

การเตรียมโลหะออกไซด์ (Cu, Zn, Al) และเฟอร์ไรต์ชนิด Ferrite ที่เจือโลหะ Zn  
PREPARATION METAL OXIDE (Cu, Zn, Al) AND FERRITERITE ZND,CNH DOPED Fe

นางสาวกมลชนก เจริญชัยนระ  
นางสาวโกลิษา รัตนศักดิ์ปรุภากร  
นายอนุชิต ตรี ศักดิ์เจริญพันธ์

โครงการพิเศษเป็นความร่วมมือของภาควิชาวิทยาศาสตร์วัสดุวิศวกรรม  
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2556

การเตรียมโลหะออกไซด์ (Cu, Zn, Al) และ ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite ที่เจือโลหะ Zr

PREPARATION METAL OXIDE (Cu, Zn, Al) AND FERRIERITE ZEOLITE DOPED Zr

นางสาวกมลชนก เจริญชัยชนะ

นางสาวโชติมา รัตนศักดิ์ปรากร

นายสุรสิทธิ์ ศักดิ์เจริญพันธ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

**PREPARATION METAL OXIDE (Cu, Zn, Al) AND FERRIERITE ZEOLITE DOPED Zr**

**Ms. KAMONCHANOK      JAROENCHAICHANA**

**Ms. CHOTIMA              RATANASAKPRAKAN**

**Mr.SURASIT                SAKCHAROENPAN**

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

**FACULTY OF SCIENCE**

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

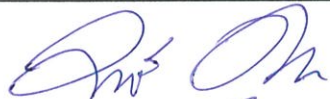
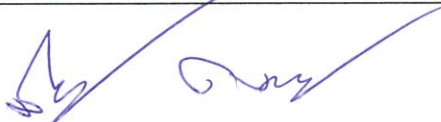
**ACADEMIC 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al) และซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite ที่เจือโลหะ Zr  
Preparation Metal Oxide (Cu, Zn, Al) and Ferrierite zeolite doped Zr

ชื่อนักศึกษา นางสาว กมลชนก เจริญชัยชนะ 53050155  
นางสาว โชติมา รัตนศักดิ์ปรากฏ 53050209  
นาย สุรสิทธิ์ ศักดิ์เจริญพันธ์ 53050387

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

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

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

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมโลหะออกไซด์(Cu,Zn,Al) และซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite ที่เจือโลหะ Zr
นักศึกษา	นางสาวกมลชนก เจริญชัยชนะ นางสาวโชติมา รัตนศักดิ์ปรางการ นายสุรสิทธิ์ สักดิ์เจริญพันธ์
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2556
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.สามารถ กงทวีเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

### บทคัดย่อ

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ Cu,Zn,Al ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Cocoprecipitation) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ เพื่อทำให้เกิดกระบวนการเกิดเมทานอล และใช้ซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ที่ทำการเจือด้วย Zr 0%,2%,4% และ 6% ด้วยวิธี ICP (Incipient Wetness Impregnation) โดยใช้กลิ่นอัลตราซาวด์ในการผสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดเพื่อเร่งกระบวนการdehydration ของเมทานอลเพื่อให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ/เอกซัลกซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF,XRD และ BET พบว่าที่ตำแหน่ง 2 $\theta$ 34.43 และ 36.253 ของ ZnO (hexagonal) 35.505,38.736 และ 38.933 ของ CuO (Monoclinic) และ Ferrierite ที่เจือ Zr 0%,2%,4% และ 6% มีพื้นที่ผิว 568.8,564.2,513.4 และ 444.8 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ และปริมาตรรูพรุน 0.1057,0.1075,0.1069 และ 0.0725 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ

คำสำคัญ : ไดเมทิลอีเทอร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์, ตัวเร่งปฏิกิริยากรด, Cu Zn Al, Ferrierite

**Special project Title** Preparation Metal Oxide (Cu, Zn, Al) and Ferrierite zeolite doped Zr  
**Name** Ms.Kamonchanok Jaroenchaichana  
Ms.Chotima Ratanasakprakan  
Mr.Suraist Sakroenpan  
**Degree** Bachelor of Science  
**Major Program** Industrial Chemistry  
**Acedemic Year** 2013  
**Advisor** Dr. Samart Kongtaweelert  
**Co-Advisor** Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam

### ABSTRACT

Develop catalyst for synthesis Dimethylether from Syngas use by Cu,Zn,Al in ratio 6:3:1 prepared with co-precipetation method these are oxide catalyst for methanol synthesis and Ferrierite Zeolite Doped Zr 0%, 2%, 4% and 6% prepared with ICP (Incipient wetness impragnation) mix by Ultrasound these are acid catalyst for methanol dehydration get to Dimethylether. The catalysts were characterized by XRF, XRD and BET at  $2\theta$  34.43 and 36.253 are ZnO  $2\theta$  35.505, 38.736 and 38.933 are CuO and Ferrierite Zr Doped 0%, 2%, 4% and 6% had respectively surface areas are 568.8, 564.2, 513.4 and 444.8 m<sup>2</sup>/g and pore volumes are 0.1057, 0.1075,0.1069 and 0.0725 cm<sup>3</sup>/g

Keyword: Dimethyl Ether, Oxide Catalyst, Acid Catalyst, Cu Zn Al, Ferrierite

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ดร.สามารถ กงทวีเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ที่ให้คำปรึกษา และคำแนะนำ ตลอดจนดูแลการทำงานวิจัยจนโครงการพิเศษสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. มนตรี ทองคำ ที่ได้กรุณามาช่วยดูแลขั้นตอนการทำการทดลองวิจัยของโครงการพิเศษ และให้คำแนะนำในการแก้ไขจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. สมศักดิ์ วรรณมงคลชัย ที่กรุณาอ่านและให้คำแนะนำในการแก้ไขจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ อาจารย์สาขาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ให้คำปรึกษาในด้านต่างๆ

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษาและบริการการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ในงานวิจัยของโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์ประจำอาคารปฏิบัติการหลังใหม่ ที่คอยอำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ พี่ๆ นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาเคมี ที่คอยให้คำแนะนำวิธีการใช้เครื่องมือต่างๆ วิธีการทดลอง วิธีการคำนวณกราฟแผนภูมิต่างๆ และคอยให้กำลังใจเสมอมา

ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ ที่คอยให้กำลังใจ ร่วมทุกข์ร่วมสุข รวมทั้งให้คำแนะนำดีๆ ในการใช้โปรแกรมต่างๆในการทำโครงการพิเศษ

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ตลอดจนญาติพี่น้องที่เลี้ยงดูข้าพเจ้ามาเป็นอย่างดีและคอยสนับสนุนในด้านต่างๆ

นางสาว กมลชนก เจริญชัยชนะ

นางสาว โชติมา รัตนศักดิ์ปราการ

นาย สุรสิทธิ์ ศักดิ์เจริญพันธ์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VIII
สารบัญรูป	IX
บทที่	หน้า
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษา	3
1.4 วิธีการดำเนินงาน	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับของโครงการวิจัย	4
2. ทฤษฎีและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์	5
2.1.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของ DME	6
2.1.2 กระบวนการผลิต DME	6
2.1.3 การใช้งาน DME เป็นเชื้อเพลิง	7
2.1.3.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน	7
2.1.3.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง	8
2.1.4 การเผาไหม้ของ DME	8
2.2 เมทานอล	9
2.2.1 สมบัติทางกายภาพ	9
2.2.2 สมบัติทางเคมี	10
2.2.2.1 Combustion of Methanol	10
2.2.2.2 Oxidation of Methanol	10
2.2.2.3 Catalytic Oxidation of Methanol	11
2.2.2.4 Dehydrogenation of Methanol	11

	หน้า
2.2.2.5 Dehydration of Methanol	11
2.2.2.6 Esterification of Methanol	12
2.2.2.7 Substitution of Methanol with Sodium	12
2.2.2.8 Substitution of Methanol with Phosphorus Pentachloride	12
2.2.2.9 Substitution of Methanol with Hydrogen Chloride	12
2.3 การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์	13
2.3.1 การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์	13
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.4.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	17
2.4.1.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	17
2.4.1.2 สารรองรับ	18
2.4.1.2.1 โลหะ	18
2.4.1.2.2 โลหะออกไซด์	18
2.4.1.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด	19
2.4.1.2.4 โลหะและกรด	19
2.4.1.3 ตัวรองรับหรือตัวพา	19
2.4.1.4 ขั้นตอนของปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	20
2.4.1.5 การดูดซับ	20
2.4.1.5.1 การดูดซับทางกายภาพ หรือฟิสิกซอพชั่น	21
2.4.1.5.2 การดูดซับทางเคมี หรือเคมีซอพชั่น	21
2.4.1.6 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี	22
2.4.2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	22
2.5 ซีโอไลต์	24
2.5.1 องค์ประกอบโครงสร้างรูพรุน และ ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์	24
2.5.1.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์	24
2.5.1.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์	25

	หน้า
2.5.1.3 ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์	26
2.5.2 สมบัติของซีโอไลต์	27
2.5.3 ซีโอไลต์กับปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม	27
2.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์	27
2.6.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	27
2.6.2 X-ray fluorescence spectrometer (XRF)	28
2.6.3 X-ray Diffractometer (XRD)	30
2.6.4 Surface Area and Porosity analyzer (BET)	30
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
<b>3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง</b>	<b>35</b>
3.1 อุปกรณ์การทดลอง	35
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้	36
3.3 วิธีการทดลอง	36
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม	36
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด	37
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	38
3.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	38
3.4.2 X-ray fluorescence spectrometer (XRF)	38
3.4.3 X-ray Diffractometer (XRD)	38
3.4.4 Surface Area and Porosity analyzer (BET)	38
<b>4. การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	<b>39</b>
4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์	39
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิการเผา Calcination	39
4.1.2 การตรวจวิเคราะห์ผลรังสีเอ็กซ์ ฟลูออเรสเซนซ์	40
4.1.3 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์	41
4.1.4 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน	43
4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ที่ทำการเจือ Zr	43
4.2.1 การตรวจวิเคราะห์ผลรังสีเอ็กซ์ ฟลูออเรสเซนซ์	43
4.2.2 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์	44

	หน้า
4.2.3 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน	45
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	47
5.1 ข้อเสนอสรุปผลการทดลอง	47
5.2 ข้อเสนอแนะ	48
เอกสารอ้างอิง	49
ภาคผนวก	52
ภาคผนวก ก	53
ภาคผนวก ข	57

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของ DME และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	6
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล	10
ตารางที่ 2.3 สมการการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ DME	14
ตารางที่ 2.4 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน	25
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณ สารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด	37
ตารางที่ 3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องทำการตรวจเอกลักษณ์	38
ตารางที่ 4.1 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์	41
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์	43
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยากรด	44
ตารางที่ 4.4 แสดง $2\theta$ ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Ferrierite ที่เจือ Zr	45
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรด	46

## สารบัญญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของ DME	5
รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม หรือกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล	7
รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม หรือกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล	7
รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแวนลอยที่ใช้ในการสังเคราะห์ DME	15
รูปที่ 2.5 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	16
รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง	20
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ $TO_4$ ( $SiO_4$ และ $AlO_4^-$ ) และ T-O-T	25
รูปที่ 2.8 แสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง	28
รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง	29
รูปที่ 2.10 แสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง	29
รูปที่ 2.11 ภาพแสดงส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF	29
รูปที่ 2.12 เครื่อง XRF	30
รูปที่ 2.13 หลักการทำงานของ X-ray ในการหาค่า d spacing	30
รูปที่ 2.14 เครื่อง X-ray Diffractometer	30
รูปที่ 2.15 เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer	31
รูปที่ 3.1 เครื่องวัดค่า pH	35
รูปที่ 3.2 เครื่องโซนิเคเตอร์	35
รูปที่ 3.3 การจัดเตรียมอุปกรณ์ ของวิธีการตกตะกอนร่วม	37
รูปที่ 3.4 การระเหย ตัวเร่งปฏิกิริยากรด	38
รูปที่ 4.1 ผลการตรวจหาอนุกรมการเผา	40
รูปที่ 4.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu,Zn,Al (CZA)	43
รูปที่ 4.3 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite ที่เจือ Zr	45

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันพลังงานเชื้อเพลิงที่มีอยู่เริ่มหมดไปจึงต้องการพลังงานทดแทน พลังงานทางเลือก ไคเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Eter: DME) ก็เป็นทางเลือกหนึ่งในการนำมาพัฒนาและปรับปรุงเป็น พลังงานทางเลือกหรือพลังงานทดแทนที่จะนำมาใช้ในอนาคต DMEสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนที่ น้ำมันดีเซลหรือแก๊สหุงต้มได้ มีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ เนื่องจาก DME มีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55-60 การเผาไหม้ของ DME จึงดีกว่าดีเซลDME ทำให้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้และเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดสูงมาก เมื่อเกิดกระบวนการเผาไหม้จะไม่เกิดเขม่า (soot) หรือฝุ่นละออง (Particulate Matters หรือ PM) และไม่มีควันดำ (black smoke) รวมถึงจะปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์(SO<sub>2</sub>)และไนโตรเจนไดออกไซด์(NO<sub>2</sub>)ในปริมาณที่ต่ำมากเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงปัจจุบัน [1]

ในการสังเคราะห์ DME นั้นสามารถทำได้2วิธีคือสังเคราะห์แบบสองขั้นตอนและสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว การสังเคราะห์แบบ2ขั้นตอน ทำโดยสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบไปด้วยแก๊ส ไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ประกอบด้วยทองแดงและสังกะสี ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นทำการดึงน้ำออกจากเมทานอลเรียกว่ากระบวนการ Dehydration โดยปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือ



และการสังเคราะห์DMEจากแก๊สสังเคราะห์(CO, H<sub>2</sub>) สามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังนี้



การสังเคราะห์ DME แบบ 2 ขั้นตอนนั้นมีความยุ่งยากใช้เวลานานและต้นทุนการผลิตสูงประกอบกับ สารละลายเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกายและระบบประสาทตาจึง ได้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิต DME อย่างต่อเนื่องเพื่อลดเวลาและต้นทุนการผลิตให้น้อยลง และ การสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวเป็นเทคโนโลยี ใหม่ไม่จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลจึงสามารถลดต้นทุนและเวลาการผลิตลงได้มาก กระบวนการสังเคราะห์

DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของ ถ่านหินหรือชีวมวลหรือแก๊สที่ได้ จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของแก๊สธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาใน เครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอลและดึงน้ำออกจากเมทานอลใน ขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊ส  $\text{CO}_2$  ซึ่งเหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิ่งใหม่และแยกน้ำออกใน ขั้นตอนสุดท้าย จากการศึกษางานวิจัย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง สังกะสี และ อลูมิเนียม มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์สูง ค่าการเลือกเกิด DME สูง เทคโนโลยีนี้ได้ผ่านการ ทดสอบในโรงงานต้นแบบขนาดกำลังผลิต 50 ตันต่อวัน ในประเทศญี่ปุ่น และอยู่ระหว่างการสร้าง โรงงานผลิตที่มีกำลังผลิตสูงถึง 100000 ตันต่อปี ที่จังหวัดนิงาตะ เป็นที่สำเร็จแล้ว และหลายประเทศ ทั่วโลกกำลังสร้างโรงงานที่ใช้เทคโนโลยีนี้ผลิตDMEจึงที่การศึกษา วิจัย และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด นี้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลักๆที่จะเปลี่ยนจากแก๊สสังเคราะห์เพื่อให้เกิดเป็นเมทานอลคือ Cu-Zn-Al ออกไซด์ ซึ่ง Cu จะเป็นตัวหลักที่จะควบคุมการเกิดปฏิกิริยาขนาดอนุภาคของ Cu รวมถึงการกระจายตัวของ อนุภาคในวิธีการเตรียมอัตราส่วนของ Cu/Zn ชนิดของสารที่ทำให้ตกตะกอนและอุณหภูมิในการเผา Calcination ที่จะมีผลต่อการควบคุมของขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค ซึ่งมีหลายวิธีที่ สามารถทำให้ได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเช่น การตกตะกอนการสังคาปของไนเตรต โซล-เจล และ เทคนิคโซโนเคมีคัล ซึ่งเทคนิคโซโนเคมีคัล สามารถผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมี การกระจายตัวของอนุภาคนาโนที่ปราศจากสิ่งที่ไม่ต้องการ และซีโอไลต์จะช่วยเร่งปฏิกิริยา Dehydration(การดึงน้ำออก)ของเมทานอล เพื่อให้เกิดเป็น DME ซึ่งซีโอไลต์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ความเป็นกรด ซึ่งมีโครงสร้างที่พิเศษแบบ Core Shell ซึ่งในการเตรียมซีโอไลต์อนุภาคของAl จะย้าย เข้ามาอยู่ในส่วน Core ของซีโอไลต์จากตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al บน ซี โอไลต์เป็นวิธีการเตรียมที่ดีซึ่งเป็นการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาสองตัวเพื่อเร่งปฏิกิริยาระหว่าง Methanol synthesis กับ Methanol dehydration เพื่อต้องการทราบถึงสมบัติทางกายภาพที่สามารถบ่ง บอถึงประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ DME [2]

ในโครงการพิเศษนี้จะทำการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาให้ เกิด DME โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมลโดยควบคุมอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และมี pH 7 และทำการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (acidic catalyst) ที่เป็น ซีโอไลต์ชนิด Ferrierite เจือ Zr ในปริมาณ 0,2,4,6 %wt. ด้วยวิธี Incipient Wetness Impregnation(ICP) โดยใช้คลื่นอัลตราซาวด์ช่วยในการผสม และนำไปเผาCalcinationโดย ควบคุมอุณหภูมิและทำการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการอธิบายและ เปรียบเทียบถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (Cu,Zn,Al) ในกระบวนการผลิตDME

1.2.2 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite โดยการเจือ Zr

1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al)และตัวเร่งปฏิกิริยากรด

## 1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 ศึกษากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ คอปเปอร์ ซิงค์ อะลูมิเนียม ออกไซด์ (Cu,Zn,Al) โดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยตัวแปรที่ต้องทำการศึกษามีดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้คือคอปเปอร์ไนเตรต( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) ,ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และอะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- สารช่วยตกตะกอนคือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- อัตราส่วนโดยโมลของ Cu:Zn:Alคือ 6:3:1
- ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอน คืออุณหภูมิในการทำตกตะกอน 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7
- อุณหภูมิในการเผา คือ 350 องศาเซลเซียส

1.3.2 ศึกษาการดัดแปร Ferrieriteด้วย Zr ( Zr -Ferrierite)โดยวิธีการ Incipient Wetness Impregnation (ICP) โดยตัวแปรที่ต้องการศึกษามีดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้คือ ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite และ Zr ในกรดไฮโดรคลอริก ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )
- อัตราส่วนโดยน้ำหนักในการเจือ Zr คือ 0%, 2%, 4% และ 6%
- สภาวะที่ใช้ในการผสม คือ อุณหภูมิห้องในขณะที่ผสม และผสมด้วยคลื่นอัลตราซาวด์
- อุณหภูมิในการเผา คือ 400 องศาเซลเซียส

1.3.3 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์ได้ดังนี้

- XRD เพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ตรวจสอบลักษณะพื้นผิว เพื่อดูการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์บนซีโอไลต์

- XRF เพื่อตรวจสอบสัดส่วนขององค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
- BET ตรวจสอบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.4 วิธีการดำเนินงาน

1.4.1 ศึกษาและค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ สำหรับใช้ในกระบวนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ ทั้งในประเทศและต่างประเทศ

1.4.2 วางแผนการทดลอง จัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์ วัสดุดิบและสารเคมี

1.4.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามอัตราส่วนที่กำหนดไว้

1.4.4 ตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ

1.4.5 วิเคราะห์ข้อมูล สรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง

1.4.6 สรุปผลการทดลองเขียนเป็นรายงาน

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับของโครงการวิจัย

1.5.1 รู้และเข้าใจกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al)

1.5.2 รู้และเข้าใจกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite โดยการเจือ Zr

1.5.3 สามารถเลือกอัตราส่วนของการเจือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite เจือ Zr

1.5.4 รู้และเข้าใจลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) และตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ ชนิดFerrierite เจือ Zr

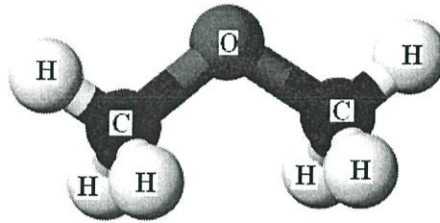
1.5.5 สามารถนำมาวิจัยและพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้สังเคราะห์แก๊ส DME

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไดมethylอีเทอร์ [3],[4],[5]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) มีชื่อย่อเป็น DMEหรือชื่ออื่นๆ เช่น methoxymethane, oxybismethane, methyl ether หรือ wood ether เป็นก๊าซกลุ่มอีเทอร์ไร้สีและมีกลิ่นอ่อนๆ สามารถละลายน้ำได้ มีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  หรือเขียนเป็น  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  มีการเรียงตัวในโมเลกุลดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของDME[3]

ซึ่งทรงกลมตรงกลางแทนอะตอมออกซิเจน สีเทาเข้มด้านข้างสองลูกแทนอะตอมคาร์บอนและสีขาวแทนอะตอมของไฮโดรเจน ถือได้ว่า DME เป็นสารประกอบอีเทอร์โมเลกุลเล็กที่สุด DME ปรากฏอยู่ในอุตสาหกรรมกลุ่มการทำสเปรย์แบบแอโรซอล ซึ่งถูกนำมาแทนที่การใช้สารกลุ่มซีเอฟซี (CFC; Chlorofluorocarbons) เนื่องจากคลอโรฟลูโอโรคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายชั้นโอโซนในบรรยากาศ ใช้เป็นสารทำความเย็นแทนการใช้สารฟรอน เมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก่สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป และไม่มีส่วนประกอบของกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีการนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเครื่องกังหันแก๊ส นอกจากนี้DMEยังสามารถสลายตัวไปได้อีกในบรรยากาศ มีจุดเดือดที่-25 องศาเซลเซียส และมีความดันไอ 6 บาร์ สามารถถูกติดไฟได้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว โดยไม่ต้องสร้างโครงสร้างพื้นฐานขึ้นมาใหม่ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือ โพรเพน และ บิวเทน จึงสามารถใช้โครงสร้างพื้นฐานของแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เช่น บรรจุก๊าซถึงแก๊ส แก๊สกระป๋อง นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติบางอย่างที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลอีกด้วย โดยไดเมทิลอีเทอร์

มีค่าซีเทนเท่ากับ 55 - 60 และน้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนเท่ากับ 45 - 55 ในขณะที่เมทานอลมีค่าซีเทนเท่ากับ 5

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของDMEและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ[3]

	ดีเอ็มอี	มีเทน	โพรเพน (แก๊สหุงต้ม)	น้ำมันดีเซล	เมทานอล
โครงสร้างทางเคมี	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_3\text{H}_8$	C10-C20	$\text{CH}_3\text{OH}$
ค่าซีเทน	55-60	0	5	40-55	5
ค่าพลังงานความร้อน (kcal/kg)	6,900	12,000	11,100	10,000	4,800
ความถ่วงจำเพาะ (20°C)	0.67	0.42	0.49	0.832 (10°C)	0.79
จุดเดือด (°C)	-25	-161	-42	180-370	65
ความดันไอ (atm, 25°C)	6.1	26	9.3	-	-

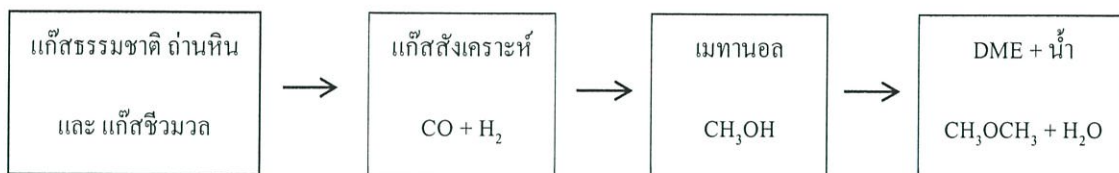
### 2.1.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของ DME [5]

สมบัติทางกายภาพของ DME มีความใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเหลว เช่น โพรเพน (Propane) และบิวเทน (Butane) มีค่าซีเทนอยู่ในช่วง 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลเล็กน้อย การเผาไหม้ของ DME จึงดีกว่าดีเซล DME จะอยู่ในสถานะก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ในการนำ DME ไปใช้งานสามารถทำให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ -25 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ หรือเมื่อถูกอัดที่ความดันประมาณ 6 เท่าของความดันบรรยากาศ (6 bar) ที่อุณหภูมิห้อง

### 2.1.2 กระบวนการผลิต DME [6]

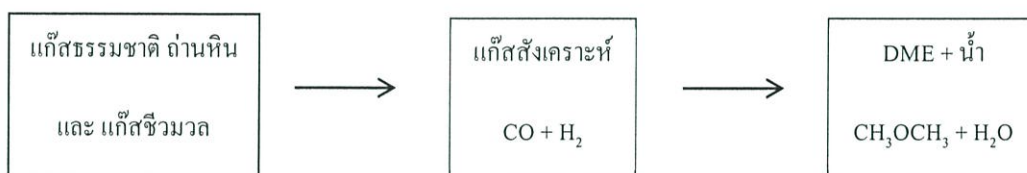
ในการผลิต DME วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต DME ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1) การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการ แก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็น DME และน้ำ



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration) [6]

2) กระบวนการผลิตDMEแบบทางตรง การผลิตDMEวิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุน การผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นDME ได้โดยตรง



รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration) [6]

### 2.1.3 การใช้งาน DME เป็นเชื้อเพลิง [5]

การใช้งาน DME เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

#### 2.1.3.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน

ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า DME มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซ LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับก๊าซ LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของ DME ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บรักษาคือ ประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

### 2.1.3.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำDMEมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

1) เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากDMEมีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำDMEมาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของDMEสูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

2) เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซ LPG ผสมกับDMEเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของDMEคือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ข้อจำกัดในการใช้DMEเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่DMEมีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมDMEในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์พังได้

3) เครื่องยนต์ที่ใช้DMEเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้DMEเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่อีซูซุ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

### 2.1.4 การเผาไหม้ของ DME [5]

ในกระบวนการเผาไหม้ ออกซิเจนในอากาศจะเป็นตัวทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิง ส่วนประกอบอื่นๆ ในอากาศ เช่น อาร์กอน คาร์บอนไดออกไซด์ และ ไนโตรเจนจะไม่เข้าร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ดังนั้น เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณปฏิกิริยาการเผาไหม้ของ DME กับอากาศ จึงจะนิยามไนโตรเจนบรรยากาศ (atmospheric nitrogen) หรือไนโตรเจนที่ปรากฏ (apparent nitrogen) ขึ้น ซึ่งจะประกอบด้วยไนโตรเจนและแก๊สอื่นๆ ในอากาศที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยาเผาไหม้ ดังนั้นในการคำนวณจะพบว่าในปริมาณอากาศประกอบด้วยแก๊ส 2 ส่วนคือ ส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยาคือ ออกซิเจน และส่วนที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยาคือ ไนโตรเจนบรรยากาศ โดยอัตราส่วนของแก๊สชนิดต่างๆ ที่ผสมในอากาศแห่งนี้ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าของดีเซล (มีค่าประมาณ 0.0690-0.0697) และแก๊สโซลีน (มีค่าประมาณ 0.0685) จะเห็นได้ว่าต้องใช้ส่วนผสมมากกว่าสำหรับการผสมที่ส่วนผสมพอดี (Stoichiometric Mixture) หรือกล่าวอีกทางหนึ่งได้ว่า ในปริมาณเชื้อเพลิงเดียวกัน DME สามารถเผาไหม้ได้ดีในที่ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่า นี่เป็นเหตุผลแรกที่สนับสนุนว่าทำไม DME จึงเป็นเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับค่าส่วนผสมที่จะทำให้ DME ติดไฟได้อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.0555 (ส่วนผสมบาง) ไปจนถึง 0.294 (ส่วนผสมหนา)

จากการศึกษาต่อไป พบว่านอกจากจะสามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์โดยให้ค่าปริมาณเขม่า คาร์บอนและคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่ำมากแล้ว การปล่อยมลพิษอื่นๆ ก็น้อยตามไปด้วย เช่น การปล่อย

แก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) อยู่ในปริมาณที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ดีเซล เนื่องจากอุณหภูมิสุดท้ายของการเผาไหม้มีค่าต่ำกว่า และนอกจากนี้ เนื่องจาก DME ไม่มีการเจือปนของธาตุกำมะถัน (sulfur) ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงไม่มีแก๊สกลุ่มซัลเฟอร์ออกไซด์ถูกปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการเผาไหม้ แก๊สมลพิษที่กล่าวถึงทั้งสองกลุ่มนี้เป็นแก๊สที่เมื่อรวมตัวกับไอน้ำในอากาศแล้วจะได้เป็นไอกรด ซึ่งเป็นต้นเหตุของการเกิดฝนกรดได้ หรือไอของแก๊สมลพิษทั้งสองกลุ่มนี้จะมีผลโดยตรงต่อเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต โดยเฉพาะเนื้อเยื่ออ่อนบริเวณโพรงจมูกและดวงตา การลดปริมาณแก๊สทั้งสองจึงเป็นเรื่องที่มีความสำคัญมาก และเชื้อเพลิง DME จึงเป็นตัวเลือกที่ดีตัวหนึ่ง เมื่อพิจารณาถึงประเด็นของการเกิดมลภาวะและความเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต

## 2.2 เมทานอล [3],[4]

### 2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลิแฟติกแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างอย่างง่ายที่สุดคือ มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{CH}_3\text{OH}$  ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการรวมกันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนภายใต้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากแก๊สมีเทนที่มาจากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งนับเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวได้ในน้ำ และสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นอ่อนๆ มีฤทธิ์กัดกร่อน รวมถึงมีฤทธิ์ทำลายประสาท และเป็นอันตรายถึงชีวิตได้ ถ้ารับประทานภายในร่างกาย เช่น การดื่มเครื่องดื่มที่มีเมทานอลผสมอยู่ อาจทำให้เป็นอันตรายต่อชีวิต ซึ่งเมทานอลมีจุดเดือดที่ประมาณ 64.6 องศาเซลเซียส มีค่า Octane number สูง และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดในขณะที่เกิดการเผาไหม้ ดังนั้นจึงสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่จะเห็นว่าค่าซีเทนของเมทานอลมีค่าต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 ตามที่แสดงในตารางที่ 2.2

โดยทั่วไปเมทานอลบริสุทธิ์มีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมากมาย โดยจะถูกใช้ไปทำเป็นสารประกอบที่มีสมบัติที่ดีขึ้น รวมทั้งในอุตสาหกรรมสีย้อม เรซิน ยา และน้ำหอม

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล [4]

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

นอกจากนี้เมทานอลยังมีสมบัติเหนือวิกฤต (critical properties) คือมีอุณหภูมิวิกฤตที่ 512.6 เคลวิน ความดันวิกฤตที่ 81 บาร์ และปริมาตรวิกฤต 0.118 m<sup>3</sup> / kmol

## 2.2.2 สมบัติทางเคมี [3], [4]

### 2.2.2.1. Combustion of Methanol

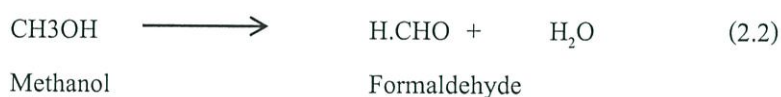
เมทานอลสามารถเกิดการเผาไหม้ได้ โดยเมื่อเกิดการเผาไหม้จะฟอร์มตัวอยู่ในรูปแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แสดงได้ดังสมการ 2.1



Methanol      Oxygen      Carbon dioxide      Water

### 2.2.2.2. Oxidation of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ โดยการทำให้เป็นกรดโดยโพแทสเซียมไดโครเมต (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), โซเดียมไดโครเมต (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) หรือโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO<sub>4</sub>) โดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของฟอร์มัลดีไฮด์ แสดงได้ดังสมการที่ 2.2



ถ้ามีออกซิไดซิงเอเจนต์เกินพอ ฟอรั้มัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์กับออกซิไดซิงเอเจนต์ได้เป็นฟอร์มิกแอซิด และเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำต่อไป ดังแสดงในสมการที่ 2.3

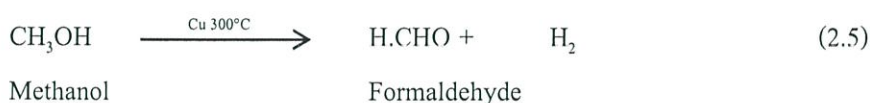


#### 2.2.2.3. Catalytic Oxidation of Methanol

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สามารถทำได้โดยการใช้เส้นลวดแพลทินัม ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ เช่น ในเครื่องยนต์ของเครื่องบินจำลอง โดยการใช้แทนหัวเทียนสำหรับการจุดระเบิด เนื่องจากความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาสามารถใช้แทนได้อย่างเพียงพอ

#### 2.2.2.4. Dehydrogenation of Methanol

เมทานอลสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นฟอรั้มัลดีไฮด์ โดยการทำให้เมทานอลกลายเป็นเฟสไอบนคอปเปอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจน 2 อะตอมจะถูกกำจัด (eliminate) กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า Dehydrogenation ดังสมการ 2.5



#### 2.2.2.5. Dehydration of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่าย โดยการแทนที่ด้วยกรดซัลฟูริก (sulphuric acid) ในปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลซัลเฟต (dimethylsulphate) แสดงได้ดังสมการที่ 2.6



## 2.3 การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ [3],[4]

การสังเคราะห์ DME สามารถดำเนินการดำเนินการ โดยมีสารตั้งต้นมาจากแก๊สสังเคราะห์คือ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะได้อาจมาจากถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และ สารชีวมวล เป็นต้น ไดมethylอีเทอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในพวก Gas turbine ใช้แทนน้ำมันดีเซล ใช้แทน LPG และนอกจากนี้ยังสามารถใช้แทน gasoline ได้เนื่องจากมีค่า octane number สูง โดยที่ค่า octane number นี้เป็นตัวบอกระดับความสามารถในการต้านทานการพังของเครื่องยนต์

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต DME สามารถนำมาได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel processing ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ อาจเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้น ของเหลว และแก๊ส โดยมีจุดประสงค์หลัก คือ เพื่อนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเชื้อเพลิงและการใช้ในการพลังงานต่าง ๆ โดยกระบวนการ Fuel Processing นั้นจะแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนใหญ่คือ

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

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) เช่น มีเทน เมทานอล เป็นต้น โดยกระบวนการที่สำคัญคือ Steam Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้จากของแข็ง เช่น ถ่านหิน และสารชีวมวล โดยการผ่านกระบวนการ Gasification กระบวนการทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas)

### 2.3.1 การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยา ได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมการการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ DME [6]

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา	ค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา (kcal / mol- DME)
(2.11) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	- 58.8
(2.12) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 49.0
(2.13) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	- 43.4
(2.14) $2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 5.6
(2.15) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	- 9.8

(2.11), (2.12) การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ )

(2.13) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

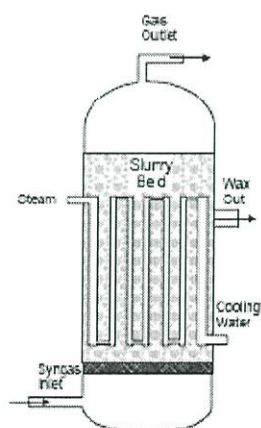
(2.14) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเมทานอล

(2.15) Water gas shift reaction

ปฏิกิริยา 2.11 และ 2.12 เป็นปฏิกิริยาแสดงการสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์ โดยปฏิกิริยาที่ 2.11 เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DME จากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน โดยมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ส่วนปฏิกิริยาที่ 2.12 อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 2 แต่ในทางปฏิบัติจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยาที่ 2.13, 2.14 และ 2.15 เกิดขึ้นในขณะเดียวกันด้วย ปฏิกิริยา 2.13 ซึ่งมีสารตั้งต้น คือ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิกิริยาได้ เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ โมเลกุล ดังปฏิกิริยา 2.14 น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา 2.14 จะถูกเปลี่ยนให้ เป็นไฮโดรเจนดังแสดงในปฏิกิริยา 2.15 แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา 2.13 ซึ่งมีความสำคัญทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ และจะเห็นว่าเมื่อรวมปฏิกิริยา 2.13, 2.14 และ 2.15 เข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยา 2.11 นั่นเอง ถ้าหากปฏิกิริยา 2.15 หรือ Shift reaction เกิดซ้ำปฏิกิริยา 2.13 และ 2.14 สามารถรวมกันเป็นปฏิกิริยา 2.12 ได้ ดังนั้นในการสังเคราะห์ DME จึงสามารถผลิตได้จากทั้งปฏิกิริยา 2.11 และ 2.12 ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้านั่นเอง

การผลิตDMEจากถ่านหิน โดยให้ถ่านหินนั้นแห้งก่อนแล้วทำการบดเป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นทำการขนส่งโดยใช้แก๊สนำพา คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วจึงป้อนเข้าสู่ส่วนของการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนถ่านหินเป็นแก๊สที่อุณหภูมิสูง โดยการใส่แก๊สออกซิเจนและไอน้ำซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน หรือที่เรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ และกากแร่ที่เป็นของเหลว นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ไอน้ำที่มีความดันสูง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ คือ สามารถใช้เป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จากนั้นจะทำแก๊สสังเคราะห์เย็นตัวลง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยา วอเตอร์-แก๊สชิฟ เพื่อให้แก๊สสังเคราะห์มีอัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกก่อนจะทำการป้อนเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์DMEซึ่งใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอย (slurry phase reactor) แล้วจึงทำการกลั่นแยกของผสม เนื่องจากของผสมที่มีส่วนผสมของ ไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำ สำหรับเมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง

จากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์DMEจะมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอย เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์DMEจะคายความร้อนสูงมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิที่เกิดขึ้นมากกว่าการควบคุมอุณหภูมิการสังเคราะห์เมทานอล ถ้าหากใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จะทำให้ไม่สามารถควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้ยังเกิดความร้อนเป็นจุด (hot spot) ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เป็นสาเหตุทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอยแสดงดังรูปที่ 2.4

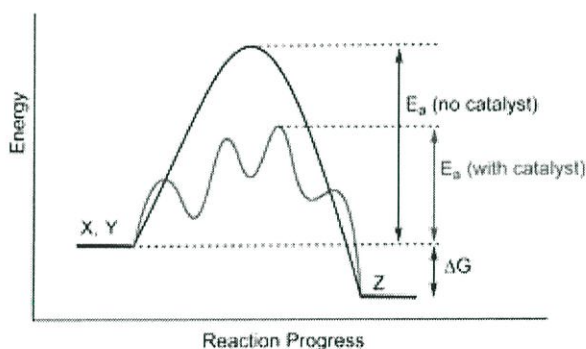


รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลวแขวนลอยที่ใช้ในการสังเคราะห์DME [3,4]

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา [3],[4],[7]

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่ คำว่า คะตะ (cata) หมายถึง เล็กกลง (down) และไลซีน (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” นั้นจึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหรือแยกให้มีขนาดเล็กลงของแรงหรือพลังงานบนโมเลกุลตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งปฏิกิริยาเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจจะเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (Transition – State – Theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา[4]

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็น โมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็ข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสถียรภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อน หรือความดันสูง

2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ป้อน ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

#### 2.4.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction)

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยเฉพาะปฏิกิริยาขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ หากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาข่มทำให้ลดเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) ซึ่งโดยทั่วไปมีลักษณะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักจะผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในภาวะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์อาจทำได้โดยการกลั่น สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สนั้นสารตั้งต้นจะผ่านเข้าไปทางปลายด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในเบด (bed) เกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวซึ่งอาจเป็นการจับตัวกันของสารตั้งต้นบนพื้นผิว หรือมีการเปลี่ยนโครงสร้างแล้วได้ผลิตภัณฑ์หลุดออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านออกมาทางปลายอีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์

##### 2.4.1.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [3], [4]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว (active component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (support) หรือตัวพา (carrier) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว รวมถึงโลหะฟอสเฟตที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ ตัวอย่าง

## สารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่าตัวสนับสนุนหรือ โพรโมเตอร์(promotor) ซึ่งส่วนใหญ่มักจะเป็นสารที่ใส่ไปในปริมาณน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (activity) สักส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.4.1.2 สารว่องไว [3], [4]

สารว่องไวแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะและกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 2.4.1.2.1 โลหะ [3], [4]

มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว บนโลหะเหล่านี้ได้และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจาก โลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะ โลหะหมู่ ทรานซิชันเท่านั้น ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เออร์เดียม แพลทินัม ทอง และเงิน ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุดแต่ทองจะมีดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก

#### 2.4.1.2.2 โลหะออกไซด์ [3], [4]

โลหะออกไซด์แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนโมลิบดีนัม และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงสร้างผลึกได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  และ

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มนี้ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์ โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันจะไม่ใช่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

#### 2.4.1.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด [3], [4]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดมักประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดขึ้นไป เชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา สารประกอบซีโอไลต์ชนิดต่างๆ รวมถึงสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้คือ สารประกอบโลหะฟอสเฟต เพื่อเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการในภาวะกรดอย่างเช่นปฏิกิริยาขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรดมักเตรียมได้จากการจับไอออนของธาตุเฮโลเจน ไว้ในโครงสร้างอะลูมินา ชนิดของกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือแบบบรอนสเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับและเปลี่ยนไอออน เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต Methyl tert-butyl ether (MTBE) ในอดีต หรือ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  และซีโอไลต์ในรูปของกรดเพื่อเร่งปฏิกิริยาแตกโมเลกุล

#### 2.4.1.2.4 โลหะและกรด [3], [4]

โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ 2 อย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรดทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแต่อาจเร่งในขั้นตอนที่แตกต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอเซชันของพาราฟิน และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

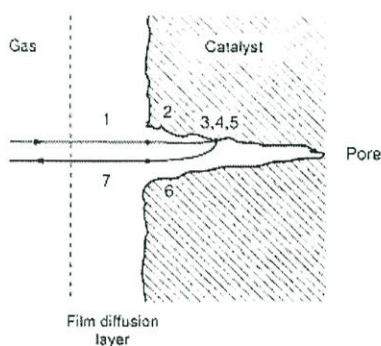
#### 2.4.1.3 ตัวรองรับหรือตัวพา [3], [4]

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหลายวัฏภาค โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา อลูมินา ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์และไทเทเนียม เป็นต้น

#### 2.4.1.4 ขั้นตอนของปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [3], [4]

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง[4]

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (external diffusion of reaction)
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (internal pore diffusion of reaction)
3. การดูดซับ (adsorption of reaction)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction)
5. การคายซับ (desorption of product)
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (internal pore diffusion of product)
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (external diffusion of product)

#### 2.4.1.5 การดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) [3], [4]

สำหรับขั้นตอนการดูดซับและการคายซับ เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การเกิดพันธะเคมี

ระหว่างตัวดูดซับ (adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (active site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไป เช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธุ์ คือ การแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมา ซึ่งจะเหมือนกับปฏิกิริยาการแตกตัว (dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

การก่อกัมมันต์ (activation) ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหมายหลายอย่าง อาจหมายถึงการทำให้โมเลกุลต่างๆ ที่จับอยู่บนผิวหน้าหลุดออกไป เช่น การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากผิวหน้าของอลูมินา หรืออาจหมายถึงการเตรียมตำแหน่งกัมมันต์โดยปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยารีดักชันเพื่อเปลี่ยนอนุภาคของโลหะออกไซด์เป็นโลหะก่อนการทำปฏิกิริยา การดูดซับของแก๊สเฉื่อยหรือแก๊สที่ไวต่อปฏิกิริยาขึ้นกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุการดูดซับแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) หรือฟิซิชอพซัน (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) หรือ เคมิซอพซัน (chemisorption)

#### 2.4.1.5.1 การดูดซับทางกายภาพ หรือฟิซิชอพซัน [3], [4]

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้าของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ คือ แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals) มีค่าความร้อนของการดูดซับน้อยกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) และไม่มี การแตกของพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางผ่านมาผิวหน้าของตัวดูดซับ แต่ในกรณีที่ตัวถูกดูดซับมีความพรุนสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลง เนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ ปริมาณของการดูดซับแบบนี้เป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือขึ้นอยู่กับจุดเดือดของแก๊สแต่ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของพื้นผิวและชนิดของแก๊ส หลังการดูดซับแก๊สบนผิวหน้าไม่เป็นชั้นเดียว (multi-layer)

#### 2.4.1.5.2 การดูดซับทางเคมี หรือเคมิซอพซัน [3], [4]

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่าง ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการดูดซับมีค่าประมาณ 60-85 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจง กล่าวคือขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สและพื้นที่ผิวหน้าตัวดูดซับ หลังการดูดซับแก๊สที่ผิวหน้า

จะเป็นชั้นเดียว (mono-layer) การที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุสนั้นจะต้องใช้เวลานาน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่ภาวะสมดุลจะขึ้นกับชนิดของระบบ ปริมาณไอของสารที่ถูกดูดซับจะมีค่ามากที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารนั้นมาก ปริมาณการดูดซับจะคงที่ในช่วงอุณหภูมิหนึ่งซึ่งผิวหน้าของตัวดูดซับเกิดการอิ่มตัว

#### 2.4.1.6 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Pauling's electronegativity) [3], [4]

ไลนัสพอลลิง (Linus Pauling) เป็นผู้นิยามค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีว่าเป็น “อำนาจของอะตอมในโมเลกุลในการดึงคู่อิเล็กตรอนเข้าหาตัวเอง” โดยผลที่เกิดจากความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมที่ต่อกันด้วยพันธะเดี่ยวหรือพันธะซิกมาจะเกิดในหมู่อะตอมหรือสารประกอบชนิดอิมตัวมีการให้หรือดึงอิเล็กตรอนผ่านทางพันธะซิกมานั้น ซึ่งมีทิศเข้าหาอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าทำให้เกิดผลกระทบจากการเหนี่ยวนำ (inductive effect) ซึ่งผลกระทบนี้มีประโยชน์ในการนำไปใช้อธิบายเสถียรภาพของสารมัธยันต์ ได้แก่ แรดิคัล คาร์โบแคทไอออน และคาร์เบนไอออน ต่อไป อาจเป็นประโยชน์ต่อการอธิบายกลไกการเกิดสารมัธยันต์ต่างๆ ระหว่างการเร่งปฏิกิริยาในระบบวิวิธพันธุ์ สำหรับค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี ได้รับการยอมรับในการใช้อ้างอิงในงานวิจัยทั่วโลกเนื่องจากความละเอียด ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี มีวิธีการหาค่าอย่างชัดเจนและน่าเชื่อถือ

#### 2.4.2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [3],[4],[7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามเวลา จึงจะต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 ทิศทาง คือ สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจนเข้าสู่สมดุสนของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้น ๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนสภาพของเฟส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิม ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการคืนสภาพ (Regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้ง

สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัติ นับว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน

ชนิดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

1. การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค แม้ว่าเม็ดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาเฉพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น

2. การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิง (Poisoning) พอยซันนิง เป็นการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารพอยซันบนพื้นที่ กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorptions) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป และไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซันจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้นสารพอยซันจึงหมายถึงสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การเสื่อมสภาพจากการเกิดถ่านโค้ก (Coking) ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นที่กัมมันต์แบบกายภาพ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือ การเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20 % บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา การสะสมของกลุ่มคาร์บอนบนโลหะออกไซด์คล้ายกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์เชชันแบบควบแน่น ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นถ่านโค้กได้ง่าย

4. การเสื่อมสภาพจากการซินเทอริง (Sintering) ซินเทอริง เป็นการลดลงของพื้นที่ผิวกัมมันต์โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อนและทางกายภาพสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับซึ่งเป็นการเคลื่อนมารวมกันทำให้เป็นผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพ คือ การกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สภาวะดำเนินการ สารปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ เป็นต้น

5. การเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงในสภาวะของแข็ง (Solid state transformation) เป็นการเสื่อมสภาพที่เป็นผลต่อเนื่องและรุนแรงขึ้นจากกระบวนการซินเทอริงที่อุณหภูมิที่สูงมากขึ้น คือ การ

เกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกระตุ้นกับตัวรองรับ การรวมตัวกันยอมทำให้พื้นผิวกัมมันต์มีค่าน้อยลง

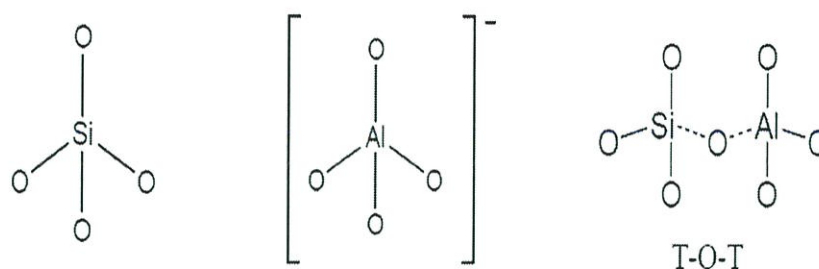
## 2.5 ซีโอไลต์[8]

ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่า ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) คำว่า ซีโอไลต์ มาจากภาษากรีก “ซีโอ (zeo)” แปลว่า “เดือด” และ “ลิโทส (lithos)” แปลว่า “หิน” เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือเป็นกระบวนการผันกลับได้ ซีโอไลต์พบได้ทั้ง ในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ ซึ่งซีโอไลต์ที่ได้จากสังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างที่ต้องการได้ โดยอาศัยการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ นอกจากนี้จะพบซีโอไลต์ในรูปของโครงผลึกอะลูมิโนซิลิเกตแล้ว ยังพบได้ในรูปอื่นๆ เช่น โครงสร้างอะลูมิโนฟอสเฟต (aluminophosphates) หรือ เมทัลโลซิลิเกต (metallo-silicates) เป็นต้นซึ่งซีโอไลต์ แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันตามลักษณะทาง โครงสร้าง ส่งผลให้ซีโอไลต์ได้รับความสนใจและ นำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในปัจจุบัน

### 2.5.1 องค์ประกอบ โครงสร้างรูพรุน และ ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์

#### 2.5.1.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์ (zeolite compositions)

สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์ คือ  $M_x/n(AlO_2)_x(SiO_2)_y$  เมื่อ  $n$  คือประจุของไอออนบวก  $M$   $x+y$  คือจำนวนหน่วยเตตระฮีดรอลต่อ หน่วยเซลล์  $y/x$  คืออัตราส่วน Si/Al แปลผันได้จาก 1 ถึง ประกอบด้วยโครงสร้างหน่วยปฐมภูมิเตตระฮีดรอล (tetrahedral structure) ของ  $TO_4$  เมื่อ  $TO_4$  แทน  $SiO_4$  และ/หรือ  $AlO_4^-$  เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจน เขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย  $TO_4$  หลายหน่วย จัดเรียงตัวกันซ้ำๆ จะก่อตัวเป็น ผลึกพอลิเมอร์ (polymeric crystalline) ดังแสดงในรูปที่ 1 กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก  $TO_4$  ก่อตัว เป็นหน่วยย่อย (subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้น เป็นแลตทิซ (lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็ก ที่สุด หรือเรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) ได้เป็นผลึกที่ สมบูรณ์ ที่มีโครงสร้างเป็นสองมิติหรือสามมิติ



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ  $\text{TO}_4$  ( $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4^-$ ) และ T-O-T [8]

### 2.5.1.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (pore structure)

การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับ หรือการเร่งปฏิกิริยา ต้องอาศัยหลักการแพร่ของ โมเลกุลสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ซึ่งขนาดรูพรุนของ ซีโอไลต์จะหาได้จากการพิจารณา โพรงเปิด (aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้าง tetrahedron  $\text{TO}_4$  โดยขนาดโพรงเปิดที่เล็กที่สุดที่ สาร สามารถแพร่ผ่านได้ ต้องประกอบด้วย T 8 หน่วย (8T) หรือเรียกว่า 8-membered ring (8MR) โดย โครงสร้าง ซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุน ได้เป็น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.4 นอกจากนี้ ยังพบซีโอไลต์บางชนิดที่มีรูพรุน ขนาดใหญ่พิเศษ (ultralarge pore zeolites) ตัวอย่างเช่น Cloverite (20MR) ขนาดโพรงเปิด  $0.60 \times 1.32$  นาโนเมตร VPI-5 (18MR) ขนาดโพรงเปิด

ตารางที่ 2.4 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน [8]

Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferrierite	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

### 2.5.1.3 ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์ (active site)

องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการสังเคราะห์และการผ่านกรรมวิธีบำบัด (treatment) หลังการสังเคราะห์ รวมถึงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบภายในรูพรุนของ 1.27 นาโนเมตร AIPO4-8 (14MR) ขนาดโพรงเปิด  $0.79 \times 0.87$  นาโนเมตร นอกจากความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลผ่านรูพรุนของซีโอไลต์จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนแล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิด้วย โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของโมเลกุลที่แพร่ผ่าน และเปิดปากโพรงของซีโอไลต์ให้ง่ายต่อการแพร่ การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งกำหนดโดย Commission of the International Zeolite Association (IZA) (<http://www.iza-online.org>) โครงสร้างซีโอไลต์ให้เขียนแทนด้วยตัวอักษร ภาษาอังกฤษ 3 ตัว เช่น โครงสร้างFaujasiteเขียนแทนด้วย FAU ได้แก่ ซีโอไลต์X และ Y โครงสร้าง Beta เขียนแทนด้วย BEA โครงสร้างMordeniteเขียนแทนด้วย MOR เป็นต้น โครงข่ายรูพรุนของ ซีโอไลต์FAU BEA และ MOR ซีโอไลต์ก็สามารถทำได้ ซึ่งเหล่านี้ ทำให้ซีโอไลต์มี ตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงสมบัติเป็น ได้ทั้ง กรด เบส กรด-เบส รีด็อกซ์ หรือไบฟังก์ชัน (bifunction) ซึ่งส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปกรด หรือไบฟังก์ชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์กรด (catalyst of acidic zeolite)ตัวอย่างการประยุกต์ซีโอไลต์กรดในการเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ เช่นปฏิกิริยา fluid catalytic cracking (FCC) โดยใช้ ซีโอไลต์FAU เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน จะเกิดที่ตำแหน่งโปรตอน (protonic site) บนซีโอไลต์เท่านั้น ตำแหน่งกรดบนซีโอไลต์คือ ตำแหน่งของ หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl, -OH) หรือเรียกว่าตำแหน่ง กรดบรอนสเตด (Brønsted acid site) ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกับอะตอมออกซิเจนที่เชื่อมต่อกับหน่วยเทตระอีดรอลปฐมภูมิใน โครงสร้างซีโอไลต์เขียนแทนด้วย  $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$  ในทางทฤษฎี “จำนวนตำแหน่งกรดโปรตอน ที่มากที่สุด จะเท่ากับจำนวนหน่วย  $\text{TO}_4$  ของอะลูมิเนียม” แต่ในความเป็นจริง จำนวนตำแหน่งกรด บนซีโอไลต์จะมีน้อยกว่า เป็นผลมาจากการเกิดการ แลกเปลี่ยนไอออน และการหายไปของอะตอม อะลูมิเนียม (dealumination) ภายใน โครงสร้าง ซีโอไลต์ในระหว่างการสังเคราะห์ นอกจากนี้ผลของ การกระตุ้นซีโอไลต์ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เกิดปฏิกิริยา การกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (dehydroxylation) บน โครงสร้างได้ทำให้ปริมาณตำแหน่งกรดมีน้อยกว่าทาง ทฤษฎีด้วย ดังนั้น จำนวนหรือความหนาแน่นของ ตำแหน่งโปรตอน จะขึ้นกับขั้นตอนของการสังเคราะห์ หรือการบำบัดหลังการสังเคราะห์เป็นหลัก จากงานวิจัย ที่ผ่านมา พบว่าจำนวนตำแหน่งกรดที่มากที่สุด สำหรับ ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน  $\text{Si}/\text{Al}$  เท่ากับ 1 มีค่าประมาณ  $8.3 \text{ mmol H}^+$  ต่อ 1 กรัมซีโอไลต์และสำหรับซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน  $\text{Si}/\text{Al}$  ต่างๆจะไม่เสถียร เมื่ออยู่ในรูป โปรตอน

บริสุทธิ์ และจำนวนตำแหน่งกรดแสดงถึงความ แรงของความเป็นกรดบนซีโอไลท์ด้วย ปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อความแรงของกรดโปรตอนบนซีโอไลท์

#### 2.5.2. สมบัติของซีโอไลท์

- มีโครงสร้างผลึกและสามารถกำหนดขนาด ผลึกได้
- สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่าง ทางเรขาคณิตได้
- มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (shape selectivity)
- มีสมบัติความเป็นกรดที่แรงและสามารถ ปรับค่าความแรงของกรดได้
- มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
- โครงสร้างของซีโอไลท์สามารถปรับปรุงได้ หลังจากการสังเคราะห์

#### 2.5.3. ซีโอไลท์กับปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม

การประยุกต์ซีโอไลท์ในอุตสาหกรรม พบมาก กับการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกลั่นน้ำมัน และ กระบวนการปิโตรเคมี โดยการนำซีโอไลท์มาใช้แทน ตัวเร่งปฏิกิริยาโครงสร้างอสัญฐาน สมบัติของซีโอไลท์ที่ ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทาง ปิโตรเคมี ได้แก่

- การมีตำแหน่งกัมมันต์สูง ซึ่งจำนวนและ ความแรงของตำแหน่งกัมมันต์ สามารถปรับเปลี่ยนได้ หลายช่วงขึ้นกับการใช้ประโยชน์
- การมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ซึ่ง จำเป็นสำหรับกระบวนการซึ่งปฏิกิริยาเคมีเกิดที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ที่อุณหภูมิสูง ด้วย
- มีความจำเพาะต่อขนาดโมเลกุลของ สารเคมี นั่นคือในกระบวนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความจำเพาะสูง (high selectivity) ต่อโครงสร้าง ผลิตรภัณฑ์ที่ต้องการ เป็นการลดขั้นตอนในการคัดแยกผลิตภัณฑ์อีกครั้งหนึ่ง

## 2.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์

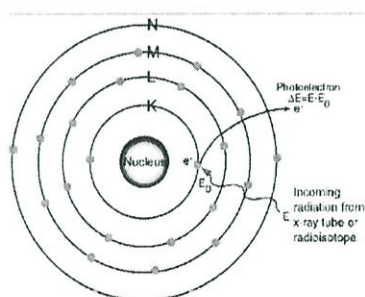
### 2.6.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) [9]

Thermogravimetric Analysis (TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อ ได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วย เครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การ

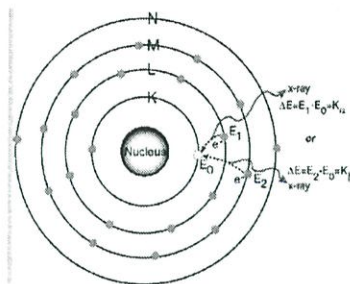
แตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

### 2.6.2 X-ray fluorescence spectrometry (XRF)[10]

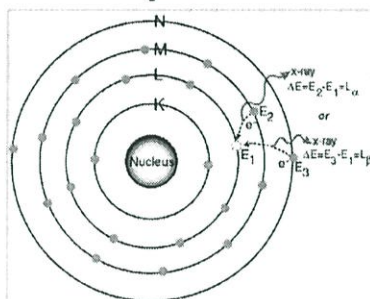
X-ray fluorescence spectrometry (XRF) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่างหลักการและวิธีการวิเคราะห์ เมื่อรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอ็กซ์ พุ่งเข้าชนสารตัวอย่างจะเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ดังแสดง ในรูปที่ 2.8 ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร อะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทน ที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิ (Secondary X-ray photon) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 และ 2.10 ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์”



รูปที่ 2.8



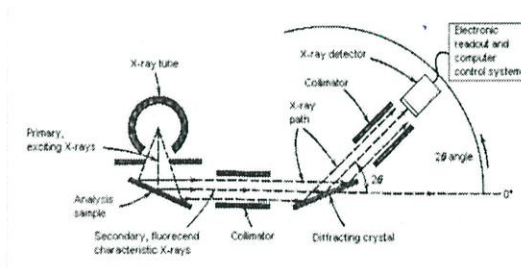
รูปที่ 2.9



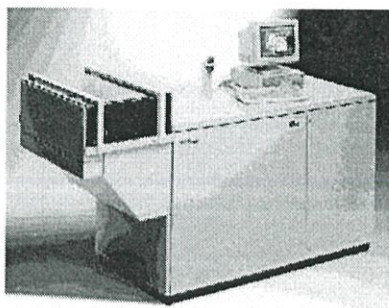
รูปที่ 2.10

รูปที่ 2.8 – 2.10 แสดงขั้นตอนการเกิดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่าง[10]

รังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่าน collimator ในรูปลำ รังสีขนานไปยัง Diffracting crystal ซึ่งมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก(d) ที่แน่นอนเช่น คอวทซ์ , ลิเทียม-ฟลูออไรด์, ไมกา ฯลฯ โดย Diffracting crystal จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเลี้ยวเบนเข้าสู่เครื่องตรวจวัดรังสีเอกซ์(X-ray detector) โดยปกติ Diffracting crystalจะทำมุม  $\theta$  กับระนาบรังสีขนานจาก collimatorและทำมุม  $2\theta$  กับเครื่องตรวจวัดรูปที่2.11



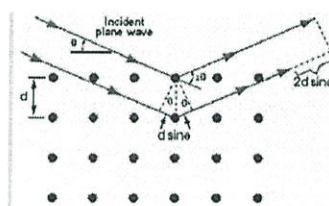
รูปที่ 2.11 ภาพแสดงส่วนประกอบหลักในเครื่องXRF [10]



รูปที่ 2.12 เครื่อง XRF [10]

### 2.6.3 X-ray Diffractometer (XRD) [11]

X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก



รูปที่ 2.13 หลักการทำงานของ X-ray ในการหาค่า  $d$  spacing [11]



รูปที่ 2.14 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) [11]

### 2.6.4 Surface Area and Porosity Analyzer (BET) [12]

Surface area and porosity analyzer (BET) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์จะต้องเป็นของแข็งและสามารถแบ่งขนาดให้มีขนาดพอเหมาะกับอุปกรณ์ของเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้ เช่น catalyst, ash, membrane เป็นต้น



รูปที่ 2.15 เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET)[12]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Reza Khoshbin, Mohammad Haghighi[2] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ออกไซด์ ในซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ทำด้วยกันทั้งหมด 3 วิธีคือ การทำให้อิ่มตัว (impregnation) ตกตะกอนร่วมผสมทางกายภาพ (co-precipitation physically mixing) และตกตะกอนร่วมรวมตัวกันด้วยคลื่นอัลตราซาวด์ (combined co-precipitation-ultrasound) โดยใช้อัตราส่วน  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล และ ใช้อัตราส่วนของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ต่อ ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 = 2:1 นำผลึกที่ได้ทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  ข้ามคืนและทำการเผา Calcination ที่  $350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค XRD, FESEM, BET และ FTIR ขนาดอนุภาคที่ได้จากการเตรียมจาก Impregnation, Co-precipitation-physically mixing และ Combined Co-precipitation-ultrasound คือ 22.5nm ,10.7nm และ 11.1nm ตามลำดับด้วยเทคนิค XRD และขนาดของพื้นที่ผิวของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ต่อ HZSM-5 เป็น  $102.3\text{m}^2/\text{g}$  ,  $171.2\text{m}^2/\text{g}$  ,  $142.7\text{m}^2/\text{g}$  ตามลำดับด้วยเทคนิค BET การกระจายตัวของอนุภาค  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  บน HZSM-5 ซึ่งพื้นที่ผิวของ HZSM-5 ถูกเคลือบด้วยอนุภาค  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  อย่างเป็นระเบียบเนื่องจากพลังงานของ Ultrasound

P.S. Sai Prasad และคณะ[13] ทำการศึกษาเกี่ยวกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชันที่แต่งต่างกันสี่แบบ โดยการตกตะกอนร่วมของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอลและใส่ซี-โอไลต์เพื่อทำการสังเคราะห์ DME โดยใช้ซีโอไลต์ต่างชนิดกันคือ Ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY โดยส่วนของเมทัลออกไซด์ที่ใช้ ในอัตราส่วน CuO 50 %wt , ZnO 40%wt และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10%wt และนำมาใส่ ซีโอไลต์ให้ได้ช่วงของความเป็นกรด-ด่างที่ 5.5 ทำการตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอนโดยค่าความเป็นกรด-ด่างสุดท้ายคือ 10.5 - 11.0 ควบคุมอุณหภูมิ

ระหว่างการตกตะกอนที่ 70 องศาเซลเซียส ปั่นกวนทิ้งไว้ 3 ชั่วโมงจากนั้นกรองตะกอนแล้วตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมงในอุณหภูมิห้อง อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เเผาแคลไซน์ที่ 350 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง นำไปทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค การดูดซับไนโตรเจน, XRD และแอมโมเนียม TPD และพบว่า CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ferrierite ให้ค่าการเลือกของ DME ดีที่สุด

Suk-Hwan Kang และคณะ [14] ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในซีโอไลต์ (Ferrierite, ZSM-5 และ Y) และทำการปรับปรุงซีโอไลต์โดยการเจือ Zr 3%wt. โดยการทำให้อิ่มตัว (Impregnation) อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เเผาที่ 400 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง และทำการตกตะกอน CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 46/40/14 โดยน้ำหนัก โดยมีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 เเผาแคลไซน์ที่ 350 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารประกอบ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ ซีโอไลต์ที่ได้ทำการเจือไว้มาผสมกันในอัตราส่วน 70 : 30 %wt. ผสมกันและนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิค BET, BJH, SEM, XRD และ NH<sub>3</sub>-TPD พบว่า CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในซีโอไลต์ที่เจือเซอร์โคเนียมชนิด Ferrierite ให้ค่าการเลือกของ DME มากที่สุด มีความเสถียรสูง

Reza Khoshbin, Mohammad Haghghi และ Nazli Asgari [15] ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ DME แบบทางตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และปรับปรุงซีโอไลต์ชนิด clinoptilolite โดยเติมสารละลาย HNO<sub>3</sub> ที่ความดันสูงทำโดยการเตรียมซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด clinoptilolite และใส่สารละลาย HNO<sub>3</sub> ความเข้มข้น 0.01, 0.1, 1, 5 และ 12 N ผสมด้วยอัตราส่วน clinoptilolite : HNO<sub>3</sub> = 1:20 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส กรองด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 อบที่ 110 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง เเผาที่ 500 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง และเตรียมสารประกอบเมทัลออกไซด์ Cu/Zn/Al = 6/3/1 โดยโมล ทำการตกตะกอนร่วมโดยสารช่วยตะกอนคือโซเดียมคาร์บอเนตควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 7 ทำการปั่นกวน ใส่ clinoptilolite ที่ได้ทำการปรับปรุงด้วย HNO<sub>3</sub> ในอัตราส่วน Cu-Zn-Al : clinoptilolite = 2:1, 4:1 และ 5:1 โดยน้ำหนัก ทำการปั่นกวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง กรองและล้างตะกอน 3 ครั้ง อบที่ 110 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เเผาที่ 350 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบเอกลักษณ์และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้เทคนิค XRD, FESEM, BET, NH<sub>3</sub>-TPD, IR และ TCD เมื่อทำการปรับปรุงซีโอไลต์พื้นฐานวิทยาเปลี่ยนจาก leaf-like เป็น needle-like เมื่ออัตราส่วนของ Cu, Zn, Al / clinoptilolite เพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และที่อัตราส่วน 4:1 เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ 300 องศาเซลเซียส 40 บาร์ เกิดได้ดีและมีเสถียรภาพ

Dongsen Mao, และคณะ [16] ได้ทำการศึกษา การสังเคราะห์ DME จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่เจือด้วยแอนติโมนี โดยปรับอัตราส่วนของแอนติโมนีที่ทำการเจือลงไป (0-30 % wt.) โดยทำการผสมใน Ball Mill เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เสาเคลือบที่ 500 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง ผสมกับ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นสารมาตรฐาน โดยใช้อัตราส่วน HZSM-5 ที่เจือแอนติโมนี: CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:4 ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งด้วยวิธี NH<sub>3</sub>-TPD และ TCD พบว่าการเลือกของ DME เพิ่มขึ้นเมื่อเจือ แอนติโมนีใน HZSM-5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือแอนติโมนีลงไปทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีเยี่ยม มีเสถียรภาพ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง และความดันเพิ่มขึ้นการผันกลับของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านช่วงสูงสุดแล้วการผันกลับจะลดลง

Wensheng Ning, Hangyan Shen, Huazhang Liu [17] ได้ทำการศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด U8 ถูกเตรียมโดยวิธีการ oxalate gel-coprecipitation โดยใช้ทอานอลเป็นตัวทำละลาย ควบคุมความเร็วของการปั่นกวน โดยเติมสารละลายกรดออกซาลิกลงในสารละลายผสมของ คอปเปอร์ไนเตรท ซิงค์ไนเตรท และอลูมิเนียมไนเตรท ปล่อยให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาทีและปั่นกวนเบาๆ หลังจากนั้นนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ น้ำ ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 323 K จนกว่าสารละลายจะระเหยออกไปจนหมด จากนั้นนำเอาตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 383 K ทิ้งไว้ 1 คืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 423K 1 ชั่วโมง, 473K 1 ชั่วโมง, 523K 1 ชั่วโมง, 573K 1 ชั่วโมง และ 633K 4 ชั่วโมง ที่บรรยากาศทั่วไป หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอัดที่ความดัน 30 MPa ผ่านตะแกรงที่มีขนาดระหว่าง 40 และ 60 mesh อัตราส่วนต่อมวลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 60:40 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา C9 มีอัตราส่วนของ CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เหมือนกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา U8 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารตั้งต้นแอมโมเนียมไปคาร์บอเนตโดยใช้เทคนิค scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction (XRD) ในการทดสอบเอกลักษณ์ โดยการนำทองแดงและสังกะสีมาผสมเป็นเนื้อเดียวกันในตัวเร่งปฏิกิริยา U8 ด้วยวิธีการ oxalate gel-coprecipitation method แต่มวลทองแดงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา C9 ที่ทำมาจากสารตั้งต้นแอมโมเนียมไปคาร์บอเนตจะมีความแตกต่างของการกระจายองค์ประกอบที่น้อยทำให้ C9 ใช้งานได้ง่ายกว่า U8 กระบวนการที่ใช้จะใช้การตกตะกอนของ U8

ซึ่งมีส่วนช่วยใน isomorphous substitution ของทองแดงและสังกะสี โดยซิงค์ออกไซด์ที่ใส่ส่วนใหญ่จะเป็นอนุภาคอสัณฐาน หรือ ผลึกเล็กๆ โดยความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ของ U8 จะมีความว่องไวกว่า C9

KitimaPinkaw และคณะ[18] ได้ทำการศึกษา ตัวเร่งปฏิกิริยาแคปซูล แบบ core-shell-like ของซีโอไลต์ชนิด SAPO-46 ด้านในแคปซูลมี โครเมียม/ซิงค์ออกไซด์ โดยควบคุมให้แคปซูลเรียงตัวในแนวเดียวกัน เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งการปรับปรุงคุณภาพให้เหมาะสมและเรียบง่าย ก็คือ การเคลือบเชิงกายภาพ (PhyC) เริ่มแรกได้มีการพัฒนาในโครงสร้าง ด้วยแกนกลางใหม่ อย่าง silicoaluminophosphate (SAPO-46) ที่บรรจุในแคปซูล Cr/ZnO โดยวิธีที่น่าเสนอในที่นี้จะ เป็นวิธีที่สามารถเชื่อถือได้ มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถแก้ปัญหาต่างๆในด้านอุตสาหกรรม การเตรียมซีโอไลต์ ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล ด้วยวิธีนี้ทำให้ แกน Cr/ZnO ยังมี โครงสร้างสมบูรณ์จากปัญหาด้านความร้อนและการกัดกร่อน กระบวนการทำปฏิกิริยาของสังเคราะห์ แก๊สเป็นDMEถูกเลือกมาใช้เป็นตัวทดสอบการทำงานของตัวกระตุ้นในการเตรียมแคปซูล Cr/ZnO–SAPO46–PhyC ด้วยการเปรียบเทียบกับ โครงสร้างผสมทั่วไปกับ โครงสร้างผสมมาตรฐาน โดย โครงสร้างแกนกลางแบบเฉพาะของตัวเร่งแคปซูลซีโอไลต์ ถูกกำจัดผลกระทบอย่างชัดเจน ด้วยการ ควบคุมการสังเคราะห์ของ DME จาก syngas ในเวลาเดียวกัน จะสามารถยับยั้งผลกระทบข้างเคียงจาก ปฏิกิริยากำจัดน้ำของ DME ได้

## บทที่ 3

### 3.1 อุปกรณ์การทดลอง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al)เพื่อใช้ในการสังเคราะห์DME โดยอาศัยการตกตะกอนร่วมซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

1. Water Bath :Mettler: WNB 14
2. บีกเกอร์ แท่งแก้วคนสาร ขวดน้ำกลั่น
3. กรวยแยก
4. มอเตอร์และใบกวน
5. ชุดอุปกรณ์การกรอง
6. เครื่องวัดค่า pH : Denver Instrument :UltraBASIC UB-10
7. เครื่องโซนิกเตเตอร์ : Model 1860QTD



รูปที่3.1 เครื่องวัดค่า pH



รูปที่ 3.2 เครื่องโซนิกเตเตอร์

8. ตู้อบ : Mettler : UNB 300
9. เตาเผา : Chavachote : L9/12P

10. ถ้วยระเหย
11. แท่งแก้วคนสาร
12. ชุดขาตั้ง, แคลมป์จับ และ โอริง
13. หลอดหยดสาร
14. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) : Siemens: SRS3400
15. X-ray Diffractometer (XRD) : Siemens : D8 Advance
16. Surface Area and Porosity Analyzer (BET) : ASAP 2020

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

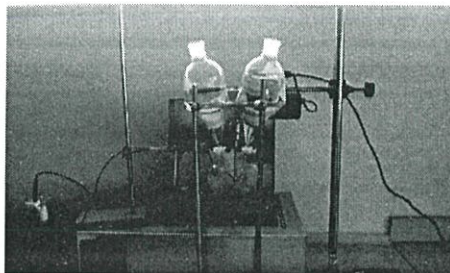
1. น้ำกลั่นปราศจากไอออน
2. คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) assay 99.5% บริษัท Laboratory Reagents & Fine Chemicals
3. ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) assay 98% บริษัท Laboratory Reagents & Fine Chemicals
4. อลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) assay 98% บริษัท Laboratory Reagents & Fine Chemicals
5. เซอร์โคเนียมไนเตรดไฮโดรคลอริก ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 98+% บริษัท ACROS ORGANICS
6. ซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite
7. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) assay 99.5% - 100.5% บริษัท Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH

### 3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรดซิงค์ไนเตรดและอลูมิเนียมไนเตรดในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา





รูปที่ 3.3 การจัดเตรียมอุปกรณ์ ของวิธีการตกตะกอนร่วม

เตรียมสารละลาย คอปเปอร์ไนเตรต,ซิงค์ไนเตรต และอลูมิเนียมไนเตรตในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล กับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต แล้วหยดลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำที่ปราศจากไอออนผสมกัน โดยใช้เครื่องปั่นกวนที่มีใบพัดช่วยในการผสม และทำในอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้ได้ 7 ขณะที่กำลังตกตะกอนจากนั้นตั้งตะกอนทิ้งไว้ 1 คืน กรองและล้างตะกอน ของสารประกอบเมทัลคาร์บอเนต อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ข้ามคืนและนำไปเผาCalcination ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่อง TGA (thermal gravimetric analysis) เพื่อยืนยันอุณหภูมิการเผา Calcination เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ คือ 3 องศาเซลเซียส/นาที

### 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

ทำการเจือละลายเซอร์โคเนียม ไนกรดไฮโดรคลอริก ลงในซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ในปริมาณ 0,2,4,6 % โดยน้ำหนักด้วยวิธี Incipient wetness impregnation (ICP) โดยใช้คลื่นอัลตราซาวด์ ในการผสมระหว่าง Ferrierite กับ เซอร์โคเนียมโดยใช้ปริมาณเซอร์โคเนียม 2,4,6 % โดยน้ำหนัก จากการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด ปริมาณ ซีโอไลท์ชนิด Ferrierite และ Zr มีดังนี้

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณ สารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณซีโอไลท์	ปริมาณ Zr	ปริมาณ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	ปริมาณน้ำ
Ferrierite เจือด้วย Zr 2%	4.9 g	0.1 g	0.3541 g	2.74 ml
Ferrierite เจือด้วย Zr 4%	4.8 g	0.2 g	0.7082 g	2.68 ml
Ferrierite เจือด้วย Zr 6%	4.7 g	0.3 g	1.0623 g	2.63 ml

ทำการหดยสารละลายเซอร์โคเรเนตคลอไรด์ ลงในกรวยระเหยที่มีซีโอไลท์ชนิด Ferrierite เป็นเวลา 30 นาทีในเครื่องโซนิกเคเตอร์ ที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปประเหยที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง อบที่ 120 องศาเซลเซียสข้ามคืน และนำไปเผา Calcination ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.4 การระเหย ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

### 3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากขั้นตอนต่าง ๆ นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

ตารางที่ 3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องทำการตรวจเอกลักษณ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	XRD	XRF	BET
Cu,Zn,Al oxide	✓	✓	✓
Ferrierite	✓	✓	✓
Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 2%wt.	✓	✓	✓
Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 4%wt.	✓	✓	✓
Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 6%wt.	✓	✓	✓

3.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) วิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิในการให้ความร้อนกับสารตัวอย่าง

3.4.2 X-ray fluorescence spectrometry (XRF) วิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารตัวอย่าง

3.4.3 X-ray Diffractometer (XRD) วิเคราะห์เฟสธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

3.4.4 Surface Area and Porosity Analyzer (BET) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรของสารตัวอย่าง

## บทที่ 4

### การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

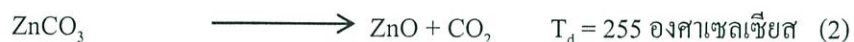
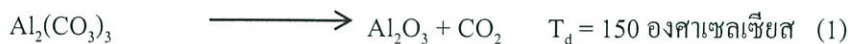
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) โดยเจือZr บนFerrierite เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดโดยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาลักษณะทางกายภาพ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวจะถูกนำมาตรวจวิเคราะห์ลักษณะต่างๆ ได้แก่ การตรวจหาธาตุองค์ประกอบด้วย XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometry) วิเคราะห์หาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD (X-Ray Diffraction Spectrometry) และวิเคราะห์หาพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET ( Surface area and Porosity Analyzer)

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (Cu,Zn,Al)

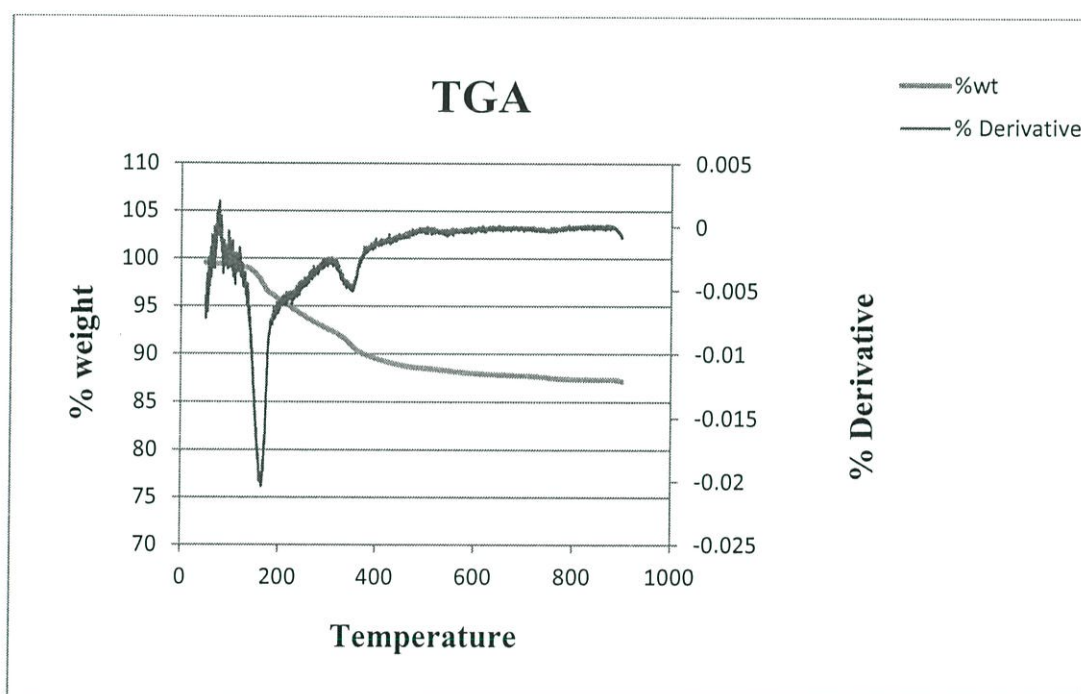
##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิการเผา Calcination

ในการหาอุณหภูมิการเผาใช้การตรวจวิเคราะห์ด้วย TGA (Thermal gravimetric analysis) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักของสารตัวอย่างในแต่ละช่วงอุณหภูมิซึ่งการเปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิ[18]มีความสำคัญต่อการเผา Calcinationของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al)จากการตรวจวัด จากกราฟของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยที่ช่วงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 117.442 องศาเซลเซียสพบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 2.55 % เป็นการสูญเสียน้ำหนักที่เกิดจากการระเหยของน้ำที่มีอยู่ในสารตั้งต้น ต่อมาพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 117.44องศาเซลเซียสถึง153.49 องศาเซลเซียสมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 1.01 % โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ 146.81องศาเซลเซียสมีความสอดคล้องกับการสลายตัวของน้ำผลึกที่มีอยู่ในสารตั้งต้น ต่อมาพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 153.49องศาเซลเซียส ถึง423.26องศาเซลเซียสมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 7.96% ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของ  $Al_2(CO_3)_3$ ,  $ZnCO_3$  และ  $CuCO_3$  เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิการสลายตัว150 องศาเซลเซียส, 255 องศาเซลเซียส และ289 องศาเซลเซียส ตามลำดับดังแสดงในสมการที่(1),(2)และ(3)[19],[20],[21] หลังจากอุณหภูมิ 289 องศาเซลเซียส พบว่ายังมีการสลายตัวทางความร้อนอย่างต่อเนื่อง การสลายตัวทางความร้อนนี้อาจเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของ  $CuCO_3$  และ  $ZnCO_3$  ที่ยังคงเหลืออยู่ เนื่องจากการใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์นี้คือ20 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นอัตราที่ค่อนข้างเร็วเมื่อเทียบกับอัตราการส่งผ่าน

ความร้อนจากเตาไปยังสารตัวอย่างจึงทำให้มีโอกาที่จะพบการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวทางทฤษฎี



และการเปลี่ยนแปลงที่ช่วงอุณหภูมิช่วง 423.257 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่สารเกิดปฏิกิริยาเมทัลออกไซด์เป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์จึงทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลการตรวจหาอุณหภูมิการเผา

#### 4.1.2 การตรวจวิเคราะห์ผลรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์

การตรวจวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์(XRF:X-Ray Fluorescence Spectrometry) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) โดยการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ก่อนเผาพบว่าปริมาณของธาตุO20.9%โดยมวลปริมาณธาตุAl 1.91%โดยมวลปริมาณธาตุCu 52.2% โดยมวล และปริมาณธาตุZn 24.8% โดยมวล โดยการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ไซค์หลังเผา พบว่ามีปริมาณของธาตุO 21.0% โดยมวล ปริมาณธาตุAl 2.0% โดยมวล ปริมาณธาตุCu 51.1% โดยมวล และปริมาณธาตุZn 25.9% โดยมวล พบว่าเป็นไปตามอัตราส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ และปริมาณของออกซิเจนเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้ความเป็นออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์

ชื่อธาตุองค์ประกอบ	O (%)	Al (%)	Cu (%)	Zn (%)
Cu, Zn, Al Oxide ก่อนเผา	20.9	1.91	52.2	24.8
Cu, Zn, Al Oxide หลังเผา	21.0	2.0	51.1	25.9

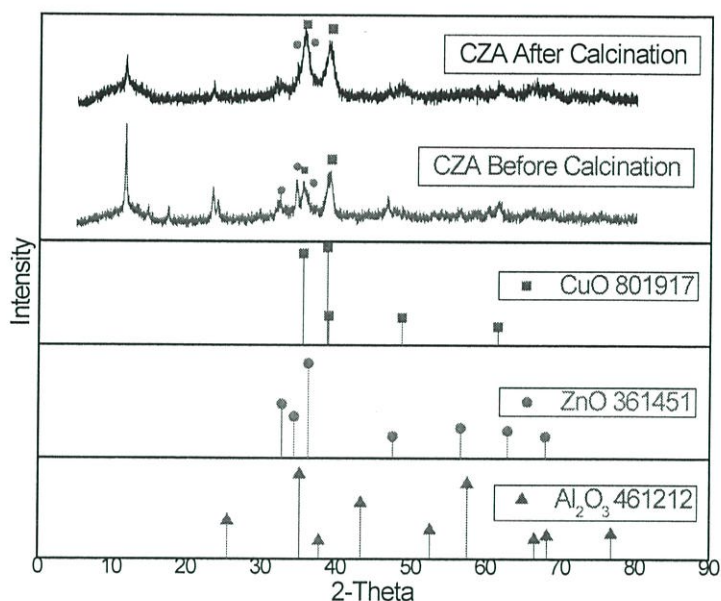
#### 4.1.3 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

การตรวจวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) เพื่อใช้วัดวัฏภาคของสารประกอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (Cu,Zn,Al:CZA) โดยทำการตรวจวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ก่อนทำการเผา และหลังเผาโดยการตั้งค่าการตรวจวัด  $2\theta$  คือ  $5^\circ - 80^\circ$  อัตราการตรวจวัดคือ  $0.02^\circ$  ต่อวินาที ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างก่อนเผา พบพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 32.15234.43 และ 36.253 ซึ่งมีรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐาน ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs หมายเลข 361451 และยังพบพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 35.505, 38.736 และ 38.933 ซึ่งมีรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐาน CuO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs หมายเลข 801917 แต่ไม่พบตำแหน่งพิกของ  $Al_2O_3$  เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์นั้น ใช้อัตราส่วนของ Cu:Zn:Al คือ 6:3:1 จะเห็นได้ว่าปริมาณของ Al ที่ใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นมีปริมาณที่น้อยมากและเมื่อทำการตรวจวิเคราะห์ผล XRF พบปริมาณของ Al เพียงแค่ 1.91% โดยมวล จึงอาจเป็นผลให้การตรวจวัดของเครื่อง XRD ไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้และตำแหน่งของพิกหลักของ  $Al_2O_3$  ใกล้เคียงกับตำแหน่งพิกหลักของสารประกอบออกไซด์ Cu และ Zn ซึ่งมีอยู่ในปริมาณมากจึงอาจส่งผลให้เกิดการบดบังพิกของ  $Al_2O_3$  ได้ ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วย XRD ข้างต้นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ (Cu,Zn,Al) การที่มีการตรวจพบว่าสารตัวอย่างก่อนเผานั้นเป็นสารประกอบออกไซด์

ซึ่งจากกระบวนการวิธีการทดลองนั้นคือสารตั้งต้นเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่ากระบวนการอบที่มีพลังงานมากพอที่ทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนที่ทำให้สารประกอบคาร์บอนแตกกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ได้ การสลายตัวทางความร้อนนี้เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ข้อมูลอ้างอิงข้างต้น เนื่องจากข้อมูลอ้างอิงทำการเตรียมผงที่มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ระดับไมครอน มีการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบคาร์บอเนตเป็นสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง แต่สารตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนของการประกอบคาร์บอเนตเป็นสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$  และ  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  กลายเป็น  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

และวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างหลังเผา พบพีกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $34.43^\circ$  และ  $36.253^\circ$  ซึ่งมีรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐาน  $\text{ZnO}$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs หมายเลข 361451 และยังพบพีกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $35.505^\circ$ ,  $38.736^\circ$  และ  $38.933^\circ$  ซึ่งมีรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐาน  $\text{CuO}$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs หมายเลข 801917 แต่ไม่พบตำแหน่งพีกของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์นั้นใช้อัตราส่วนของ  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}$  คือ 6:3:1 จะเห็นได้ว่าปริมาณของ Al ที่ใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นมีปริมาณที่น้อยมากและเมื่อทำการตรวจวิเคราะห์ผล XRF พบปริมาณของ Al เพียงแค่ 2.0% โดยมวล จึงอาจเป็นผลให้การตรวจวัดของเครื่อง XRD ไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้และตำแหน่งของพีกหลักของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ใกล้เคียงกับตำแหน่งพีกหลักของสารประกอบออกไซด์ Cu และ Zn ซึ่งมีอยู่ในปริมาณมาก สังเกตได้จากพื้นที่ใต้กราฟและความสูงของพีกเพิ่มมากขึ้นจึงอาจส่งผลให้เกิดการบดบังพีกของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ได้และจากการคำนวณหาค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคโดยใช้สมการ Scherrer equation ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ก่อนเผาและหลังเผามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลง (ภาคผนวก ข, 63)



รูปที่ 4.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ Cu,Zn,Al (CZA)

#### 4.1.4 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยใช้การวิเคราะห์ Surface area and porosity analyzer (BET) พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนที่สำคัญที่จะส่งผลต่อความว่องไว หรือความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) คือ 87.92 m<sup>2</sup>/g และปริมาตรรูพรุน 0.3144 cm<sup>3</sup>/g

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์

	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	PoreVolume (cm <sup>3</sup> /g)	Average Pore Diameter (Å)
Cu, Zn, Al Oxide	87.92	0.3144	222.9

#### 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ที่ทำการเจือ Zr

ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ที่ทำการเจือด้วย Zr 2%, 4% และ 6% ด้วยเทคนิค Incipient wetness impregnation (ICI) โดยทำการตรวจเอกลักษณ์ดังนี้

##### 4.2.1 การตรวจวิเคราะห์ผลรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์

การตรวจวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF: X-Ray Fluorescence Spectrometry) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite และ Ferrierite

ที่เจือด้วย Zr 2%, 4% และ 6% พบว่าปริมาณธาตุของ Ferrierite ที่เป็นวัตถุดิบ มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 53.1%, Si 46.4% และ Al 0.161% โดยมวล Ferrierite มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 53.0% และ Si 46.4% โดยมวล Ferrierite ที่เจือ 2% Zr มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 51.9%, Si 44.5% และ Zr 3.58% โดยมวล Ferrierite ที่เจือ 4% Zr มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 50.1%, Si 41.4% และ Zr 8.32% โดยมวล Ferrierite ที่เจือ 6% Zr มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 48.7%, Si 39.0% และ Zr 12.1% โดยมวลพบว่าปริมาณ Zr เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนปริมาณที่เจือลงไป ปริมาณของ Si ลดลงตามอัตราส่วนของปริมาณซีโอไลท์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยากรด

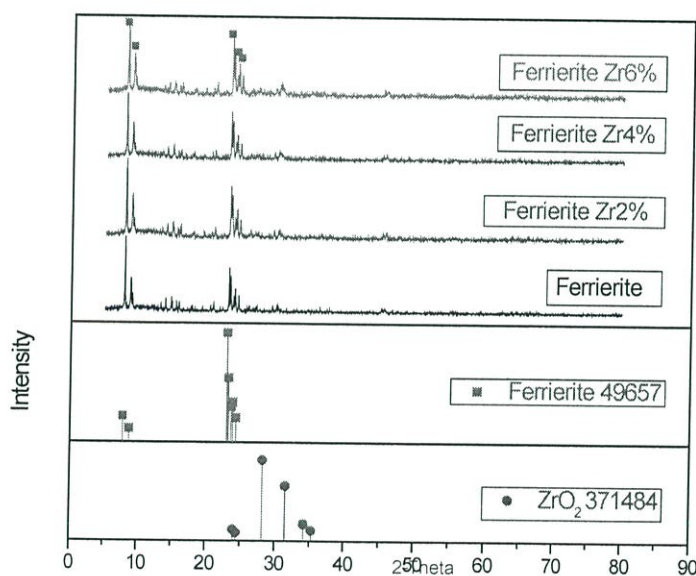
ชื่อสาร	O	Si	Al	Fe	Cu	Ni	Zr
Ferrierite raw-material	53.1%	46.4%	0.161%	0.132%	0.140%		
Ferrierite	53.0%	46.4%		0.123%	0.142%	0.209%	
Ferrierite เจือ 2% Zr	51.9%	44.5%					3.58%
Ferrierite เจือ 4% Zr	50.1%	41.4%					8.32%
Ferrierite เจือ 6% Zr	48.7%	39.0%					12.1%

#### 4.2.2 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

การตรวจวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) เพื่อใช้วัดวัฏภาคของสารประกอบ ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 2%, 4% และ 6% โดยการตั้งค่าการตรวจวัด  $2\theta$  คือ  $5^\circ - 80^\circ$  อัตราการตรวจวัดคือ  $0.02^\circ$  ต่อวินาที พบพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  7.935, 8.770, 23.069, 23.296 และ 23.945 ซึ่งมีรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานของซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs หมายเลข 49657 ไม่ปรากฏพีคของ  $ZrO_2$  เนื่องจาก  $ZrO_2$  เข้าไปในรูพรุนของ Ferrierite และเนื่องจากตำแหน่งพีคที่  $2\theta$  23.069 ของ Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 2%, 4% และ 6% เมื่อเทียบกับ Ferrierite ที่ไม่ได้ทำการเจือเกิดการขยับของพีคออกไปเนื่องจากภายในรูพรุนของ Ferrierite มี Zr ที่ทำการเจือลงไปในแต่ละอัตราส่วน จึงทำให้ค่า d spacing ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนไป การขยับออกของพีคมากขึ้นดังตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นทราบว่า Zr ที่เข้าไปในรูพรุนของ Ferrierite มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนที่เจือลงไป และจากการคำนวณหาค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคโดยใช้สมการ Scherrer equation ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด Ferrierite โดยเจือ Zr มีแนวโน้มให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลง เมื่อทำการเจือปริมาณของ Zr เพิ่มขึ้น (ภาคผนวก ข, 64)

ตารางที่ 4.4 แสดง  $2\theta$  ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Ferrierite ที่เจือ Zr

$2\theta$	JCPDS (49657)	ปริมาณ Zr ที่เจือใน Ferrierite			
		0%	2%	4%	6%
ตำแหน่งที่ 1	7.850	7.935	8.023	8.040	8.073
ตำแหน่งที่ 2	8.780	8.880	8.894	8.915	8.918
ตำแหน่งที่ 3	22.975	23.069	23.161	23.180	23.218
ตำแหน่งที่ 4	23.195	23.296	23.402	23.420	23.441
ตำแหน่งที่ 5	23.843	23.945	23.980	23.990	24.097



รูปที่ 4.3 ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite ที่เจือ Zr

#### 4.2.3 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยใช้การวิเคราะห์ Surface area and porosity analyzer (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 2%, 4% และ 6% พบว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite ลดลงเมื่อทำการเจือ Zr ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากที่สุดถึง  $568.8 \text{ m}^2/\text{g}$  รองลงมาคือ ซีโอไลต์

ชนิด Ferrierite ที่เจือ Zr 2% มีพื้นที่ผิวสัมผัส 564.2 m<sup>2</sup>/g ซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ที่เจือ Zr4% มีพื้นที่ผิวสัมผัส 513.4 m<sup>2</sup>/g และ Ferrierite ที่เจือ Zr6% มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุด คือ 444.8m<sup>2</sup>/g เมื่อทำการเจือ Zr ในอัตราส่วนที่มากขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของ ซีโอไลท์ชนิด Ferrierite ลดน้อยลงเนื่องจาก Zr เข้าไปอยู่ในรูพรุนของ Ferrierite ปริมาตรรูพรุนของซีโอไลท์ ชนิด Ferrierite ที่เจือด้วย Zr2% 0.1055 cm<sup>3</sup>/g Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 4% 0.1069 cm<sup>3</sup>/g Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 6% 0.0725 cm<sup>3</sup>/g เมื่อทำการเจือ Zr ในอัตราส่วนที่มากขึ้นทำให้ปริมาตรรูพรุนลดน้อยลงตามลำดับเนื่องจาก Zr เข้าไปอยู่ในรูพรุนของ Ferrierite แต่เนื่องจาก Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 6% ปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของ Ferrierite จึงทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยลดลง

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรด

	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average Pore Diameter (Å)
Ferrierite	568.8	0.1057	25.51
FerrieriteZr 2%	564.2	0.1075	25.06
FerrieriteZr 4%	513.4	0.1069	26.84
FerrieriteZr 6%	444.8	0.0725	25.11

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเรื่องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu, Zn, Al) โดยการเจือZrบน Ferrite โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซีโอไลท์ชนิด Ferriteเจือด้วย Zr 0%, 2%, 4%, 6% wt.ด้วยเทคนิค Incipient Wetness Impregnation (ICP) เพื่อศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) อุณหภูมิ 153.49 องศาเซลเซียส ถึง 423.26 องศาเซลเซียสมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 7.96% ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของ  $Al_2(CO_3)_3$ ,  $ZnCO_3$  และ  $CuCO_3$  เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ซึ่งการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุองค์ประกอบก่อนและหลังเผา O20.9%, 21.0%โดยมวลปริมาณธาตุAl 1.91%, 2.0%โดยมวล ปริมาณธาตุCu 52.2%, 51.1% โดยมวล และปริมาณธาตุZn 24.8%, 25.9% โดยมวล การวิเคราะห์ห้วงภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  เท่ากับ 34.43 และ 36.253 ของZnO35.505, 38.736 และ38.933ของ CuOการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์(Cu,Zn,Al) คือ 87.92 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุน 0.3144 cm<sup>3</sup>/g และ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 222.9Å และตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลท์ชนิด Ferriteเจือด้วย Zr 0%, 2%, 4%, 6%การวิเคราะห์ปริมาณของธาตุองค์ประกอบFerriteที่เป็นวัตถุดิบ มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 53.1%, Si 46.4% และAl 0.161%โดยมวล Ferriteมีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 53.0%และ Si 46.4% โดยมวล Ferriteที่เจือ 2%Zr มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 51.9%, Si 44.5%และZr 3.58% โดยมวลFerriteที่เจือ 4%Zr มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 50.1%, Si 41.4%และZr 8.32% โดยมวล Ferriteที่เจือ6%Zr มีธาตุองค์ประกอบดังนี้ O 48.7%, Si 39.0%และZr 12.1% การวิเคราะห์ห้วงภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ตำแหน่ง 2 $\theta$ 7.935,8.880,23.069 ,23.296 และ23.945 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวซีโอไลท์ชนิด Ferrite568.8 m<sup>2</sup>/g ซีโอไลท์ชนิด Ferrite ที่เจือ Zr 2%564.2 m<sup>2</sup>/gซีโอไลท์ชนิด Ferrite ที่เจือ Zr4% 513.4 m<sup>2</sup>/g และFerrite ที่เจือ Zr6% 444.8m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนของซีโอไลท์ ชนิดFerrite0.1057cm<sup>3</sup>/g ซีโอไลท์ ชนิดFerriteที่เจือด้วย Zr2% 0.1055 cm<sup>3</sup>/g Ferriteที่เจือด้วย Zr 4% 0.1069 cm<sup>3</sup>/g Ferriteที่เจือด้วย Zr 6% 0.0725 cm<sup>3</sup>/g

ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซีโอไลต์ ชนิดFerrierite 25.51Å ซีโอไลต์ ชนิดFerrierite ที่เจือด้วย Zr 2% 25.06Å Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 4% 26.84Å Ferrierite ที่เจือด้วย Zr 6% 25.11Å

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu, Zn, Al Oxide และซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite ที่ทำการเจือด้วย Zr มาทำการบดผสมกันเพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมได้

5.2.2 ควรทำการวิเคราะห์องค์ประกอบความเป็นผลึก

5.2.3 ควรเจือโลหะชนิดอื่น เช่น Ag, NH<sub>4</sub>F, Mo, Pt และ colloidal silica ในซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของโลหะชนิดต่างๆ

5.2.4 ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบกับเครื่องปฏิกรณ์จริง เพื่อทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดDME จากแก๊สสังเคราะห์ที่เตรียมว่าสามารถใช้งานได้จริงและมีประสิทธิภาพตามที่คาดการณ์ไว้

## เอกสารอ้างอิง

- [1]. Troy A. Semelsberger , Rodney L. Borup , Howard L. Greene. (2006). "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel". *Journal of Power Sources*, 156 (2006), 497–511.
- [2]. Reza Khoshbin, Mohammad Haghghi. (2013). "Direct syngas to DME as a clean fuel : The beneficial use of ultrasound for preparation of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZAM-5 nanocatalyst". *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013), 1111 -1122.
- [3]. มานิตย์ ดวงเพิ่มมาตร. "การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต". วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2554.
- [4]. กุลธิดา คีร์รัตน์ และ ณีติวรรณ ชรรณประสม. "การสังเคราะห์ไดเมทิลที่อุณหภูมิต่ำ". วิทยานิพนธ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [5]. <http://thaipublica.org/2011/10/ptt-dme-lpg/> คืบหาวันที่ 6 ตุลาคม 2556 เวลา 01.30 น.
- [6]. [http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl\\_Ether.pdf](http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf). คืบหาวันที่ 6 ตุลาคม 2556 เวลา 01.45 น.
- [7]. จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษณานุรักษ์. (2547) การเร่ง ปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์ (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. 146- 149.
- [8]. [http://gsmis.gs.kku.ac.th/publish/get\\_file?name23R309.pdf&path=public/publish\\_files/file/original/3/2012-11-26\\_GsPublishConference\\_10043.pdf&content\\_type=application/pdf](http://gsmis.gs.kku.ac.th/publish/get_file?name23R309.pdf&path=public/publish_files/file/original/3/2012-11-26_GsPublishConference_10043.pdf&content_type=application/pdf) คืบหาวันที่ 9 ตุลาคม 2556 เวลา 00.30 น.
- [9]. [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569) คืบหาวันที่ 19 กุมภาพันธ์ 2557 เวลา 15.45 น
- [10]. [http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf\\_XRFs.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf_XRFs.htm) คืบหาวันที่ 13 ตุลาคม 2556 เวลา 21.50 น.

- [11]. [http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm) คืบหาวันที่ 13 ตุลาคม 2556 เวลา 21.30 น.
- [12]. [http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/facilities\\_detail.php?categoryid=17&category\\_subid=32&detailid=122](http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/facilities_detail.php?categoryid=17&category_subid=32&detailid=122) คืบหาวันที่ 13 ตุลาคม 2556 เวลา 22.30 น.
- [13]. P.S. Sai Prasad, Jong WookBae, Suk-Hwan Kang, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun. (2008). "Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites". *Fuel Processing Technology*, 89 (2 0 0 8), 1281 – 1286.
- [14]. Suk-Hwan Kang, Jong WookBae, Ki-Won Jun , H.S. Potdar. (2008). " Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr-modified zeolites". *Catalysis Communications*, 9(2008), 2035–2039.
- [15]. Reza Khoshbin , Mohammad Haghghi , NazliAsgari. (2013). "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub>-modified clinoptilolite at high pressures:Surface properties and catalytic performance". *Materials Research Bulletin*, 48 (2013), 767–777.
- [16]. DongsenMaoa, JianchaoXia , Bin Zhang , Guanzhong Lu. (2010). "Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite". *Energy Conversion and Management*, 51 (2010), 1134–1139.
- [17]. WenshengNing ,HangyanShen , Huazhang Liu. (2001). " Study of the effect of preparation on CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Applied Catalysis A: General*, 211 (2001), 153–157.
- [18]. KitimaPinkaw , Guohui Yang , TharapongVitidsant , Yuzhou Jin , ChunyangZeng ,Yoshiharu Yoneyama, NoritatsuTsubaki . (2013). "A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas". *Fuel*, 111 (2013), 727–732.
- [19] Supab Choopun, Niyom Hongsith and Ekasiddh Wongrat (2010). *Metal-Oxide Nanowires by ThermalOxidation Reaction Technique, Nanowires, Paola Prete (Ed.)*. (n.p.): InTech. 2010. 97-114.

- [20] Mohammad Hossein Habibi, Bahareh Karimi. "Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol-gel thermal decomposition of a CuCO<sub>3</sub> and ZnCO<sub>3</sub>: TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations". (2013). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (n.p.)(2013), (n.p.).
- [21] Sylvia Britto, P. Vishnu Kamath. "Thermal, solution and reductive decomposition of Cu-Al layered double hydroxides into oxide products". (2009). *Journal of Solid State Chemistry*. 182 (2009), 1193-1199.
- [22]. สิริรัตน์ อยู่เวียงไชย. (2010). ผลของซีโอไลท์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## 2. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์

ทำการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ไนเตรตซิงค์ไนเตรต และอลูมิเนียมไนเตรตในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยา



โดย มีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

อัตราส่วน Cu:Zn:Al oxide = 6:3:1 โดยโมล

2.1 ต้องการชั่ง CuO = 6 g

$$\frac{X}{6} = \frac{79.55}{262.88}$$

$$X = 1.8157 \text{ g}$$

$$\text{หาโมล mol} = \frac{1.8157}{79.55}$$

$$\text{Mol} = 0.02282 \text{ mol}$$

$$\text{ดังนั้นต้องการชั่ง } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.02282 \times 241.60 = 5.5133 \text{ g}$$

2.2 ต้องการซ้<sup>่</sup>ง ZnO = 3 g

$$\frac{x}{3} = \frac{81.37}{262.88}$$

$$X = 0.9286 \text{ g}$$

$$\text{หาโมล mol} = \frac{0.9286}{81.37}$$

$$\text{Mol} = 0.01141 \text{ mol}$$

ดังนั้นต้องการซ้<sup>่</sup>ง  $\text{Zn}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.01141 \times 297.48 = 3.3942 \text{ g}$

2.3 ต้องการซ้<sup>่</sup>ง  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \text{ g}$

$$\frac{x}{1} = \frac{101.96}{262.88}$$

$$X = 0.3879 \text{ g}$$

$$\text{หาMol mol} = \frac{0.3879}{101.96}$$

$$\text{Mol} = 0.003804 \text{ mol}$$

ดังนั้นต้องการซ้<sup>่</sup>ง  $2\text{Al}[\text{NO}_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.003804 \times 375.12 = 1.4269 \text{ g}$

2.4 ใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในการช่วยตกตะกอน

$$\text{Mol Na}_2\text{CO}_3 = \text{mol Cu} + \text{mol Zn} + \text{mol Al}$$

$$= 0.02282 + 0.01141 + 0.003804$$

$$= 0.037724 \text{ Mol}$$

ปริมาณที่จะต้องใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.037724 \times 106$

$$= 3.9987 \text{ g}$$

### 3. วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

#### 3.1 วิธีการคำนวณการเตรียมเซอร์โคเนียมที่ทำการเจือลงใน Ferrierite

3.1.1 ซีโอไลต์ชนิดFerrieriteมีขนาดรูพรุน คือ 0.56 cm<sup>3</sup>/g ทำการเจือสารละลายเซอร์โคเนียม 2%

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g                      เจือZr                      2 g

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

เพราะฉะนั้น ในตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะต้องใช้ ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite 4.9 g และ Zr 0.1 g

3.1.2 ซีโอไลต์ชนิดFerrieriteมีขนาดรูพรุน คือ 0.56 cm<sup>3</sup>/g ทำการเจือสารละลายเซอร์โคเนียม 4%

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g                      เจือZr                      4 g

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

เพราะฉะนั้น ในตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะต้องใช้ ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite 4.8 g และ Zr 0.2 g

3.1.3 ซีโอไลต์ชนิดFerrieriteมีขนาดรูพรุน คือ 0.56 cm<sup>3</sup>/g ทำการเจือสารละลายเซอร์โคเนียม 6%

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g                      เจือZr                      6 g

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

เพราะฉะนั้น ในตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะต้องใช้ ซีโอไลต์ ชนิด Ferrierite 4.7 g และ Zr 0.3 g

### 3.2 เตรียม สารละลายเซอร์โคเนตคลอไรด์

3.2.1 ต้องการ Zr 2% = 0.1 g จากการคำนวณข้างต้น

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

3.2.2 ต้องการ Zr 4% = 0.2 g จากการคำนวณข้างต้น

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

3.2.3 ต้องการ Zr 6% = 0.3 g จากการคำนวณข้างต้น

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

### 3.3 กำหนดปริมาณน้ำในการละลายเซอร์โคเนตคลอไรด์

3.3.1 ขนาดรพูนของซีโอไลต์  $\times$  ปริมาณของ ซีโอไลต์ ที่ทำการเจือ Zr 2% คือ

$$4.9 \text{ ml/g} \times 0.56 \text{ g} = 2.74 \text{ ml}$$

3.3.2 ขนาดรพูนของซีโอไลต์  $\times$  ปริมาณของ ซีโอไลต์ ที่ทำการเจือ Zr 4% คือ

$$4.8 \text{ ml/g} \times 0.56 \text{ g} = 2.68 \text{ ml}$$

3.3.3 ขนาดรพูนของซีโอไลต์  $\times$  ปริมาณของ ซีโอไลต์ ที่ทำการเจือ Zr 6% คือ

$$4.7 \text{ ml/g} \times 0.56 \text{ g} = 2.63 \text{ ml}$$

## ภาคผนวก ข

## ผลการตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์

## 1. ผลการตรวจวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

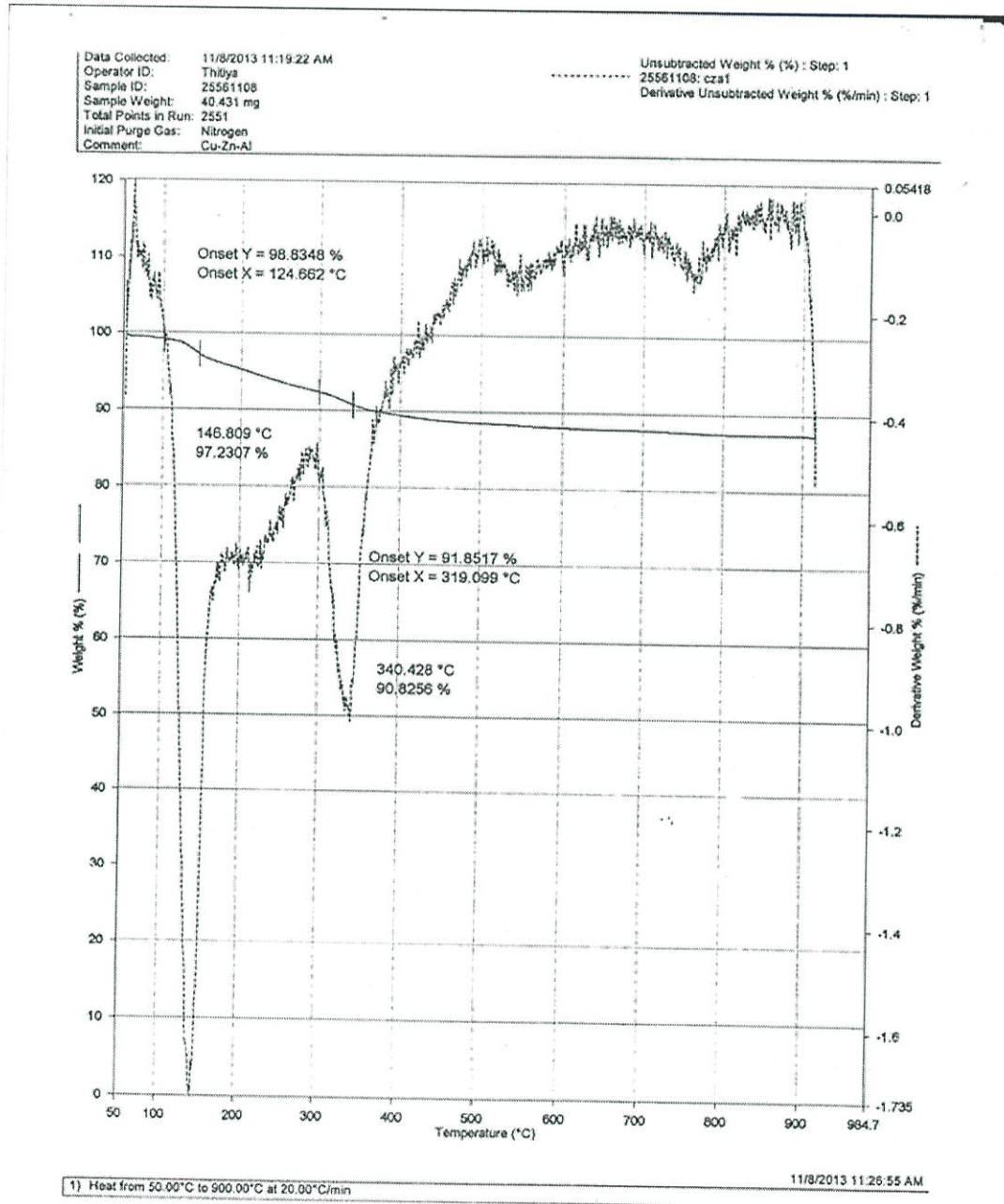
## 1.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิครังสีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

ชื่อสาร	ธาตุ										
	O	Si	Al	Fe	Cu	Ni	Zr	Zn	Compton	Rayleigh	Norm.
Cu,Zn,Al ก่อนเผา	1.91%		1.91%		52.2%			24.8%	0.88	1.14	100%
Cu,Zn,Al หลังเผา	21.0%		2.00%		51.1%			29.9%	1.00	1.15	100%
Ferrierrite วัตถุดิบ	53.1%	46.4%	0.161%	0.132%	0.140%				0.93	1.12	100%
Ferrierrite pure	53.0%	46.4%		0.123%	0.142%	0.209%			0.93	1.11	100%
Ferrierrite 2% Zr	51.9%	44.5%					3.58%		0.93	1.12	100%
Ferrierrite 4% Zr	50.1%	41.4%					8.32%		0.83	1.06	100%
Ferrierrite 6% Zr	48.7%	39.0%					12.1%		0.78	1.04	100%

## 1.2 ผลการวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิครังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

ชื่อสาร	สารประกอบ										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	NiO	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	Compton	Rayleigh	Norm.
Cu,Zn,Al ก่อนเผา	3.62%			65.4%				30.9%	0.88	1.14	100%
Cu,Zn,Al หลังเผา	3.77%			63.9%				32.2%	1.00	1.15	100%
Ferrierrite วัดสุฉิบ	0.304%	99.2%	0.189%	0.175%					0.93	1.12	100%
Ferrierrite pure			0.176%	0.178%	0.266%	99.2%			0.93	1.11	100%
Ferrierite 2% Zr wet						95.1%	4.83%		0.93	1.12	100%
Ferrierite 4% Zr wet						88.6%	11.2%		0.83	1.06	100%
Ferrierite 6% Zr wet						83.5%	16.3%		0.78	1.04	100%

## 2.ผลการตรวจวิเคราะห์ห่อถุณหภูมิมิ



Ref: 201302A

### 3. ผลการคำนวณค่าเฉลี่ยขนาดผลึก โดยใช้สมการ Scherrer equation

จากสมการ Scherrer equation คำนวณหาขนาดอนุภาค

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

3.1 ตารางแสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์

#### 3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ก่อนเผา

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.197	-	0.197	0.197	35.481	423	0.269	42.3
2	0.236	-	0.236	0.236	38.693	357	0.293	35.7
3	0.394	-	0.394	0.394	39.15	214	0.483	21.4
average								33.13333333

#### 3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์หลังเผา

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.63	-	0.63	0.63	35.627	132	0.855	13.2
2	0.315	-	0.315	0.315	38.747	267	0.391	26.7
3	0.315	-	0.315	0.315	39.143	268	0.387	26.8
average								22.23333333

3.2 ตารางแสดงผลการคำนวณขนาดผลึกด้วย สมการ Scherrer equation ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา  
กรด Ferrierite โดยเจือ Zr

3.2.1 Ferrierite

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.098	-	0.098	0.098	7.935	813	0.617	81.3
2	0.059	-	0.059	0.059	8.77	1350	0.336	135
3	0.098	-	0.098	0.098	23.069	827	0.21	82.7
4	0.098	-	0.098	0.098	23.296	828	0.207	82.8
5	0.098	-	0.098	0.098	23.945	829	0.202	82.9
average								92.94

3.2.2 Ferrierite เจือ Zr 2%

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.098	-	0.098	0.098	8.023	813	0.61	81.3
2	0.118	-	0.118	0.118	8.894	675	0.662	67.5
3	0.118	-	0.118	0.118	23.161	687	0.251	68.7
4	0.098	-	0.098	0.098	23.402	828	0.206	82.8
5	0.118	-	0.118	0.118	24.054	688	0.242	68.8
average								73.82

## 3.2.3 Ferrierite 100 Zr 4%

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.098	-	0.098	0.098	7.966	813	0.614	81.3
2	0.079	-	0.079	0.079	8.806	1009	0.448	100.9
3	0.098	-	0.098	0.098	23.109	827	0.209	82.7
4	0.098	-	0.098	0.098	23.336	828	0.207	82.8
5	0.138	-	0.138	0.138	23.99	589	0.283	58.9
average								81.32

## 3.2.4 Ferrierite 100 Zr 6%

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	B Size [°2Th]	B Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size [Å]	Latt.strain [%]	Cryst.size [nm]
1	0.098	-	0.098	0.098	8.073	813	0.606	81.3
2	0.118	-	0.118	0.118	8.918	675	0.66	67.5
3	0.118	-	0.118	0.118	23.218	687	0.251	68.7
4	0.118	-	0.118	0.118	23.441	688	0.248	68.8
5	0.118	-	0.118	0.118	24.097	688	0.241	68.8
average								71.02