/DTG ระหว่าง $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ และ TG/DTG ระหว่าง $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot \text{Zn(OH)}_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ โดยข้อมูลการศึกษาดังกล่าวจะนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาสารเพื่อให้เกิดการสลายตัวเป็นโลหะโพสเฟต

จากผลการทดลองจะพบว่า



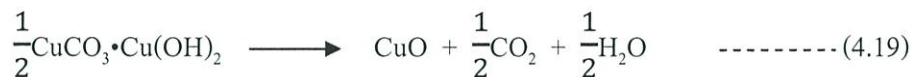
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารที่เตรียมจาก $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ กับ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

จากกราฟ TG ในรูปที่ 4.15 ได้ทำการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสารผสมระหว่าง $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ สลายตัวไปเป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส จากกราฟ สารผสมจะมีการสลายตัวทั้งหมด 4 ช่วง คือ

ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 195 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ NH_3 คิดเป็นร้อยละ 13.9 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.18 [33]



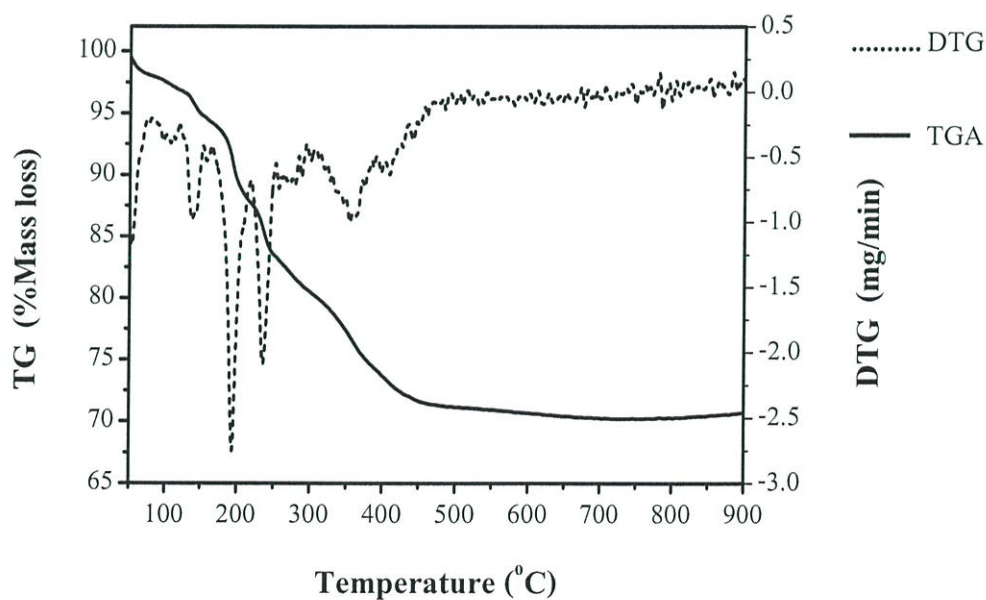
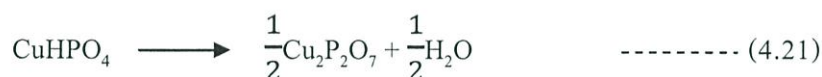
ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 195 ถึง 250 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ CO_2 และ H_2O คิดเป็นร้อยละ 9.96 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.19 [34]



ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 374 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ H_2O โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริกกับคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากสมการที่ 4.18 และ 4.19 ตามลำดับ โดยการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 6.25 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.20 [32]



ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 374 ถึง 900 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ H_2O คิดเป็นร้อยละ 3.2 และเกิดเป็นสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ซึ่งมีน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 66.69 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.21 [31]



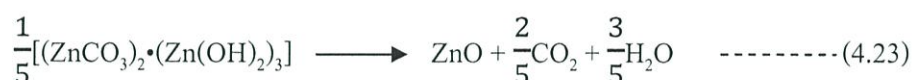
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารที่เตรียมจาก $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn(OH)}_2)_3$ กับ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

จากกราฟ TG ในรูปที่ 4.16 ได้ทำการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสารผสมระหว่าง $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ สลายตัวไปเป็น $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส จากกราฟ สารผสมจะมีการสลายตัวทั้งหมด 4 ช่วง คือ

ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ NH_3 คิดเป็นร้อยละ 10.65 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.22 [33]



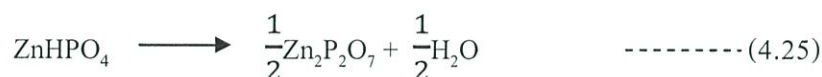
ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ CO_2 และ H_2O คิดเป็นร้อยละ 8.45 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.23 [34]



ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 386 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ H_2O โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริกกับซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากสมการที่ 4.22 และ 4.23 ตามลำดับ โดยการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 5.8 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.24 [32]



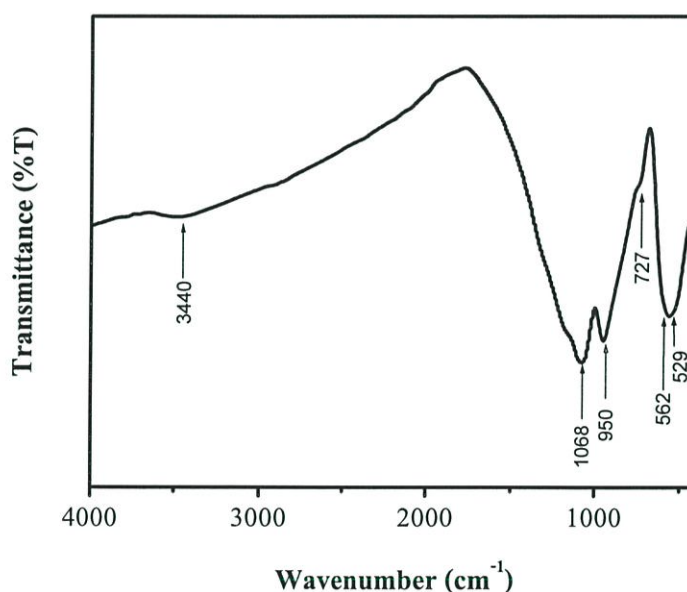
ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 386 ถึง 900 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ H_2O คิดเป็นร้อยละ 3.4 และเกิดเป็นสารซิงค์ไพโรฟอสเฟต โดยมีน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 71.70 ของน้ำหนักของสารทั้งหมด ดังสมการที่ 4.25 [31]



4.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร FT-IR

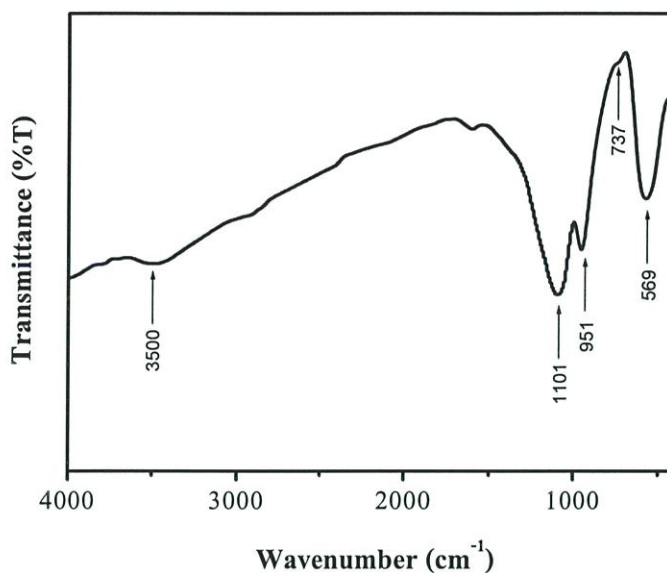
ผลของค่าสเปกตรัม FT-IR ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0, 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6, 0.2:0.8 และ 0:1 โมล ตามลำดับ สำหรับรูปแบบการสั่นของคอปเปอร์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตที่มีหน่วยย่อยของหมู่ไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ จะแสดงเอกลักษณ์การสั่น คือ การยืดหดแบบไม่สมมาตร (Asymmetric stretching) ของ PO_3 และ POP การยืดหดแบบสมมาตร (Symmetric stretching) ของ POP และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 นอกจากนี้ รูปแบบการสั่นที่ปรากฏในช่วง 3300 ถึง 3500 cm^{-1} เป็นการสั่นของน้ำที่เกิดจากความชื้นในเม็ด KBr

จากผลการทดลองจะพบว่า



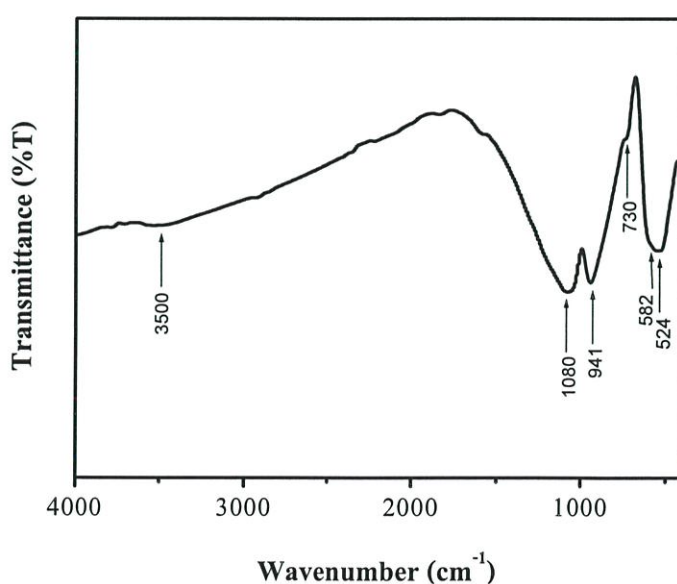
รูปที่ 4.17 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล

จากรูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบการสั่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1068 และ 950 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของ POP พบที่เลขคลื่น 727 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 จะพบที่เลขคลื่น 562 และ 529 cm^{-1}



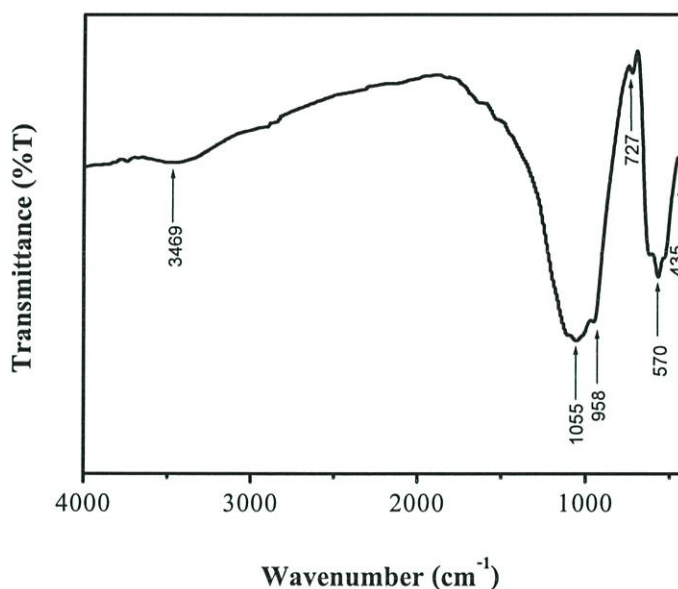
รูปที่ 4.18 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล

จากรูปที่ 4.18 แสดงรูปแบบการสั่นของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไฟโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1101 และ 951 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของ POP จะพบที่เลขคลื่น 737 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 จะพบที่เลขคลื่น 569 cm^{-1}



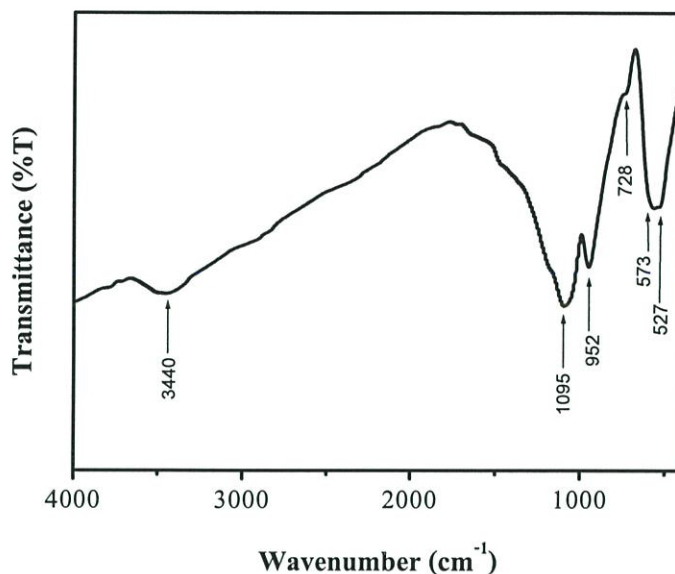
รูปที่ 4.19 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล

จากรูปที่ 4.19 แสดงรูปแบบการสั่นของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1080 และ 941 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของ POP จะพบที่เลขคลื่น 730 cm^{-1} การสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 พบที่เลขคลื่น 582 และ 524 cm^{-1}



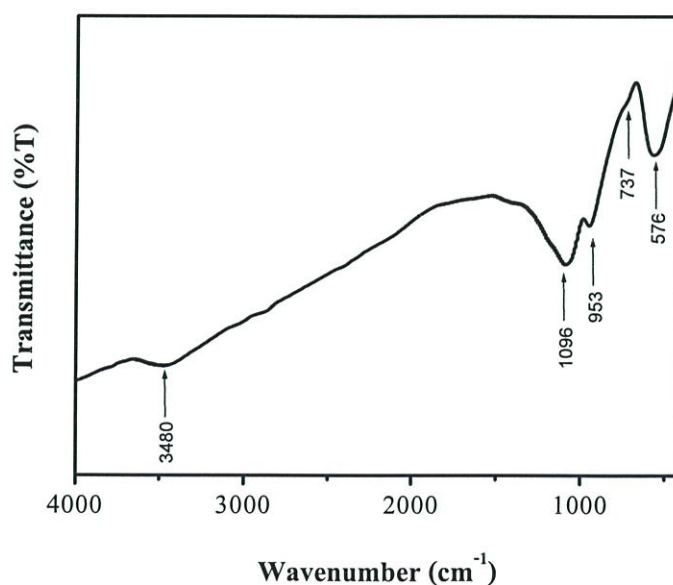
รูปที่ 4.20 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล

จากรูปที่ 4.20 แสดงรูปแบบการสั่นของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1055 และ 958 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของ POP จะพบที่เลขคลื่น 727 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 จะพบที่เลขคลื่น 570 cm^{-1}



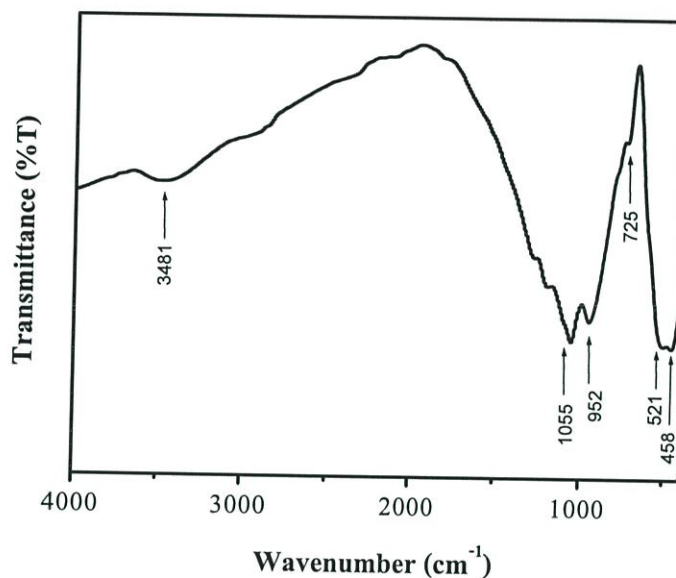
รูปที่ 4.21 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล

จากรูปที่ 4.21 แสดงรูปแบบการสั่นของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1095 และ 952 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของ POP จะพบที่เลขคลื่น 729 cm^{-1} การสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 พบที่เลขคลื่น 573 และ 527 cm^{-1}



รูปที่ 4.22 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล

จากรูปที่ 4.22 แสดงรูปแบบการสั่นของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1096 และ 953 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของ POP จะพบที่เลขคลื่น 737 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 พบที่เลขคลื่น 576 cm^{-1}



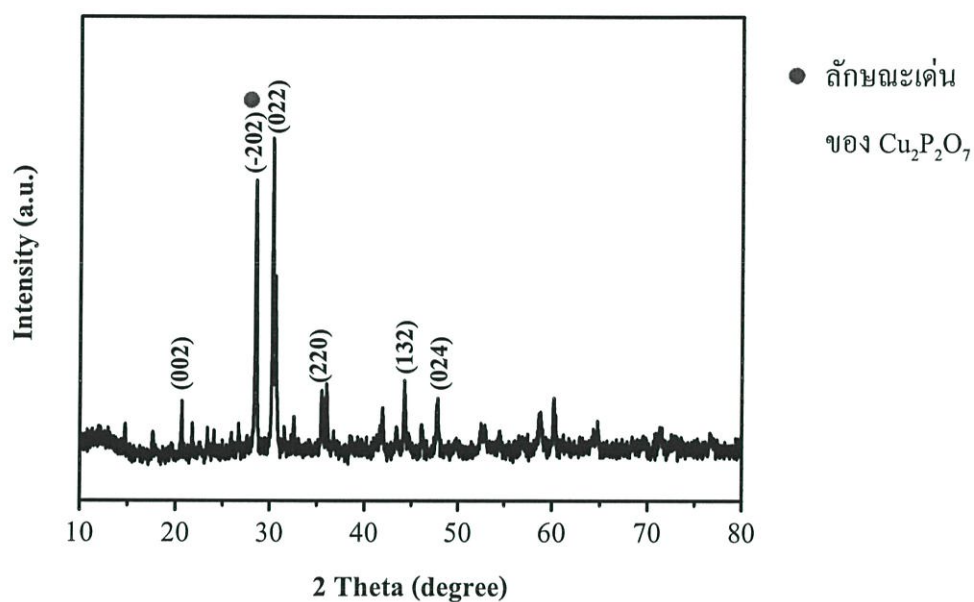
รูปที่ 4.23 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของสาร $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล

จากรูปที่ 4.22 แสดงรูปแบบการสั่นของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1055 และ 952 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของ POP ตามลำดับ การสั่นของสะพานพันธะการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของพันธะ POP จะพบที่เลขคลื่น 725 cm^{-1} และการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 พบที่เลขคลื่น 521 และ 458 cm^{-1}

4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอณูฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD

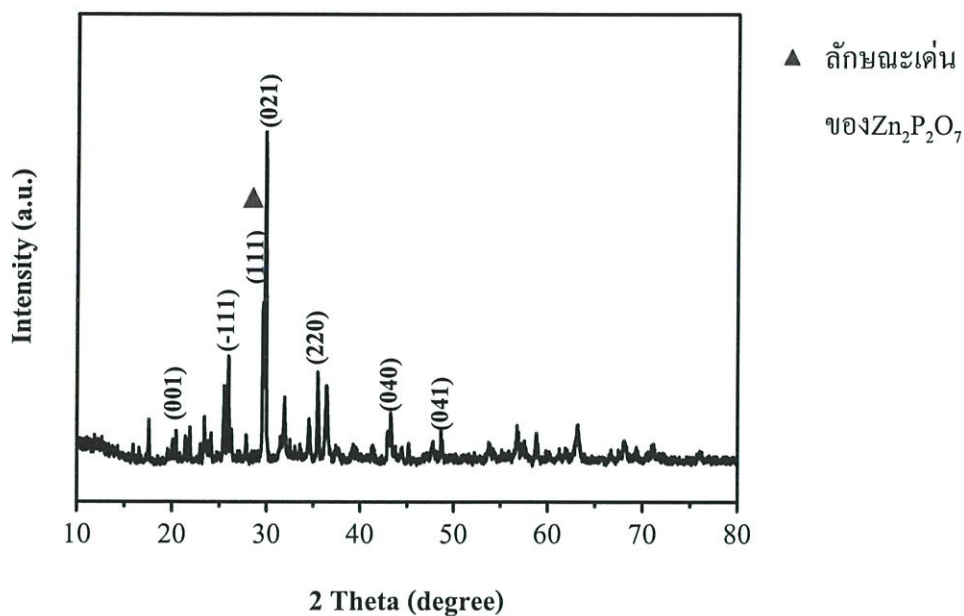
เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ภายในเนื้อวัสดุ โดยนำสารที่เตรียมได้ในสัดส่วนโมลต่างๆ มาทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD มาตรฐาน ซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#792075 , PDF#820973 และ PDF#731648

จากผลการทดลองจะพบว่า



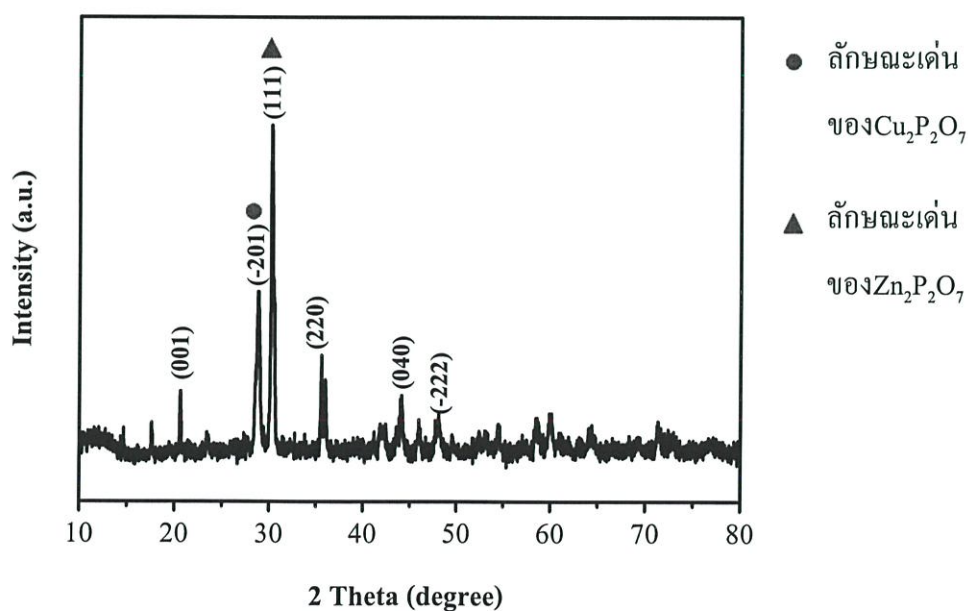
รูปที่ 4.24 แสดง XRD pattern ของสาร $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล

จากรูปแบบ XRD ของสาร $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.24 โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 20.66(002) , 28.49(-202) (ลักษณะเด่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 30.28(022) , 35.54(220) , 44.21(132) และ 47.76(024) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#792075 ($\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบ โมโนคลินิก



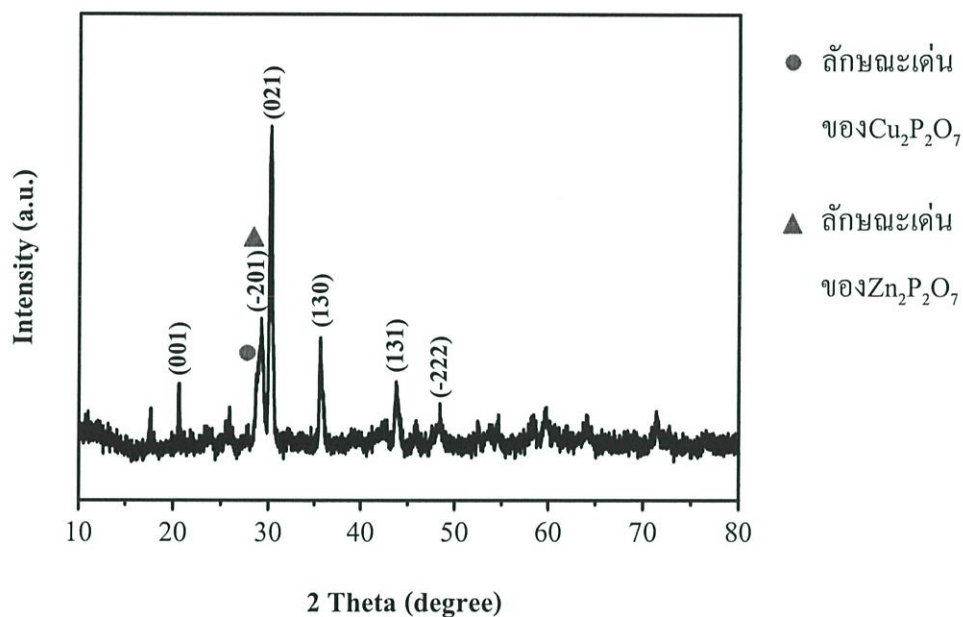
รูปที่ 4.25 แสดง XRD pattern ของสาร $Zn_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล

จากรูปแบบ XRD ของสาร $Zn_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.25 โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 20.39(001) , 25.48(-111) , 29.57(111) (ลักษณะเด่นของ $Zn_2P_2O_7$) , 29.84(021) , 35.46(220) , 43.71(040) และ 48.64(041) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#731648 (β - $Zn_2P_2O_7$) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก



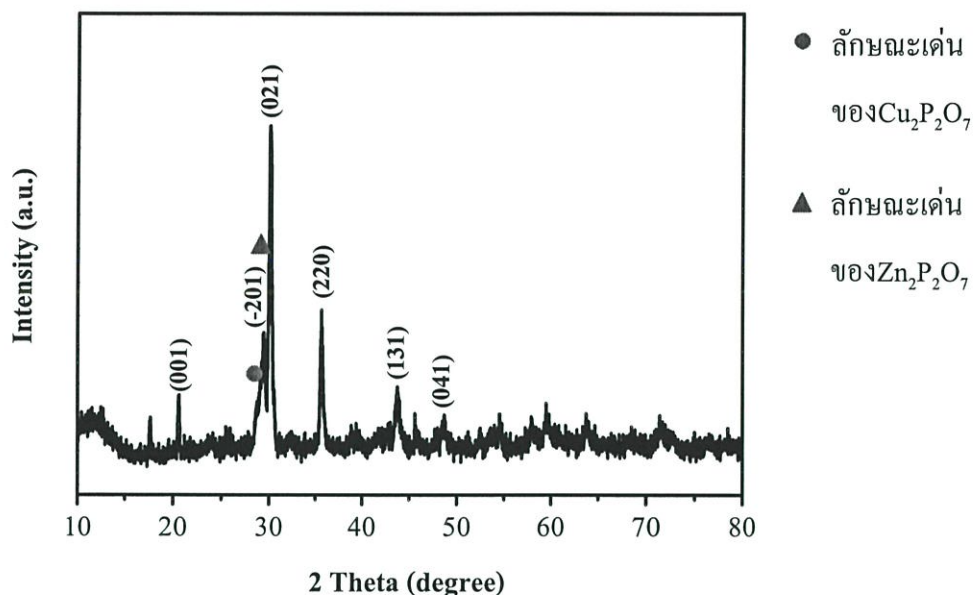
รูปที่ 4.26 แสดง XRD pattern ของสาร $CuZn_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล

จากรูปแบบ XRD ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.26 โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 20.62(001), 28.80(-201) (ลักษณะเด่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 30.19(111) (ลักษณะเด่นของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 35.55(220), 44.05(040) และ 48.11(-222) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#820973(CuZnP_2O_7) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบ โมโนคลินิก



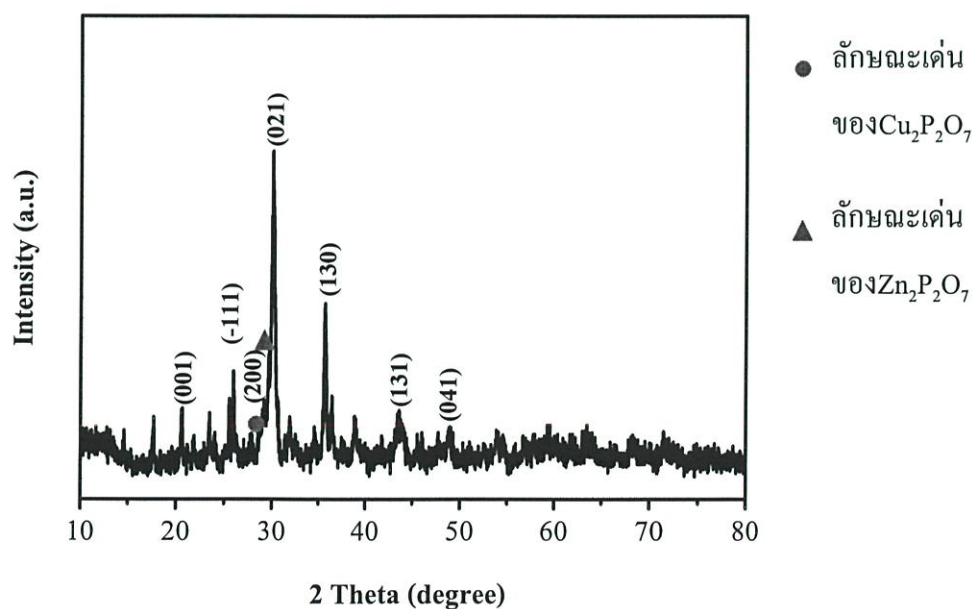
รูปที่ 4.27 แสดง XRD pattern ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล

จากรูปแบบ XRD ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.27 โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 20.58(001), 28.68(-201) (ลักษณะเด่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 29.23(-201) (ลักษณะเด่นของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 30.07(021), 35.61(130), 43.72(131) และ 48.48(-222) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#820973(CuZnP_2O_7) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบ โมโนคลินิก



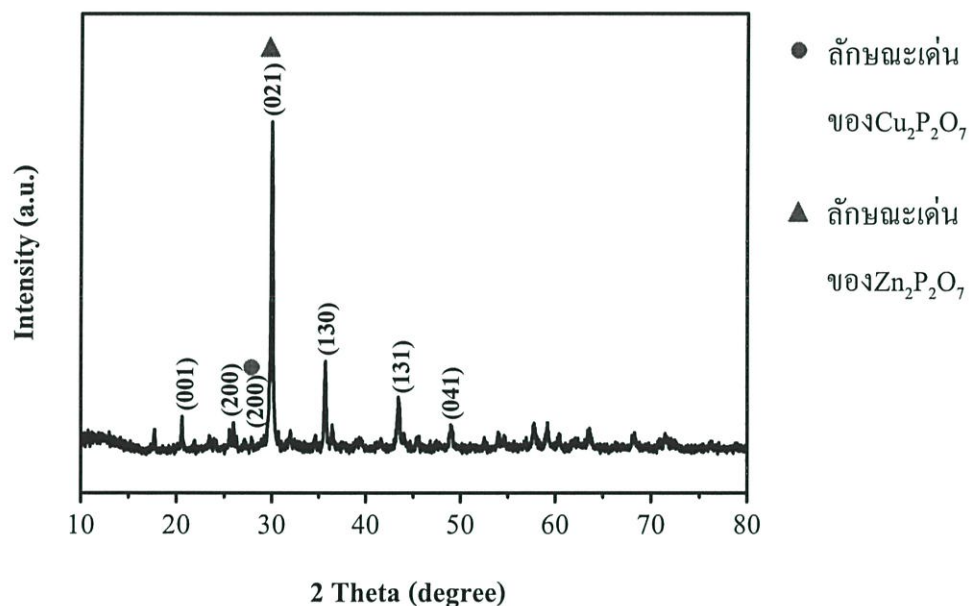
รูปที่ 4.28 แสดง XRD pattern ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล

จากรูปแบบ XRD ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.28 โดยจะพบพิกัดหลัก (2θ) คือ 20.60(001) , 28.69(-201) (ลักษณะเด่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 29.50(-201) (ลักษณะเด่นของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 30.05(021) , 35.60(220) , 43.80(131) และ 48.65(041) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#820973 (CuZnP_2O_7) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก



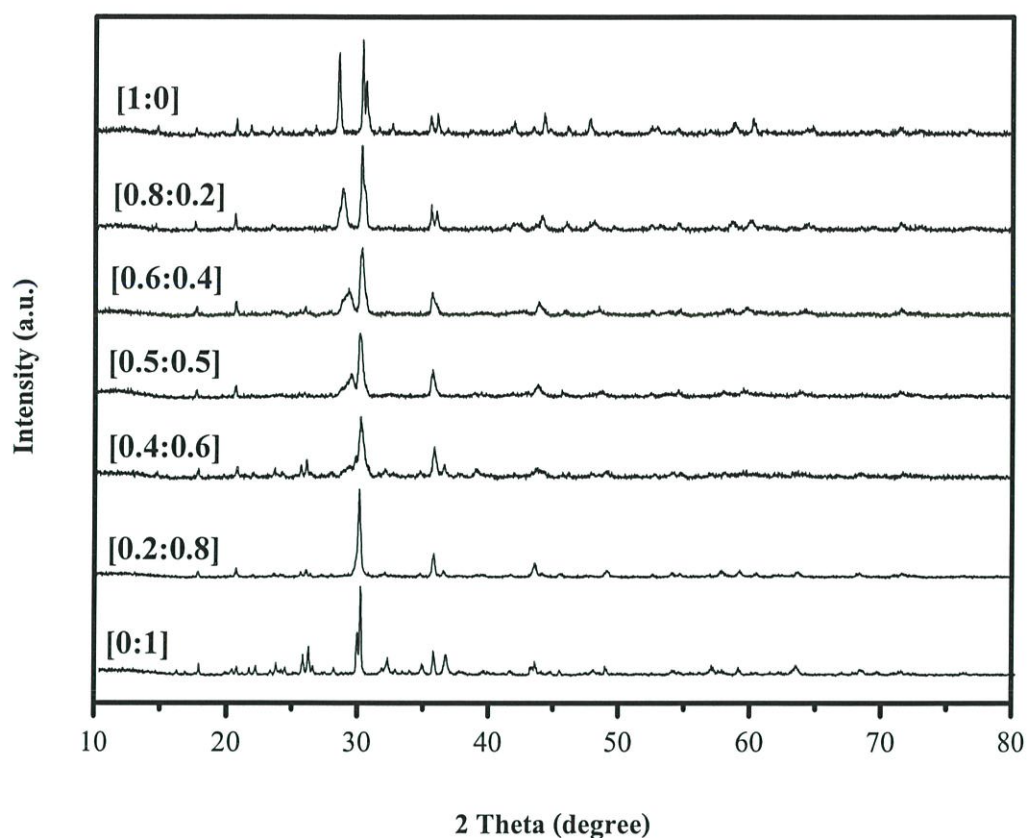
รูปที่ 4.29 แสดง XRD pattern ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล

จากรูปแบบ XRD ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.29 โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 20.60(001) , 25.92(-111) , 27.89(200) (ลักษณะเด่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 29.64(-201) (ลักษณะเด่นของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 30.05(021) , 35.63(130) , 43.62(131) และ 48.81(041) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#820973(CuZnP_2O_7) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก



รูปที่ 4.30 แสดง XRD pattern ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล

จากรูปแบบ XRD ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล ดังแสดงในรูปที่ 4.30 โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 20.58(001) , 25.96(200) , 27.85(200) (ลักษณะเด่นของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 30.00(021) (ลักษณะเด่นของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) , 35.71(130) , 43.52 (131) และ 49.02(041) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#820973 (CuZnP_2O_7) และจากข้อมูลโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก



รูปที่ 4.31 แสดงการเปรียบเทียบ XRD pattern ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลต่างๆ

จากการเปรียบเทียบ XRD pattern ของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.31 พบว่าจะเห็นลักษณะเด่นพิคของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ อย่างชัดเจน ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล และมีแนวโน้มชัดเจนน้อยลงเมื่อมีสัดส่วนโมลของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ลดลง ในทางกลับกันจะเห็นลักษณะเด่นพิคของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ มีแนวโน้มชัดเจนเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีสัดส่วนโมลของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เพิ่มขึ้น และจะเห็นลักษณะเด่นพิคของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ อย่างชัดเจนในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล

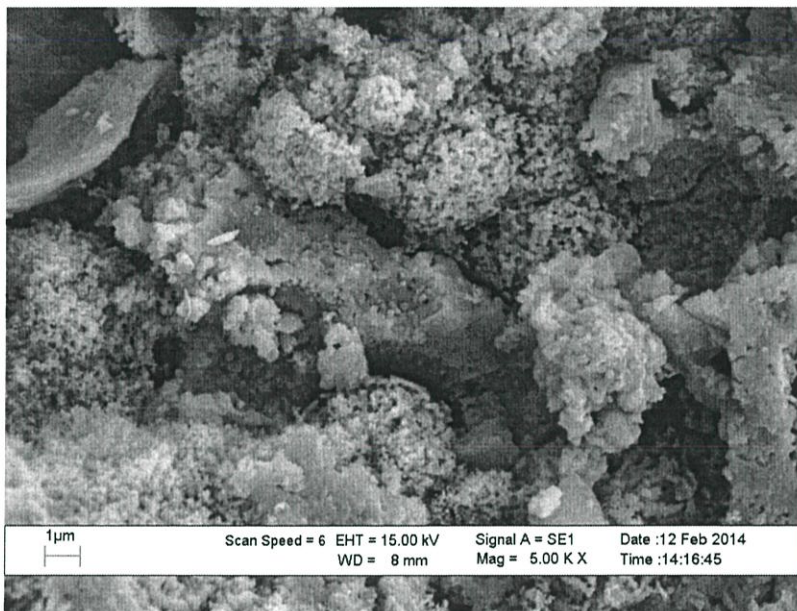
เมื่อนำผลที่ได้มาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และคำนวณหาค่าขนาดผลึกของสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.9 ซึ่งพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานจาก PDF#792075 , PDF#820973 และ PDF#731648 นอกจากนี้ ยังพบว่า $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ มีขนาดผลึกใหญ่ที่สุดได้ค่าประมาณ 60.43 nm รองลงมาคือ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ได้ค่าขนาดผลึกประมาณ 57.45 nm และสาร CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล มีขนาดผลึกเล็กที่สุดได้ค่าขนาดผลึกประมาณ 40.89 nm

ตารางที่ 4.9 การคำนวณค่า lattice parameter และขนาดผลึกของ CuZnP_2O_7 ในแต่ละสัดส่วน โมล

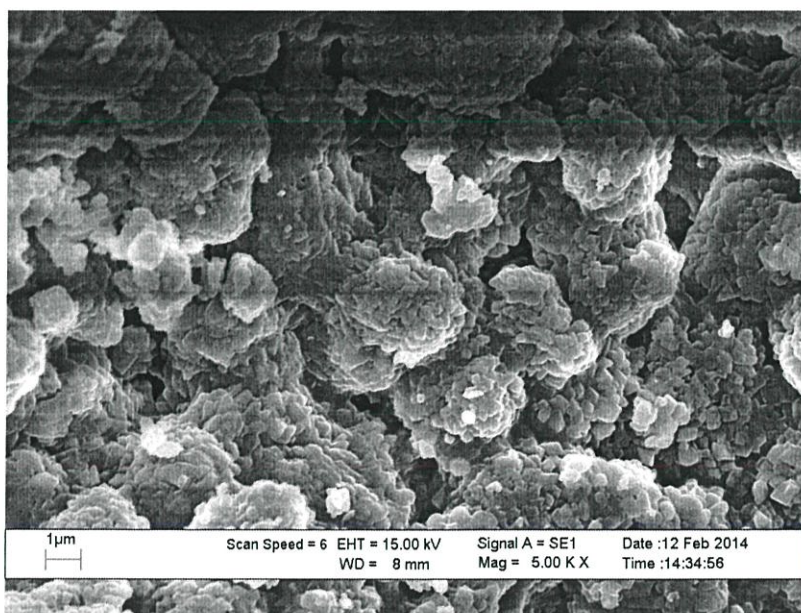
Compounds	Systems	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (deg.)	Average Crystallite size (nm)
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#792075	6.895	8.113	9.164	109.62	-
	This work	6.906	8.141	9.182	109.62	60.43 ± 22.46
	DIF This work- PDF	0.011	0.028	0.018	0.00	
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#820973	6.741	8.190	4.542	107.72	-
	This work	6.746	8.165	4.524	108.45	55.83 ± 29.23
	DIF This work- PDF	0.005	-0.025	-0.018	0.73	
$\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#820973	6.741	8.190	4.542	107.72	-
	This work	6.799	8.186	4.510	107.63	55.01 ± 31.69
	DIF This work- PDF	0.058	-0.004	-0.032	-0.09	
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#820973	6.741	8.190	4.542	107.72	-
	This work	6.705	8.239	4.592	108.61	40.89 ± 15.29
	DIF This work- PDF	-0.036	0.049	0.050	0.89	
$\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#820973	6.741	8.190	4.542	107.72	-
	This work	6.682	8.208	4.365	104.38	55.61 ± 36.69
	DIF This work- PDF	-0.059	0.018	-0.177	-3.34	
$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#820973	6.741	8.190	4.542	107.72	-
	This work	6.729	8.140	4.425	107.59	56.56 ± 16.04
	DIF This work- PDF	-0.012	-0.050	-0.117	-0.13	
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PDF#731648	6.610	8.290	4.510	105.40	-
	This work	6.497	8.346	4.325	101.34	57.45 ± 20.42
	DIF This work- PDF	-0.113	0.056	0.185	-4.06	

4.2.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค SEM

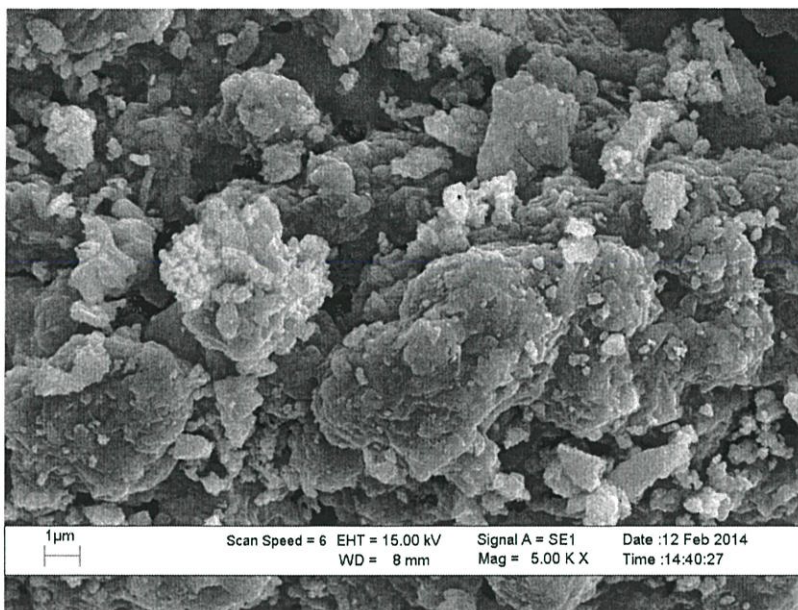
นำสารที่เตรียมได้มาทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปภาพ



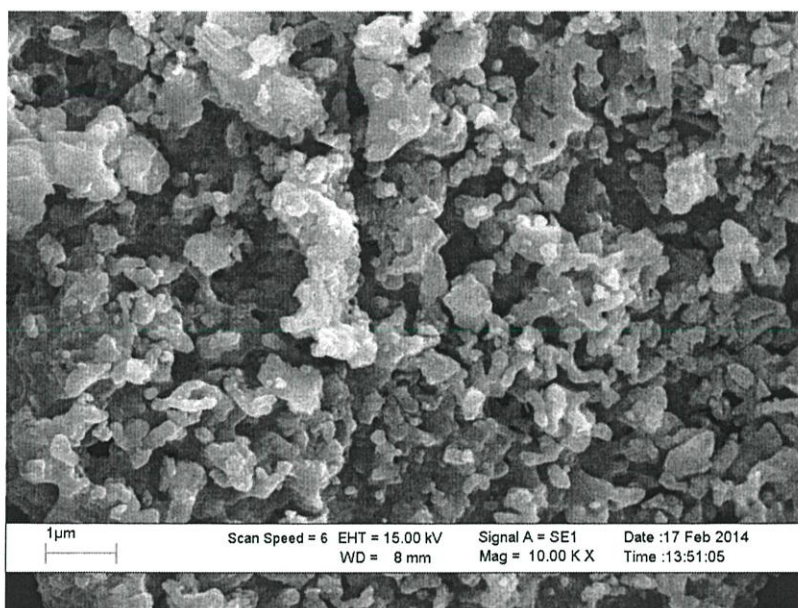
รูปที่ 4.32 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 โมล



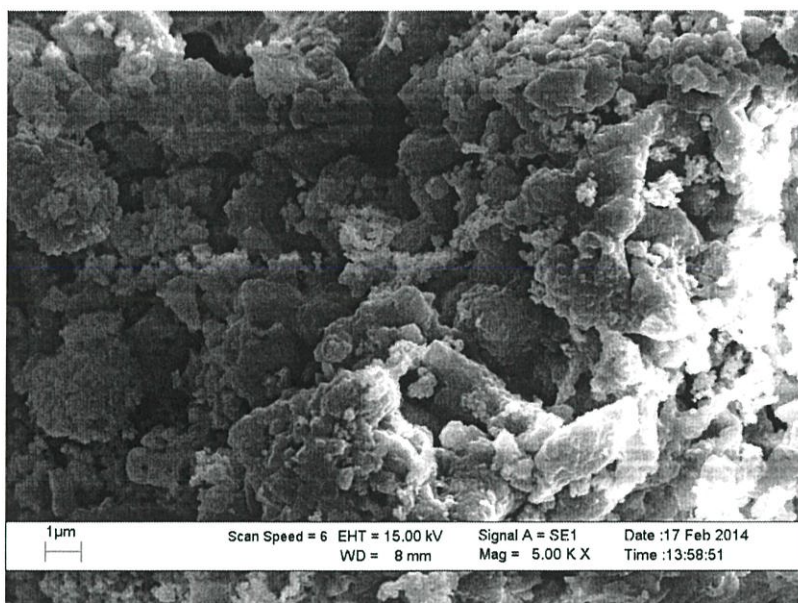
รูปที่ 4.33 ภาพถ่าย SEM ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.8:0.2 โมล



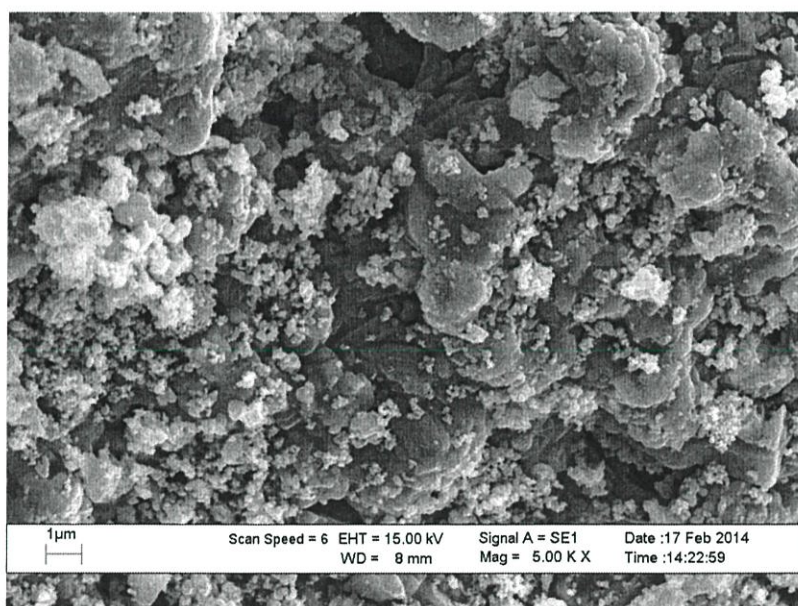
รูปที่ 4.34 ภาพถ่าย SEM ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.6:0.4 โมล



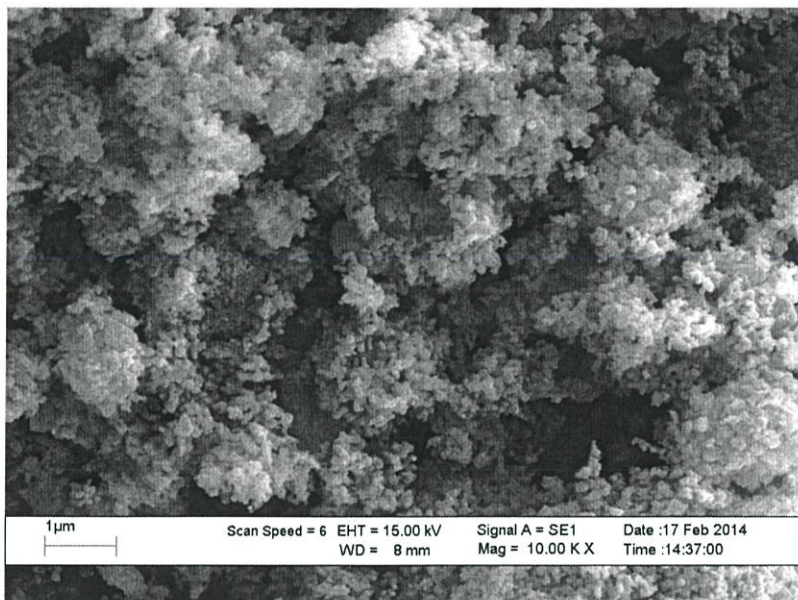
รูปที่ 4.35 ภาพถ่าย SEM ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.5:0.5 โมล



รูปที่ 4.36 ภาพถ่าย SEM ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วน โมลของ Cu:Zn ที่ 0.4:0.6 โมล



รูปที่ 4.37 ภาพถ่าย SEM ของ CuZnP_2O_7 ในสัดส่วน โมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล



รูปที่ 4.38 ภาพถ่าย SEM ของ $Zn_2P_2O_7$ ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0:1 โมล

จากรูปที่ 4.23 ถึง 4.38 พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกล็ดมีขนาดไม่แน่นอน และมีการซ้อนทับกันเป็นผลึกขนาดใหญ่

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการเตรียมสารสำหรับโครงการพิเศษนี้ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต (CuZnP_2O_7) ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 , 0.8:0.2 , 0.6:0.4 , 0.5:0.5 , 0.4:0.6 , 0.2:0.8 และ 0:1 โมล โดยคอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่ได้จากการเผาของแข็งผสมที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 0.2:0.8 โมล ได้ร้อยละผลผลิตมากที่สุด คือ ร้อยละ 95.74 และ ที่ 1:0 โมล ได้ร้อยละผลผลิตน้อยที่สุด คือ ร้อยละ 92.88

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต (CuZnP_2O_7) ในสัดส่วนโมลต่างๆ คือ 650 องศาเซลเซียส ซึ่งยืนยันได้จากผล FT-IR และ XRD โดยผลจาก FT-IR มีการตรวจพบหมู่ฟอสเฟตในเบื้องต้นในทุกสัดส่วนโมล และสามารถยืนยันผลได้อย่างชัดเจนเมื่อรูปแบบ XRD ของสารที่ทำการเตรียมได้ปรากฏลักษณะเด่นของพีคในแต่ละพีคตรงกับข้อมูลรูปแบบ XRD มาตรฐานในทุกสัดส่วนโมล จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทั้ง 3 เทคนิค จึงยืนยันได้ว่าสารที่ทำการเตรียมเป็นสารโลหะไฟโรฟอสเฟตจริงในทุกสัดส่วนโมล

นอกจากนี้ XRD ยังบอกความเป็นผลึกและขนาดผลึกของสารซึ่งสอดคล้องกับผล SEM ที่ยืนยันว่าสารที่ทำการเตรียมมีความเป็นผลึกจริงและขนาดผลึกมีแนวโน้มไปในทางเดียวกันกับผล XRD

จึงสรุปได้ว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตในสัดส่วนโมลของ Cu:Zn ที่ 1:0 , 0.8:0.2 , 0.6:0.4 , 0.5:0.5 , 0.4:0.6 , 0.2:0.8 และ 0:1 โมล เป็นโลหะไฟโรฟอสเฟต และยังมีความเป็นผลึก อีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตด้วยวิธีอื่นๆ เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

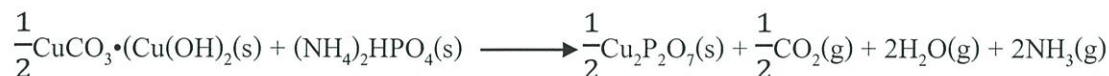
- [1] [online]. Available : http://www.bpc.ac.th/knowledge/article/Unit_1.pdf
- [2] [online]. Available : http://www.esso.co.th/Thailand-Thai/PA/Files/2012eo_thai.pdf
- [3] [online]. Available : http://www.eppo.go.th/ccep/download/NEEP2030_FINAL.pdf
- [4] [online]. Available : <http://www.dede.go.th/dede/images/stories/aedp25.pdf>
- [5] [online]. Available : <http://thaipublica.org/2012/01/rosana-ngv-cost-ptt/>
- [6] [online]. Available : <http://www.tei.or.th/remhs/publication/Booklet-Biomassenergy.pdf>
- [7] [online]. Available : <http://www.theenergy.biz/Hydrogen1.html>
- [8] [online]. Available : http://www.dede.go.th/dede/images/stories/KM_boer/three_stage.pdf
- [9] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. เทคโนโลยี GTL เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาด. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, มิถุนายน-กรกฎาคม 2552, หน้า 95-104.
- [10] [online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf
- [11] [online]. Available : <http://thaipublica.org/2011/10/ngv-public-safety/>
- [12] [online]. Available : <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrophosphate>
- [13] [online]. Available : http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_pyrophosphate
- [14] [online]. Available : <http://it.geol.science.cmu.ac.th/~ssaenton/205237/solid%20solution%20definition.pdf>
- [15] Kashinath C Patil และคณะ. Combustion synthesis. Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian institute of Science, Bangalore- 012, India.
- [16] [online]. Available : <https://www.mtec.or.th/laboratory/ceraparts/index.php/experience/7-2009-03-30-03-56-34/2009-03-30-04-00-02/14-2009-04-29-08-40-51>
- [17] [online]. Available : http://www.thaiscience.com/lab_vol/p29/FTIR%20เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด.html
- [18] [online]. Available : http://share.pdfonline.com/04c24f10d9c04349944694d7f1ea8513/SPECTRO_sC_2.htm
- [19] [online]. Available : <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf>

- [32] M. Gollinger, Z. Kowalski. "Environmental, Economic Assessment of Feed Phosphate Technology Modernization". *Journal of Environmental Studies*. vol 8. 1999. pp. 67-72.
- [33] H. Abba, H. Musa, A.A. Kogo and A.A. Salisu. "Studies on the Effects of Ammonium Phosphates on the Flammability Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Films". *Journal of Basic and Applied Science*. vol 20. 2012. pp. 173-176.
- [34] R. L. Frost, Z. Ding, J.T. Kloprogge and W. N. Martens "Thermal stability of azurite and malachite in relation to the formation of mediaeval glass and glazes". *Journal of Thermochemica Acta*. vol 390. 2002. pp. 133-144.

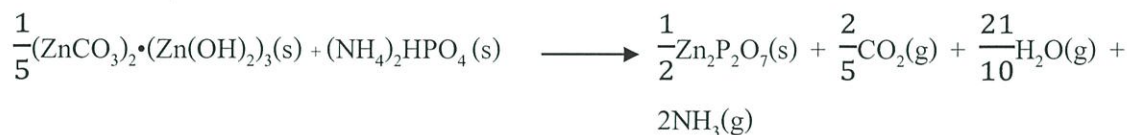
ภาคผนวก

สมการเคมี

Calcination 650°C



Calcination 650°C



การคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

มวลโมเลกุล ของ $\text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)$ 221.20 g/mol

มวลโมเลกุล ของ $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ 549.01g/mol

มวลโมเลกุล ของ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 132.06 g/mol

คำนวณน้ำหนัก $\text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)$ ที่ต้องชั่ง

$$\frac{1 \text{ mol } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)}{2 \text{ mol Cu}} = \frac{0.5 \text{ mol } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)}{1 \text{ mol Cu}}$$

$$\text{g } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{221.20 \text{ g } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)}{1 \text{ mol } \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} \times \frac{0.5 \text{ mol } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)}{1 \text{ mol Cu}}$$

$$\text{g } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 110.55 \frac{\text{g } \text{CuCO}_3 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)}{1 \text{ mol Cu}}$$

คำนวณน้ำหนัก $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ ที่ต้องชั่ง

$$\frac{1 \text{ mol } (\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3}{5 \text{ mol Zn}} = \frac{0.2 \text{ mol } (\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3}{1 \text{ mol Zn}}$$

$$\text{g } (\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3 = \frac{549.01 \text{ g } (\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3}{1 \text{ mol } (\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3} \times$$

$$\frac{0.2 \text{ mol } (\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3}{1 \text{ mol Zn}}$$

$$\text{g ZnCO}_3 \cdot 3/2\text{Zn(OH)}_2 = 109.80 \frac{\text{g ZnCO}_3 \cdot 3/2\text{Zn(OH)}_2}{1 \text{ mol Zn}}$$

คำนวณน้ำหนัก $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ที่ต้องชั่ง

$$\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 132.06 \frac{\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4}{1 \text{ mol}}$$

ตาราง ก แสดงผลการคำนวณน้ำหนักของสารตั้งต้น

Cu	Zn	$0.5\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ (กรัม)	$0.2(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn(OH)}_2)_3$ (กรัม)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (กรัม)
1	0	11.06	0.00	13.21
0.8	0.2	8.85	2.20	13.21
0.6	0.4	6.64	4.39	13.21
0.5	0.5	5.53	5.49	13.21
0.4	0.6	4.42	6.59	13.21
0.2	0.8	2.21	8.78	13.21
0	1	0.00	10.98	13.21

การคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี

$$\text{น้ำหนักทางทฤษฎี} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์} \times \text{น้ำหนักสารตั้งต้น}}{\text{มวลโมเลกุลสารตั้งต้น}}$$

ตาราง ข ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี

สัดส่วนโมล		มวลโมเลกุลสารตั้งต้น		มวลโมเลกุลสารผลิตภัณฑ์	
Cu	Zn	$0.5\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$0.2(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$	$0.5\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$0.5\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
1	0	110.60	0.00	150.52	0.00
0.8	0.2	88.48	21.96	120.42	30.47
0.6	0.4	66.36	43.92	90.31	60.94
0.5	0.5	55.30	54.90	75.26	76.17
0.4	0.6	44.24	65.88	60.21	91.40
0.2	0.8	22.12	87.84	30.10	121.87
0	1	0.00	109.80	0.00	152.34

ตาราง ค ผลการคำนวณน้ำหนักทางทฤษฎี

สัดส่วนโมล		น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)		รวมน้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)
Cu	Zn	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
1	0	15.05	0.00	15.05
0.8	0.2	12.04	3.05	15.09
0.6	0.4	9.03	6.09	15.12
0.5	0.5	7.53	7.62	15.14
0.4	0.6	6.02	9.14	15.16
0.2	0.8	3.01	12.19	15.20

การคำนวณร้อยละผลผลิต (Percent Yield)

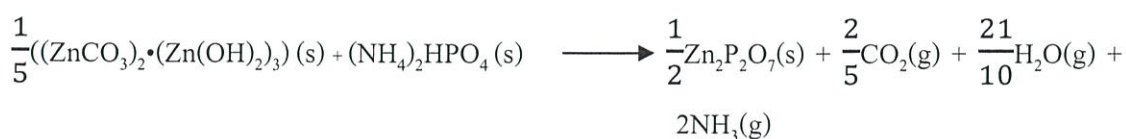
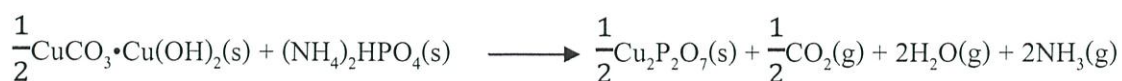
$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{น้ำหนักที่ได้จริง}}{\text{น้ำหนักทางทฤษฎี}} \times 100$$

ตาราง ง ผลการคำนวณร้อยละผลผลิต

สัดส่วนโมล		น้ำหนักสาร (กรัม)			ร้อยละผลผลิต %
Cu	Zn	ก่อนเผา	หลังเผา	ทางทฤษฎี	
1	0	24.08	13.98	15.05	92.88
0.8	0.2	23.96	14.14	15.09	93.71
0.6	0.4	24.03	14.32	15.12	94.68
0.5	0.5	24.01	14.37	15.14	94.90
0.4	0.6	23.96	14.47	15.16	95.44
0.2	0.8	23.96	14.55	15.20	95.74
0	1	23.98	14.49	15.23	95.12

การคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของสารที่สลายตัวในระหว่างการทดสอบผล TGA

$$\% \text{ weight loss} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ที่สลายตัว}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100$$



*** ทั้ง 2 สมการมีการคำนวณวิธีเดียวกัน จึงยกตัวอย่างการคำนวณของสาร $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$

การคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$)



110.55	132.06	150.52	22	36	34
g/mol	g/mol	g/mol	g/mol	g/mol	g/mol

รวม 242.61 g/mol 150.52 g/mol 22 g/mol 36 g/mol 34 g/mol

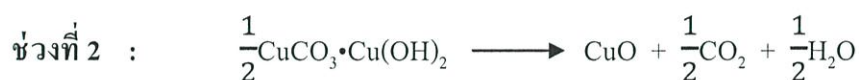
% weight loss theory **62.04 %** **9.07 %** **14.84 %** **14.01%**

จากกราฟ TGA ของสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) มีการสลายตัว 4 ช่วง คือ



การสลายตัวของ NH_3

$$\begin{aligned} \% \text{ weight loss NH}_3 &= \frac{\text{มวลโมเลกุลของแอมโมเนีย}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100 \\ &= \frac{2 \times 17 \text{ g/mol}}{242.61 \text{ g/mol}} \times 100 \\ &= 14.01 \% \end{aligned}$$



การสลายตัวของ CO_2 และ H_2O

$$\begin{aligned} \% \text{ weight loss H}_2\text{O} &= \frac{\text{มวลโมเลกุลของน้ำ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100 \\ &= \frac{0.5 \times 18 \text{ g/mol}}{242.61 \text{ g/mol}} \times 100 \\ &= 3.71 \% \end{aligned}$$

$$\% \text{ weight loss CO}_2 = \frac{\text{มวลโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100$$

$$= \frac{0.5 \times 44 \text{ g/mol}}{242.61 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$= 9.07 \%$$

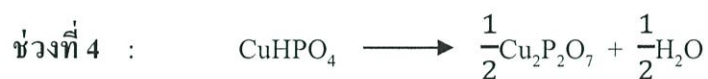


การสลายตัวของ H_2O

$$\% \text{ weight loss } \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของน้ำ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100$$

$$= \frac{18 \text{ g/mol}}{242.61 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$= 7.42 \%$$



การสลายตัวของ H_2O และเกิดเป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$\% \text{ weight loss } \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของน้ำ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100$$

$$= \frac{0.5 \times 18 \text{ g/mol}}{242.61 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$= 3.71 \%$$

$$\% \text{ weigh } \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \frac{\text{มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต}}{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น}} \times 100$$

$$= \frac{0.5 \times 301.03 \text{ g/mol}}{242.61 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$= 62.04 \%$$

ตาราง จ XRD pattern มาตรฐานของ α -Cu₂P₂O₇

79-2075	Quality: C	α -Cu ₂ P ₂ O ₇																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
CAS Number		Copper Phosphate																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Molecular Weight: 301.04		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ , (1997)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Volume[CD]: 482.86		Ref: Effenbergger, H., ActaCrystallogr., Sec. C., 46, 691(1965)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Dx: 4.141 Dm:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
Sys. Monoclinic Lattice: End-centered S.G.: C2/c (15) Cell Parameters: a 6.895 b 8.113 c 9.164 $\alpha\beta 109.62$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
I/Icor: 2.18		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>17.477</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>51.420</td><td>0</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>64.746</td><td>8</td><td>0</td><td>0</td><td>6</td></tr> <tr><td>17.801</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>52.293</td><td>12</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td><td>65.138</td><td>0</td><td>1</td><td>5</td><td>3</td></tr> <tr><td>20.562</td><td>10</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>52.293</td><td>12</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>65.634</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>6</td></tr> <tr><td>21.893</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td><td>52.691</td><td>15</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>66.112</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>22.528</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>53.203</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>66.447</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>5</td></tr> <tr><td>23.284</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>53.691</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>68.135</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>24.223</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td><td>54.231</td><td>13</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td><td>68.662</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>27.444</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>54.566</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td><td>69.080</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>28.283</td><td>100</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>55.377</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td><td>69.236</td><td>3</td><td>0</td><td>2</td><td>6</td></tr> <tr><td>30.212</td><td>92</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>55.991</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>5</td><td>69.455</td><td>11</td><td>0</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>30.492</td><td>51</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>56.315</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>69.604</td><td>6</td><td>5</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>31.445</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>56.643</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>69.942</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>5</td></tr> <tr><td>34.122</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>57.055</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>5</td><td>70.102</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>5</td></tr> <tr><td>35.379</td><td>26</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>57.252</td><td>3</td><td>2</td><td>4</td><td>3</td><td>70.503</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>35.943</td><td>25</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>58.146</td><td>9</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>71.245</td><td>18</td><td>1</td><td>3</td><td>6</td></tr> <tr><td>36.050</td><td>15</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>58.268</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>71.480</td><td>12</td><td>4</td><td>0</td><td>6</td></tr> <tr><td>38.789</td><td>0</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>58.502</td><td>11</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>71.480</td><td>12</td><td>3</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>39.256</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>58.592</td><td>12</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td><td>71.739</td><td>3</td><td>0</td><td>4</td><td>5</td></tr> <tr><td>39.557</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>58.741</td><td>21</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>71.739</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>39.924</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>58.741</td><td>21</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>72.056</td><td>0</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>40.899</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td>59.670</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td><td>72.342</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>40.899</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>59.981</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td><td>4</td><td>72.342</td><td>4</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>41.379</td><td>11</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td><td>60.139</td><td>34</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td><td>72.525</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>41.724</td><td>12</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>60.595</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>72.779</td><td>10</td><td>3</td><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>41.826</td><td>11</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>60.932</td><td>8</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td><td>72.779</td><td>10</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td></tr> <tr><td>43.217</td><td>11</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>61.151</td><td>5</td><td>1</td><td>3</td><td>5</td><td>73.225</td><td>4</td><td>4</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>44.155</td><td>29</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>61.463</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>73.822</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>44.491</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>61.463</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>74.037</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>44.641</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>62.241</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td><td>74.162</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>7</td></tr> <tr><td>45.991</td><td>12</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>62.749</td><td>6</td><td>2</td><td>4</td><td>4</td><td>74.512</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>6</td></tr> <tr><td>47.605</td><td>27</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>62.749</td><td>6</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>74.848</td><td>0</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>47.697</td><td>17</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td><td>63.233</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>75.786</td><td>7</td><td>4</td><td>2</td><td>6</td></tr> <tr><td>49.623</td><td>5</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>63.462</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>76.467</td><td>5</td><td>4</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>50.048</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td>64.181</td><td>13</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>76.467</td><td>5</td><td>2</td><td>2</td><td>7</td></tr> <tr><td>51.190</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td><td>64.597</td><td>12</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td><td>76.612</td><td>12</td><td>2</td><td>6</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	17.477	4	1	1	0	51.420	0	1	3	3	64.746	8	0	0	6	17.801	4	1	1	1	52.293	12	1	3	4	65.138	0	1	5	3	20.562	10	0	0	2	52.293	12	3	3	1	65.634	2	2	2	6	21.893	0	0	2	0	52.691	15	3	3	2	66.112	0	4	2	1	22.528	1	1	1	1	53.203	0	2	4	0	66.447	0	3	3	5	23.284	5	1	1	2	53.691	4	2	4	2	68.135	6	4	0	2	24.223	2	0	2	1	54.231	13	3	3	0	68.662	1	4	2	5	27.444	3	2	0	0	54.566	1	3	1	2	69.080	3	5	1	2	28.283	100	2	0	2	55.377	1	0	4	3	69.236	3	0	2	6	30.212	92	0	2	2	55.991	1	2	2	5	69.455	11	0	6	0	30.492	51	1	1	2	56.315	1	2	4	1	69.604	6	5	1	3	31.445	4	1	1	3	56.643	6	4	0	0	69.942	1	2	4	5	34.122	3	2	2	1	57.055	4	3	1	5	70.102	1	1	3	5	35.379	26	2	2	0	57.252	3	2	4	3	70.503	2	5	1	1	35.943	25	1	3	0	58.146	9	4	2	2	71.245	18	1	3	6	36.050	15	2	2	2	58.268	5	3	3	1	71.480	12	4	0	6	38.789	0	1	3	1	58.502	11	4	0	4	71.480	12	3	5	2	39.256	3	1	3	2	58.592	12	1	5	0	71.739	3	0	4	5	39.557	1	2	2	1	58.741	21	2	0	4	71.739	3	3	3	3	39.924	3	2	0	2	58.741	21	4	2	1	72.056	0	5	1	4	40.899	5	1	1	4	59.670	2	4	2	3	72.342	4	3	1	4	40.899	5	3	1	1	59.981	5	3	3	4	72.342	4	4	4	1	41.379	11	3	1	2	60.139	34	1	3	4	72.525	4	4	2	2	41.724	12	2	0	4	60.595	1	1	5	1	72.779	10	3	5	0	41.826	11	0	0	4	60.932	8	1	5	2	72.779	10	1	1	6	43.217	11	3	1	0	61.151	5	1	3	5	73.225	4	4	4	3	44.155	29	1	3	2	61.463	4	2	4	2	73.822	2	5	1	0	44.491	5	3	1	3	61.463	4	4	2	0	74.037	1	2	2	5	44.641	4	0	4	0	62.241	0	1	1	6	74.162	1	1	1	7	45.991	12	2	2	2	62.749	6	2	4	4	74.512	0	3	3	6	47.605	27	2	2	4	62.749	6	3	1	3	74.848	0	4	4	0	47.697	17	0	2	4	63.233	1	4	2	4	75.786	7	4	2	6	49.623	5	0	4	2	63.462	3	2	2	4	76.467	5	4	4	4	50.048	1	1	1	4	64.181	13	3	3	2	76.467	5	2	2	7	51.190	1	1	1	5	64.597	12	1	5	2	76.612	12	2	6	2
2 θ	Int-v		h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
17.477	4		1	1	0	51.420	0	1	3	3	64.746	8	0	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
17.801	4		1	1	1	52.293	12	1	3	4	65.138	0	1	5	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
20.562	10		0	0	2	52.293	12	3	3	1	65.634	2	2	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
21.893	0		0	2	0	52.691	15	3	3	2	66.112	0	4	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
22.528	1		1	1	1	53.203	0	2	4	0	66.447	0	3	3	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
23.284	5		1	1	2	53.691	4	2	4	2	68.135	6	4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
24.223	2		0	2	1	54.231	13	3	3	0	68.662	1	4	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
27.444	3		2	0	0	54.566	1	3	1	2	69.080	3	5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
28.283	100		2	0	2	55.377	1	0	4	3	69.236	3	0	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
30.212	92		0	2	2	55.991	1	2	2	5	69.455	11	0	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
30.492	51		1	1	2	56.315	1	2	4	1	69.604	6	5	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
31.445	4		1	1	3	56.643	6	4	0	0	69.942	1	2	4	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
34.122	3		2	2	1	57.055	4	3	1	5	70.102	1	1	3	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
35.379	26	2	2	0	57.252	3	2	4	3	70.503	2	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
35.943	25	1	3	0	58.146	9	4	2	2	71.245	18	1	3	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
36.050	15	2	2	2	58.268	5	3	3	1	71.480	12	4	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
38.789	0	1	3	1	58.502	11	4	0	4	71.480	12	3	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
39.256	3	1	3	2	58.592	12	1	5	0	71.739	3	0	4	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
39.557	1	2	2	1	58.741	21	2	0	4	71.739	3	3	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
39.924	3	2	0	2	58.741	21	4	2	1	72.056	0	5	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
40.899	5	1	1	4	59.670	2	4	2	3	72.342	4	3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
40.899	5	3	1	1	59.981	5	3	3	4	72.342	4	4	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
41.379	11	3	1	2	60.139	34	1	3	4	72.525	4	4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
41.724	12	2	0	4	60.595	1	1	5	1	72.779	10	3	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
41.826	11	0	0	4	60.932	8	1	5	2	72.779	10	1	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
43.217	11	3	1	0	61.151	5	1	3	5	73.225	4	4	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
44.155	29	1	3	2	61.463	4	2	4	2	73.822	2	5	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
44.491	5	3	1	3	61.463	4	4	2	0	74.037	1	2	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
44.641	4	0	4	0	62.241	0	1	1	6	74.162	1	1	1	7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
45.991	12	2	2	2	62.749	6	2	4	4	74.512	0	3	3	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
47.605	27	2	2	4	62.749	6	3	1	3	74.848	0	4	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
47.697	17	0	2	4	63.233	1	4	2	4	75.786	7	4	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
49.623	5	0	4	2	63.462	3	2	2	4	76.467	5	4	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
50.048	1	1	1	4	64.181	13	3	3	2	76.467	5	2	2	7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
51.190	1	1	1	5	64.597	12	1	5	2	76.612	12	2	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
ICSD #: 067316																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														

ตาราง ข XRD pattern มาตรฐานของ β -Zn₂P₂O₇

73-1648	Quality: C	β -Zn ₂ P ₂ O ₇																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
CAS Number		Zinc Phosphate																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Molecular Weight: 304.70		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ , (1997)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Volume[CD]: 238.26		Ref: Calvo, C., Can. J. Chem., 43, 1147 (1965)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Dx: 4.247 Dm:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Sys. Monoclinic Lattice: End-centered S.G.: C2/m (12) Cell Parameters: a 6.610 b 8.290 c 4.510 $\alpha\beta$ 105.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
I/Icor: 2.19																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Red: CuK α 1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Lambda: 1.54060																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Filter:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
d-sp:calculated																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
ICSD #: 024153																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>17.539</td><td>6</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>57.245</td><td>9</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>74.843</td><td>0</td><td>2</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>20.409</td><td>11</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>57.379</td><td>10</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td><td>75.393</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>21.420</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td><td>57.829</td><td>7</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>75.866</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>24.008</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>58.749</td><td>21</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>76.086</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>27.980</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>60.062</td><td>5</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>76.787</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>29.755</td><td>100 *</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td><td>60.062</td><td>5</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>77.210</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>29.755</td><td>100 *</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>60.555</td><td>7</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>79.007</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>30.022</td><td>54</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>61.838</td><td>3</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>79.219</td><td>3</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>35.376</td><td>21</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>61.838</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>79.502</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>35.507</td><td>25</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>62.161</td><td>6</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>79.532</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>37.178</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>62.397</td><td>8</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>79.725</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>39.209</td><td>6</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>62.397</td><td>8</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>79.963</td><td>1</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td></td></tr> <tr><td>39.209</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>63.028</td><td>10</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>80.131</td><td>3</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>41.503</td><td>5</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>63.219</td><td>11</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>80.864</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>41.589</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>63.466</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>81.187</td><td>1</td><td>2</td><td>6</td><td>1</td><td></td></tr> <tr><td>43.126</td><td>19</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>64.210</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>82.688</td><td>0</td><td>0</td><td>6</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>43.514</td><td>12</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>66.780</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>82.840</td><td>1</td><td>1</td><td>7</td><td>0</td><td></td></tr> <tr><td>43.638</td><td>11</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>67.320</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td><td>83.452</td><td>4</td><td>5</td><td>3</td><td>0</td><td></td></tr> <tr><td>43.696</td><td>11</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>67.768</td><td>9</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td><td>83.533</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>43.967</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>67.768</td><td>9</td><td>0</td><td>6</td><td>0</td><td>84.182</td><td>1</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td><td></td></tr> <tr><td>45.108</td><td>9</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>68.531</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>3</td><td>84.182</td><td>1</td><td>2</td><td>6</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>47.168</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>68.929</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>84.296</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>48.628</td><td>3</td><td>0</td><td>4</td><td>1</td><td>70.519</td><td>5</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td><td>84.812</td><td>1</td><td>5</td><td>3</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>49.160</td><td>17</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>71.418</td><td>10</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>85.146</td><td>2</td><td>1</td><td>7</td><td>1</td><td></td></tr> <tr><td>52.427</td><td>4</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>71.604</td><td>5</td><td>0</td><td>6</td><td>1</td><td>85.660</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td></td></tr> <tr><td>53.875</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>71.894</td><td>5</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>86.517</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td></td></tr> <tr><td>53.875</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>71.894</td><td>5</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>87.698</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td></td></tr> <tr><td>54.051</td><td>11</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>72.223</td><td>5</td><td>3</td><td>5</td><td>0</td><td>87.698</td><td>2</td><td>1</td><td>7</td><td>1</td><td></td></tr> <tr><td>54.437</td><td>8</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td><td>73.478</td><td>0</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td><td>88.262</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>55.898</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td><td>74.648</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>88.755</td><td>1</td><td>6</td><td>0</td><td>1</td><td></td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	17.539	6	1	1	0	57.245	9	2	0	2	74.843	0	2	6	0	20.409	11	0	0	1	57.379	10	1	5	0	75.393	1	1	5	0	21.420	0	0	2	0	57.829	7	4	0	0	75.866	4	2	2	6	1	24.008	1	1	1	1	58.749	21	1	3	2	76.086	2	2	4	0	3	27.980	1	2	0	0	60.062	5	1	5	1	76.787	0	0	1	2		29.755	100 *	0	2	1	60.062	5	2	4	1	77.210	0	0	3	3	3	29.755	100 *	1	1	1	60.555	7	4	2	1	79.007	1	3	3	5	2	30.022	54	2	0	1	61.838	3	0	4	2	79.219	3	4	4	2		35.376	21	1	3	0	61.838	3	2	2	2	79.502	2	1	3	3		35.507	25	2	2	0	62.161	6	3	3	2	79.532	2	2	0	3		37.178	0	2	2	1	62.397	8	4	2	0	79.725	1	2	4	3		39.209	6	1	3	1	62.397	8	4	0	2	79.963	1	3	5	1		39.209	6	2	0	1	63.028	10	1	5	1	80.131	3	4	2	3		41.503	5	0	0	2	63.219	11	3	3	1	80.864	1	0	4	3		41.589	5	1	1	2	63.466	4	2	4	2	81.187	1	2	6	1		43.126	19	1	3	1	64.210	3	0	0	3	82.688	0	0	6	2		43.514	12	3	1	1	66.780	0	4	2	2	82.840	1	1	7	0		43.638	11	0	4	0	67.320	3	2	2	3	83.452	4	5	3	0		43.696	11	2	0	2	67.768	9	4	0	1	83.533	4	2	2	3		43.967	5	3	1	0	67.768	9	0	6	0	84.182	1	4	4	1		45.108	9	2	2	1	68.531	1	0	2	3	84.182	1	2	6	2		47.168	4	0	2	2	68.929	1	3	1	3	84.296	1	4	0	2		48.628	3	0	4	1	70.519	5	1	5	2	84.812	1	5	3	2		49.160	17	2	2	2	71.418	10	1	3	3	85.146	2	1	7	1		52.427	4	1	3	2	71.604	5	0	6	1	85.660	3	5	1	1		53.875	4	2	4	1	71.894	5	3	5	1	86.517	1	2	0	4		53.875	4	3	1	1	71.894	5	4	2	1	87.698	2	1	1	4		54.051	11	3	3	1	72.223	5	3	5	0	87.698	2	1	7	1		54.437	8	3	3	0	73.478	0	4	4	1	88.262	1	4	2	2		55.898	0	4	0	1	74.648	0	2	4	2	88.755	1	6	0	1		
2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
17.539	6	1	1	0	57.245	9	2	0	2	74.843	0	2	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
20.409	11	0	0	1	57.379	10	1	5	0	75.393	1	1	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
21.420	0	0	2	0	57.829	7	4	0	0	75.866	4	2	2	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
24.008	1	1	1	1	58.749	21	1	3	2	76.086	2	2	4	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
27.980	1	2	0	0	60.062	5	1	5	1	76.787	0	0	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
29.755	100 *	0	2	1	60.062	5	2	4	1	77.210	0	0	3	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
29.755	100 *	1	1	1	60.555	7	4	2	1	79.007	1	3	3	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
30.022	54	2	0	1	61.838	3	0	4	2	79.219	3	4	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
35.376	21	1	3	0	61.838	3	2	2	2	79.502	2	1	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
35.507	25	2	2	0	62.161	6	3	3	2	79.532	2	2	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
37.178	0	2	2	1	62.397	8	4	2	0	79.725	1	2	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
39.209	6	1	3	1	62.397	8	4	0	2	79.963	1	3	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
39.209	6	2	0	1	63.028	10	1	5	1	80.131	3	4	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
41.503	5	0	0	2	63.219	11	3	3	1	80.864	1	0	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
41.589	5	1	1	2	63.466	4	2	4	2	81.187	1	2	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
43.126	19	1	3	1	64.210	3	0	0	3	82.688	0	0	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
43.514	12	3	1	1	66.780	0	4	2	2	82.840	1	1	7	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
43.638	11	0	4	0	67.320	3	2	2	3	83.452	4	5	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
43.696	11	2	0	2	67.768	9	4	0	1	83.533	4	2	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
43.967	5	3	1	0	67.768	9	0	6	0	84.182	1	4	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
45.108	9	2	2	1	68.531	1	0	2	3	84.182	1	2	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
47.168	4	0	2	2	68.929	1	3	1	3	84.296	1	4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
48.628	3	0	4	1	70.519	5	1	5	2	84.812	1	5	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
49.160	17	2	2	2	71.418	10	1	3	3	85.146	2	1	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
52.427	4	1	3	2	71.604	5	0	6	1	85.660	3	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
53.875	4	2	4	1	71.894	5	3	5	1	86.517	1	2	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
53.875	4	3	1	1	71.894	5	4	2	1	87.698	2	1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
54.051	11	3	3	1	72.223	5	3	5	0	87.698	2	1	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
54.437	8	3	3	0	73.478	0	4	4	1	88.262	1	4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
55.898	0	4	0	1	74.648	0	2	4	2	88.755	1	6	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

ตาราง X XRD pattern มาตรฐานของ $ZnCuP_2O_7$

82-0973	Quality: C	Zn Cu (P2 O7)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
CAS Number		Zinc Copper Phosphate																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Molecular Weight: 302.87		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ , (1997)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Volume[CD]: 238.86		Ref: El Maadi,A et al.,J.Alloys Comps.,205, 243 (1994)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Dx: 4.211 Dm:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Sys. Monoclinic Lattice: End-centered S.G.: C2/m (12) Cell Parameters: a 6.741 b 8.190 c 4.542 $\alpha\beta 107.72$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
I/Icor: 2.11																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Red: CuK α 1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Lambda: 1.54060																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Filter:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
d-sp:calculated																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
ICSD #: 075025																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>17.536</td><td>7</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>20.511</td><td>12</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>23.633</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>27.764</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>29.134</td><td>100*</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>30.022</td><td>98</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>30.217</td><td>55</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>35.501</td><td>30</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>35.709</td><td>28</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>36.610</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>39.232</td><td>4</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>39.694</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>41.241</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>41.720</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>42.449</td><td>16</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>42.668</td><td>16</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>43.732</td><td>36</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>43.732</td><td>36</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>44.199</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>45.677</td><td>12</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>47.496</td><td>5</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>48.354</td><td>30</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>49.192</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>49.615</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>51.267</td><td>0</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>52.381</td><td>10</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>53.392</td><td>20</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>53.814</td><td>5</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>54.428</td><td>16</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>54.428</td><td>16</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>54.542</td><td>9</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>57.351</td><td>9</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>58.068</td><td>11</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-v	h	k	l	17.536	7	1	1	0	20.511	12	0	0	1	23.633	4	1	1	1	27.764	2	2	0	0	29.134	100*	2	0	1	30.022	98	0	2	1	30.217	55	1	1	1	35.501	30	2	2	0	35.709	28	1	3	0	36.610	1	2	2	1	39.232	4	1	3	1	39.694	4	2	0	1	41.241	4	1	1	2	41.720	6	0	0	2	42.449	16	3	1	1	42.668	16	2	0	2	43.732	36	3	1	0	43.732	36	1	3	1	44.199	2	0	4	0	45.677	12	2	2	1	47.496	5	0	2	2	48.354	30	2	2	2	49.192	4	0	4	1	49.615	1	1	1	2	51.267	0	3	1	2	52.381	10	1	3	2	53.392	20	3	3	1	53.814	5	2	4	1	54.428	16	3	1	1	54.428	16	3	3	0	54.542	9	4	0	1	57.351	9	4	0	0	58.068	11	1	5	0	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>58.179</td><td>16</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>59.381</td><td>12</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>59.576</td><td>34</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>60.401</td><td>11</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>60.559</td><td>13</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>61.043</td><td>6</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>61.946</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>62.049</td><td>6</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>62.398</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>62.552</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>62.839</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>63.114</td><td>6</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>63.876</td><td>17</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>63.876</td><td>17</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>64.569</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>64.966</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>66.451</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>67.250</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>68.156</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>68.711</td><td>9</td><td>0</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>70.769</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>70.893</td><td>8</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>71.372</td><td>18</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>71.744</td><td>8</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>71.744</td><td>8</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>72.246</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>72.464</td><td>6</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>72.623</td><td>9</td><td>0</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>72.623</td><td>9</td><td>3</td><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>73.684</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>74.383</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>74.766</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>75.143</td><td>0</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-v	h	k	l	58.179	16	2	0	2	59.381	12	4	2	1	59.576	34	1	3	2	60.401	11	4	0	2	60.559	13	1	5	1	61.043	6	3	3	2	61.946	4	2	0	3	62.049	6	4	2	0	62.398	1	0	4	2	62.552	1	1	1	3	62.839	3	2	2	2	63.114	6	2	4	2	63.876	17	3	3	1	63.876	17	1	5	1	64.569	3	0	0	3	64.966	0	4	2	2	66.451	3	2	2	3	67.250	1	3	1	3	68.156	6	4	0	1	68.711	9	0	6	0	70.769	3	5	1	1	70.893	8	1	5	2	71.372	18	1	3	3	71.744	8	3	1	2	71.744	8	3	5	1	72.246	5	1	1	3	72.464	6	4	2	1	72.623	9	0	6	1	72.623	9	3	5	0	73.684	1	4	0	3	74.383	1	5	1	2	74.766	2	5	1	0	75.143	0	4	4	0	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>75.808</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>75.808</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>76.317</td><td>11</td><td>2</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>77.096</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>77.868</td><td>11</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>77.868</td><td>11</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>78.399</td><td>4</td><td>3</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>79.173</td><td>1</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>79.173</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>80.089</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>80.596</td><td>0</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>80.893</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>80.893</td><td>2</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>81.585</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>82.383</td><td>1</td><td>2</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>82.665</td><td>6</td><td>5</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>83.037</td><td>6</td><td>5</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>83.714</td><td>1</td><td>0</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>84.013</td><td>1</td><td>1</td><td>7</td><td>0</td></tr> <tr><td>84.354</td><td>1</td><td>2</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>84.980</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>85.284</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>85.496</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>85.496</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>86.023</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>86.164</td><td>3</td><td>1</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>86.763</td><td>2</td><td>6</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>87.526</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>88.722</td><td>1</td><td>6</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>89.593</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>89.593</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-v	h	k	l	75.808	1	3	3	3	75.808	1	2	4	2	76.317	11	2	6	1	77.096	1	1	5	2	77.868	11	4	4	2	77.868	11	4	2	3	78.399	4	3	5	2	79.173	1	5	3	1	79.173	1	2	4	3	80.089	0	3	3	2	80.596	0	1	3	3	80.893	2	2	0	3	80.893	2	3	5	1	81.585	0	0	4	3	82.383	1	2	6	1	82.665	6	5	3	2	83.037	6	5	3	0	83.714	1	0	6	2	84.013	1	1	7	0	84.354	1	2	6	2	84.980	4	2	2	3	85.284	3	5	1	3	85.496	2	2	0	4	85.496	2	4	0	2	86.023	4	5	1	1	86.164	3	1	7	1	86.763	2	6	0	1	87.526	3	1	1	4	88.722	1	6	0	2	89.593	2	4	2	2	89.593	2	2	2	4
2 θ	Int-v	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
17.536	7	1	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
20.511	12	0	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
23.633	4	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
27.764	2	2	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
29.134	100*	2	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
30.022	98	0	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
30.217	55	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
35.501	30	2	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
35.709	28	1	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
36.610	1	2	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
39.232	4	1	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
39.694	4	2	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
41.241	4	1	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
41.720	6	0	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
42.449	16	3	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
42.668	16	2	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
43.732	36	3	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
43.732	36	1	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
44.199	2	0	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
45.677	12	2	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
47.496	5	0	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
48.354	30	2	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
49.192	4	0	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
49.615	1	1	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
51.267	0	3	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
52.381	10	1	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
53.392	20	3	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
53.814	5	2	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
54.428	16	3	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
54.428	16	3	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
54.542	9	4	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
57.351	9	4	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
58.068	11	1	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
2 θ	Int-v	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
58.179	16	2	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
59.381	12	4	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
59.576	34	1	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
60.401	11	4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
60.559	13	1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
61.043	6	3	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
61.946	4	2	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
62.049	6	4	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
62.398	1	0	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
62.552	1	1	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
62.839	3	2	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
63.114	6	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
63.876	17	3	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
63.876	17	1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
64.569	3	0	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
64.966	0	4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
66.451	3	2	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
67.250	1	3	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
68.156	6	4	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
68.711	9	0	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
70.769	3	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
70.893	8	1	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
71.372	18	1	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
71.744	8	3	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
71.744	8	3	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
72.246	5	1	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
72.464	6	4	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
72.623	9	0	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
72.623	9	3	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
73.684	1	4	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
74.383	1	5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
74.766	2	5	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
75.143	0	4	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
2 θ	Int-v	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
75.808	1	3	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
75.808	1	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
76.317	11	2	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
77.096	1	1	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
77.868	11	4	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
77.868	11	4	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
78.399	4	3	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
79.173	1	5	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
79.173	1	2	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
80.089	0	3	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
80.596	0	1	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
80.893	2	2	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
80.893	2	3	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
81.585	0	0	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
82.383	1	2	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
82.665	6	5	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
83.037	6	5	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
83.714	1	0	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
84.013	1	1	7	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
84.354	1	2	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
84.980	4	2	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
85.284	3	5	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
85.496	2	2	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
85.496	2	4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
86.023	4	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
86.164	3	1	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
86.763	2	6	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
87.526	3	1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
88.722	1	6	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
89.593	2	4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
89.593	2	2	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			