

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอน
อย่างรวดเร็ว เพื่อใช้ผลิตพลังงานทางเลือก

**SYNTHESIS OF COBALT ZINC PYROPHOSPHATE CATALYST
VIA A RAPID PRECIPITATION METHOD FOR PRODUCING
ALTERNATIVE ENERGY**

วรัญญา

จิตสนธิ

วิทยา

กรอบทอง

ศุทธิณี

ภิญโญสิริพันธุ์

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอน
อย่างรวดเร็ว เพื่อใช้ผลิตพลังงานทางเลือก

**SYNTHESIS OF COBALT ZINC PYROPHOSPHATE CATALYST
VIA A RAPID PRECIPITATION METHOD FOR PRODUCING
ALTERNATIVE ENERGY**

| | |
|---------|----------------|
| วรัญญา | จิตสนธิ |
| วิทยา | กรอบทอง |
| ศุทธิณี | ภิญโญสิริพันธ์ |

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

**SYNTHESIS OF COBALT ZINC PYROPHOSPHATE CATALYST
VIA A RAPID PRECIPITATION METHOD FOR PRODUCING
ALTERNATIVE ENERGY**

Waranya Chitsonthi
Witthaya Krobthong
Sutthini Pinyosiripan




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

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว เพื่อใช้ผลิตพลังงานทางเลือก
Synthesis of cobalt zinc pyrophosphate catalyst via a rapid precipitation method for producing alternative energy

ชื่อนักศึกษา นางสาววรัญญา จิตสนธิ
นายวิทยา กรอบทอง
นางสาวศุทธิณี ภิญ โยสุริพันธ์

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

| คณะกรรมการสอบ | ลายมือชื่อ |
|----------------------------|--|
| ดร.สามารถ กงทวีเลิศ |  |
| ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร |  |
| ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ |  |

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

| | | |
|--------------------|--|----------------|
| หัวข้อโครงการพิเศษ | การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว เพื่อใช้ผลิตพลังงานทางเลือก | |
| ชื่อนักศึกษา | นางสาววรัญญา | จิตสนธิ |
| | นายวิทยา | กรอบทอง |
| | นางสาวศุทธิณี | ภิญโญสิริพันธ์ |
| ปริญญา | วิทยาศาสตรบัณฑิต | |
| สาขาวิชา | เคมีอุตสาหกรรม | |
| ปีการศึกษา | 2556 | |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผศ.ดร.มนตรี | ทองคำ |

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษากระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต (CoZnP_2O_7) สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Cociprecipitation method) โดยสารตั้งต้นคือโคบอลต์คลอไรด์ ($\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และมีแหล่งฟอสเฟตคือ กรดฟอสฟอริก (85% w/w, H_3PO_4) โดยแบ่งอัตราส่วนโดยโมลของ Co:Zn ดังนี้ 1:0 , 0.8:0.2 , 0.6:0.4, 0.4:0.6 , 0.2:0.8 และ 0:1 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร โดยตรวจสอบพฤติกรรมทางด้านความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis ,TGA) การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) การตรวจสอบลักษณะผลึกและออสันฐานด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) และการตรวจสอบออสันฐานของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) ซึ่งผลจาก TGA พบว่า อุณหภูมิการแคลไซน์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตเลือกใช้ที่อุณหภูมิ 650°C ขึ้นไป ผลจาก FTIR มีรูปแบบการสั่นพื้นฐาน 2 แบบคือ HPO_4^{2-} และ H_2O จากผลของ XRD พิกที่ปรากฏมีตำแหน่งของ CoZnP_2O_7 ซึ่งตรงกับมาตรฐาน นอกจากนี้ผล SEM พบว่าลักษณะของผลึกที่มีปริมาณ Co สูง เกรนจะมีลักษณะเป็นเหลี่ยม และพบว่าในอัตราส่วนที่มีปริมาณ Zn สูง เกรนจะมีลักษณะกลม

| | | | |
|----------------------|---|--------------|----------------------|
| Title | Synthesis of cobalt zinc pyrophosphate catalyst via a rapid precipitation method for producing alternative energy | | |
| Students | Miss Waranya | Chitsonthi | Student ID. 53050335 |
| | Mr. Witthaya | Krobthong | Student ID. 53050344 |
| | Miss Sutthini | Pinyosiripan | Student ID. 53050364 |
| Degree | Bachelor of science | | |
| Major Program | Industrial Chemistry | | |
| Academic Year | 2013 | | |
| Advisor | Asst.Prof.Dr.Montree Thongkam | | |

ABSTRACT

This special project studied the preparation and characteristics of cobalt zinc pyrophosphate catalyst by the co-precipitation technique. Cobalt chloride ($\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and zinc nitrate ($\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were prepared in substrate using a phosphate source of phosphoric acid (H_3PO_4). Various molecular ratios of Amalgamate Cobalt pyrophosphate ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$) and Zinc pyrophosphate ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) were used: 1:0, 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.4:0.6, 0.2:0.8 and 0:1. Thermo Gravimetric Analysis was used to determine the effect of heat on the materials characteristics, while Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to determine the fundamental oscillation of the catalysts. X-ray diffraction was used to measure the degree determine the crystallinity and amorphous scattering. Scanning Electron Microscopy was used to determine the morphology of the catalysts. The results found, through TGA, that calcination temperatures from 650°C are most suitable for the synthesis of cobalt zinc pyrophosphate. The FTIR had 2 vibration bases, HPO_4^{2-} and H_2O , indicated by the standard of using the position of CoZnP_2O_7 on the XRD peak. SEM results indicated that the Co was high in platelets, while the Zn was high in spheres.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือและความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

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

ขอขอบพระคุณ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดในการทำโครงการพิเศษ

นางสาววรรษญา จิตสนธิ

นายวิทยา กรอบทอง

นางสาวสุทธินี ภิญโญสิริพันธ์

สารบัญ

| | หน้า |
|--|----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | I |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | II |
| กิตติกรรมประกาศ | III |
| สารบัญ | IV |
| สารบัญตาราง | |
| สารบัญรูป | |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 พลังงาน | 4 |
| 2.1.1 ถ่านหิน | 5 |
| 2.1.2 หินน้ำมัน | 6 |
| 2.1.3 ทราชน้ำมัน | 6 |
| 2.1.4 น้ำมันดิบ | 6 |
| 2.1.5 ก๊าซธรรมชาติ | 7 |
| 2.1.6 น้ำมันเชื้อเพลิง | 7 |
| 2.1.7 พลังงานชีวมวล | 7 |
| 2.2 ไคเมทิลอีเทอร์ | 8 |
| 2.2.1 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์ | 8 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 2.2.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง | 13 |
| 2.2.3 ประโยชน์ของใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง | 14 |
| 2.2.4 มาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์ | 14 |
| 2.2.5 ข้อจำกัดที่สำคัญของเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ | 16 |
| 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี | 17 |
| 2.3.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี | 18 |
| 2.3.2 เทอมที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา | 20 |
| 2.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ | 22 |
| 2.4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ | 22 |
| 2.4.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ | 23 |
| 2.5 โลหะฟอสเฟต | 24 |
| 2.5.1 การสังเคราะห์สารในรูปแบบฟอสเฟต | 24 |
| 2.6 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ | 31 |
| 2.6.1 FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) | 31 |
| 2.6.2 Thermogravimetric Analysis (TGA) | 33 |
| 2.6.3 X-ray Diffractometer (XRD) | 34 |
| 2.6.4 Scanning Electron Microscope (SEM) | 34 |
| 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 36 |
| บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย | 40 |
| 3.1 สารเคมี | 40 |
| 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ | 40 |
| 3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา | 41 |
| 3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต | 41 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|-----------|
| 3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ | 42 |
| 3.4.1 วิเคราะห์การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน | 42 |
| 3.4.2 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร | 42 |
| 3.4.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน | 42 |
| 3.4.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค | 42 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล | 43 |
| 4.1 การสังเคราะห์ | 43 |
| 4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร | 45 |
| 4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA | 45 |
| 4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร FT-IR | 47 |
| 4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD | 50 |
| 4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค SEM | 54 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | 58 |
| 5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ | 58 |
| 5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ | 58 |
| 5.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน TGA | 58 |
| 5.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร FT-IR | 59 |
| 5.2.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน XRD | 59 |
| 5.2.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค SEM | 60 |
| 5.3 ข้อเสนอแนะ | 60 |
| เอกสารอ้างอิง | 61 |
| ภาคผนวก | 64 |

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 2.1 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของ DME สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง | 14 |
| ตารางที่ 2.2 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติของ LPG , Diesel Oil และ DME | 16 |
| ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต | 27 |
| ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงน้ำหนักร้อยละของ CoHPO_4 และ ZnHPO_4 | 44 |
| ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงน้ำหนักร้อยละของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วนต่างๆ | 44 |
| ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงการสังเคราะห์โคบอลตซิงค์ไพโรฟอสเฟต | 44 |
| ตารางที่ 4.4 ตารางการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วนต่างๆ | 54 |

สารบัญรูปลูกภาพ

| | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 2.1 กระบวนการที่ใช้ในการผลิต DME หรือ Dimethyl Ether | 11 |
| รูปที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยผ่านกระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล | 11 |
| รูปที่ 2.3 ทำการดึงน้ำออกจากเมทานอลเรียกว่ากระบวนการ Dehydration | 12 |
| รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล | 12 |
| รูปที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการ ดีไฮเดรชันของเมทานอล | 13 |
| รูปที่ 2.6 การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและ การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา | 18 |
| รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาเอกพันธ์ในวัฏภาคแก๊ส | 19 |
| รูปที่ 2.8 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต | 25 |
| รูปที่ 2.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} | 26 |
| รูปที่ 2.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} | 27 |
| รูปที่ 2.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ ในขั้นตอนเพิ่มและลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟต 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} | 28 |
| รูปที่ 2.12 ค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ ในขั้นตอนเพิ่มและลดอุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} | 29 |

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

หน้า

| | |
|--|----|
| รูปที่ 2.13 คำร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300°C ใน กระแสของเมทานอล เป็นระยะเวลา 50 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต, ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h ⁻¹ | 29 |
| รูปที่ 2.14 คำร้อยละการเลือกเกิดโคเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 300°C ใน กระแสของเมทานอล เป็นระยะเวลา 50 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต , ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกา อะลูมิเนียมฟอสเฟต) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h ⁻¹ | 30 |
| รูปที่ 2.15 Michelson interferometer ใน FTIR สเปคโตรมิเตอร์ | 32 |
| รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบของเครื่อง FTIR spectrometer | 33 |
| รูปที่ 2.17 Bragg's law | 34 |
| รูปที่ 2.18 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง SEM | 35 |
| รูปที่ 2.19 SEM of heavy zinc phosphate crystal (500X) | 36 |
| รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของ CoHPO ₄ | 46 |
| รูปที่ 4.2 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของ ZnHPO ₄ | 47 |
| รูปที่ 4.3 จากภาพเป็นกราฟ FT-IR ของ ZnHPO ₄ และ CoZnP ₂ O ₇ โดยทำการเปรียบเทียบ Co:Zn ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:0 | 48 |
| รูปที่ 4.4 จากภาพเป็น กราฟ FT-IR ของ ZnHPO ₄ และ CoZnP ₂ O ₇ โดยทำการเปรียบเทียบ Co:Zn ที่อัตราส่วนโดยโมล 0:1 | 49 |

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 4.5 จากภาพเป็นกราฟ FT-IR ของ CoZnP_2O_7 โดยทำการเปรียบเทียบ Co:Zn ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ | 50 |
| รูปที่ 4.6 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:0 | 51 |
| รูปที่ 4.7 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนโดยโมล 0:1 | 52 |
| รูปที่ 4.8 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 , 0.4:0.6 , 0.6:0.4 และ 0.8:0.2 | 53 |
| รูปที่ 4.9 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนโดยโมล 0:1 , 0.2:0.8 , 0.4:0.6 , 0.6:0.4 0.8:0.2 และ 1:0 | 53 |
| รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 1:0 (a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า | 55 |
| รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.8:0.2 (a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า | 55 |
| รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.6:0.4 (a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 3000 เท่า | 56 |
| รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.4:0.6 (a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า | 56 |
| รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.2:0.8 (a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า | 57 |
| รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0:1 (a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 3000 เท่า | 57 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันมนุษย์ใช้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์เป็นปริมาณที่สูงมาก โดยนำเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ไปเปลี่ยนเป็นพลังงานและนำไปใช้ในการขนส่ง การผลิตไฟฟ้าหรือแม้แต่ในโรงงานอุตสาหกรรม มีการคาดคะเนว่าเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์จะถูกใช้หมดหรือเหลือน้อยมากในระยะเวลาไม่กี่ร้อยปีและด้วยสภาพอัตราการใช้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ของมนุษย์ในปัจจุบันจะทำให้ปริมาณสำรองที่มีอยู่ลดน้อยลงไปเรื่อยๆ ส่งผลให้ราคาของเชื้อเพลิงมีแนวโน้มว่าจะสูงขึ้นเรื่อยๆจนกระทั่งถึงจุดๆหนึ่ง นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของทางเลือกใหม่หรือพลังงานทดแทนเพื่อนำมาใช้ทดแทนพลังงานเดิมที่ใช้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ โดยไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอื่นๆเกิดขึ้น โดยพลังงานทดแทน ได้แก่ พลังงานชีวมวล พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานความร้อนใต้พิภพ ซึ่งพลังงานเหล่านี้สามารถใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงในรูปแบบต่างๆ เช่น เมทานอล ไดมethyl อีเทอร์ เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้สนใจพลังงานทดแทนในด้านพลังงานชีวมวล โดยนำก๊าซสังเคราะห์จากพลังงานชีวมวลมาผลิตไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether , DME)

ไดเมทิลอีเทอร์มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำเป็นของเหลวได้เมื่ออัดภายใต้ความดันปกติ ถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์หรือสารทำความเย็นทดแทนการใช้สารฟรอน มีจุดเดือดที่ -25 องศาเซลเซียสและความดันไอ 6 บาร์ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงได้รับความนิยมนำมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว (liquefied petroleum gas , LPG) โดยไม่ต้องสร้างโครงสร้างพื้นฐานขึ้นมาใหม่ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายแก๊สปิโตรเลียมเหลว จึงสามารถใช้โครงสร้างพื้นฐานของไดเมทิลอีเทอร์ได้ เช่น บรรจุใส่ถังแก๊ส แก๊สกระป๋อง เป็นต้น เมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป ไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน จึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีค่าซีเทนสูงระหว่าง 55-60 สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้ ที่สำคัญไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ และสลายตัวได้เองในบรรยากาศ

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์แต่เดิมใช้เมทานอลที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตผ่านปฏิกิริยาดังน้ำออกหรือปฏิกิริยาคีไฮเดรชันซึ่งเป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอนหรือเป็นการสังเคราะห์ทางอ้อม คือการสังเคราะห์เมทานอลแล้วค่อยนำมาผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น แกมมาอลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซีโอไลต์ เป็นต้น ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ อย่างไรก็ตามมีต้นทุนต่อหน่วยในการผลิตสูงเนื่องจากสารตั้งต้น คือ เมทานอลซึ่งมีราคาสูง แต่ในปัจจุบันกระบวนการผลิตที่ได้รับความสนใจ คือ การผลิตไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ผ่านกระบวนการความร้อนเคมีในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแขวนลอย (Slurry reactor) บนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอุตสาหกรรมในอดีตสนใจแกมมาอลูมินา แต่เนื่องจากเหตุผลที่มีความเป็นกรดมากเกินไปจึงทำให้ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) ต่ำ จึงหันมาใช้ซีโอไลต์ซึ่งมีความเป็นกรดน้อยกว่าแทน แต่ก็ยังมีปัญหาเรื่องวัตถุดิบในการผลิตซีโอไลต์มีราคาแพงทำให้ราคาของซีโอไลต์แพงไปด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจโลหะฟอสเฟตชนิดโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้เหมือนกันแต่กลับมีความเป็นกรดน้อยกว่าและมีวิธีการเตรียมที่ง่ายกว่า

โลหะฟอสเฟตมีการใช้งานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง วัสดุแม่เหล็ก และตัวนำไอออนิก เป็นต้น สามารถสังเคราะห์ได้จากธรรมชาติโดยวิธีการตกตะกอน จะได้กลุ่มแร่ฟอสเฟตในรูปแบบที่ไม่ละลายน้ำ มีโครงสร้างเป็นผลึก นอกจากนั้นยังสามารถสังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการ เช่น การสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มอล วิธีโซล-เจล และวิธีการตกตะกอนร่วม เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาวิธีการตกตะกอนร่วมของโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตเพื่อใช้เป็นตัวเร่งในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต
2. ศึกษาลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. เตรียมโคบอลต์ไฮดรเจนฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอน ที่สภาวะ pH = 9 , อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส , ความดันบรรยากาศ โดยสารตกตะกอนคือ โคบอลต์คลอไรด์
2. เตรียมซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอน ที่สภาวะ pH = 9 , อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส , ความดันบรรยากาศ โดยสารตกตะกอนคือ ซิงค์ไนเตรด
3. นำโคบอลต์ไฮดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตในข้อ (1) และ (2) มาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการต่างๆดังนี้
 - วิเคราะห์ชนิดของสารด้วยวิธี Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
 - ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี Thermo gravimetric Analysis (TGA)
4. นำโคบอลต์ไฮดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตในข้อ (1) และ(2) มาผสมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ Co : Zn ดังนี้ (0 : 1) , (0.2 : 0.8) , (0.4 : 0.6) , (0.6 : 0.4) , (0.8 : 0.2) , และ (1 : 0)
5. นำสารผสมในข้อ (4) แต่ละอัตราส่วนแบ่งมาอย่างละครึ่งหนึ่งเพื่อนำมาทำการเผา
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในข้อ (4) และ (5) มาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีการต่างๆดังนี้
 - วิเคราะห์ชนิดของสารด้วยวิธี Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
 - หาดูโครงสร้างและผลึกของสารด้วยวิธี X-ray Diffractometer (XRD)
 - ดูโครงสร้างพื้นผิวด้วยวิธี Scanning Electron Microscopy (SEM)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว
2. ทราบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธี FT-IR, TGA, XRD, SEM

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงาน

พลังงาน คือ ความสามารถที่จะทำงานได้ ความสามารถดังกล่าวนี้เป็นความสามารถของวัตถุใดมีพลังงานวัตถุนั้นก็สามารถทำงานได้และคำว่างานในที่นี้เป็นผลของการกระทำของแรง ซึ่งทำให้วัตถุเคลื่อนที่ไปในแนวของแรง สิ่งใดก็ตามที่สามารถทำให้วัตถุเปลี่ยนตำแหน่งหรือเคลื่อนที่ไปจากที่เดิมได้สิ่งนั้นย่อมมีพลังงานอยู่ภายใน

พลังงาน คือ ความสามารถที่จะทำงานได้โดยอาศัยแรงงานที่มีอยู่แล้วตามธรรมชาติโดยตรง และที่มนุษย์ใช้ความรู้วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีคิดแปลงใช้จากพลังงานตามธรรมชาติตามคำนิยามของนักวิทยาศาสตร์ พลังงาน (Energy) คือ ความสามารถในการทำงาน (Ability to do work) โดยการทำงานนี้อาจจะอยู่ในรูปของการเคลื่อนที่หรือเปลี่ยนรูปของวัตถุก็ได้

พลังงาน คือ ความสามารถของสิ่งใดสิ่งหนึ่งที่จะทำงานได้ ซึ่งงานเป็นผลจากการกระทำของแรงเป็นเหตุให้สิ่งนั้นเคลื่อนที่ซึ่งคุณสมบัติโดยทั่วไปของพลังงานมีอยู่ 2 ประการ คือ ทำงานได้และเปลี่ยนรูปได้ [1]

พลังงานเป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญในการตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของประชาชน และเป็นปัจจัยพื้นฐานการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม ดังนั้น จึงต้องมีการจัดหาพลังงานให้มีปริมาณที่เพียงพอ มีราคาที่เหมาะสม และมีคุณภาพที่ดี สอดคล้องกับความต้องการของผู้ใช้เพื่อให้สามารถตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของประชาชน และสามารถตอบสนองความต้องการใช้ในกิจกรรมการผลิตต่างๆ ได้อย่างเพียงพอ

พลังงานที่เราใช้อยู่ในปัจจุบัน อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ พลังงานสิ้นเปลืองและพลังงานหมุนเวียน โดยพลังงานสิ้นเปลือง คือ พลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ซึ่งรวมถึงถ่านหิน หิน น้ำมัน ทราชน้ำมัน น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ และน้ำมันเชื้อเพลิง ส่วนพลังงานหมุนเวียนหมายความว่ารวมถึง พลังงานที่ได้จากไม้ ฟืน แกลบ กากอ้อย ชีวมวล น้ำ แสงอาทิตย์ ลม และคลื่น[2]

2.1.1 ถ่านหิน

ถ่านหินเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในอดีตจนถึงปัจจุบัน อุตสาหกรรมถ่านหินซึ่งรวมทั้ง การสำรวจ การผลิตและการใช้นั้น ได้มีการพัฒนากันมาอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะในประเทศที่เป็น ผู้นำทางด้านเศรษฐกิจอุตสาหกรรม เช่น สหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่นและกลุ่มประเทศในยุโรป สำหรับ ภายในประเทศไทยนั้นถึงแม้จะมีปริมาณสำรองถ่านหินอยู่มากกว่า 2,000 ล้านตัน แต่ส่วนใหญ่เป็น ถ่านหินที่มีชั้นคุณภาพต่ำ ตั้งแต่ลิกไนต์ (Lignite) จนถึง ซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) อีกทั้ง ภาวลักษณะที่ไม่ดีด้านผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในอดีตทำให้การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงมีปริมาณ ไม่มากหากเปรียบเทียบกับประเทศอื่นๆ

อย่างไรก็ตามในอนาคตคาดว่าจะมีการใช้ถ่านหินเพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มีราคาถูกและมีปริมาณสำรองมากเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น แต่ทั้งนี้การนำถ่านหินมาใช้ผลิต พลังงานจะต้องใช้ควบคู่กับเทคโนโลยีถ่านหินสะอาดเพื่อกำจัดสารพิษที่ปลดปล่อยออกมาใน กระบวนการผลิตและการใช้ถ่านหิน[3]

ถ่านหินแบ่งตามปริมาณของคาร์บอนได้เป็น 4 ชนิด คือ

1. แอนทราไซต์ (Anthracite or Hard Coal) เป็นถ่านหินที่มีปริมาณคาร์บอนมากกว่าร้อยละ 90 ขึ้นไป ความชื้นน้อย เปลวไฟสีน้ำเงินให้ความร้อนสูง มีควันและกลิ่นน้อยมาก เป็นถ่าน หินคุณภาพสูง
2. บิทูมินัส (Bituminous or Soft Coal) เป็นถ่านหินที่มีปริมาณของคาร์บอนสูงถึง ร้อยละ 90 ความชื้นน้อยกว่าร้อยละ 15 ติดไฟง่าย เปลวไฟสีเหลืองมีควันมากและกลิ่นแรง เป็นถ่าน หินคุณภาพปานกลาง
3. ซับบิทูมินัส (sub-bituminous) มีลักษณะสีน้ำตาลเข้มจนถึงดำ เนื้อถ่านหินจะมีความอ่อน ด้วคล้ายขี้ผึ้ง ไม่แข็งมาก มีปริมาณคาร์บอนประมาณร้อยละ 71-77 และมีความชื้นประมาณ ร้อยละ 10-20 ถ่านหินประเภทนี้มีส่วนมากใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า หรือ ใช้ในอุตสาหกรรม
4. ลิกไนต์ (Lignite or Brown Coal) เป็นถ่านหินที่มีปริมาณของคาร์บอนประมาณร้อยละ 60 เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำ ยังมีโครงสร้างของซากพืชซากสัตว์ชัดเจนพอสมควร มีสารระเหิด และความชื้นสูง[4]

2.1.2 หินน้ำมัน [5]

หินน้ำมัน คือแร่เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่อยู่ในรูปแบบของหินดินดาน โดยมีอินทรีย์สารที่เรียกว่า เคโรเจน (Kerogen) ปะปนอยู่ในเนื้อหิน มักมีสีน้ำตาลเข้มจนถึงดำ หินน้ำมันเกิดจากซากพืชซากสัตว์กับตะกอนขนาดเล็กที่สะสมตัวอยู่ในแอ่งตะกอนทับถมกันจนเป็นเวลานานผ่านไปหลายล้านปี ความดันและอุณหภูมิทำให้เกิดการแปรสภาพทำให้เกิดลักษณะขางเหนียวๆ ที่ประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ที่เรียกว่า "เคโรเจน" ซึ่งเมื่อนำหินน้ำมันไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส จะได้น้ำมันและก๊าซไฮโดรคาร์บอนออกมา ซึ่งการสกัดนี้จะใช้ขั้นตอนมากกว่าน้ำมันดิบแบบปกติ ในอุตสาหกรรมยังสามารถเผาหินน้ำมันเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง แต่เป็นเชื้อเพลิงประเภทเกรดต่ำสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า และเพื่อการทำความร้อน และสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีและวัสดุก่อสร้าง หินน้ำมันได้รับความสนใจเป็นแหล่งพลังงานอีกทางเลือกหนึ่งนอกจากปิโตรเลียม ในขณะที่เดียวกันการทำเหมืองหินน้ำมัน และการเผาสกัดไฮโดรคาร์บอนเหลว ก็ต้องคำนึงถึงสภาพแวดล้อม เช่นการใช้ที่ดินในการกำจัดกาก เนื่องจากเมื่อนำหินน้ำมันไปบดและเผา จะได้กากถึงร้อยละ 90 ซึ่งมีผลต่อสิ่งแวดล้อม การกำจัดน้ำเสีย การปล่อยก๊าซเรือนกระจก และมลพิษทางอากาศ ประเทศเอสโตเนียและจีน มีการทำอุตสาหกรรมของหินน้ำมัน ส่วนประเทศบราซิล,เยอรมัน,อิสราเอล และรัสเซีย ก็ใช้ประโยชน์จากหินน้ำมันเช่นกัน

2.1.3 ทราชน้ำมัน [6]

ทราชน้ำมันรวมตัวกับดินเหนียวหรือน้ำและน้ำมันดิบที่มีความหนืดมากเป็นพิเศษ เรียกว่า "น้ำมันดิน (Bitumen)" น้ำมันดิบที่อยู่กับทราชน้ำมันนี้เป็นน้ำมันปิโตรเลียมแบบเดียวกับน้ำมันดิบได้พื้นพิภพที่สูบขึ้นมาจากบ่อน้ำมันตามปกติในปัจจุบัน แต่น้ำมันดิบชนิดนี้มีความหนืดเหนียวและหนักกว่ามาก เนื่องจากน้ำมันดิบชนิดนี้ที่เบากว่า ได้ระเหยหมดสิ้นไปเมื่อหลายล้านปีก่อน คงเหลือแต่ส่วนที่เป็นน้ำมันดิบที่เหนียวข้นและระเหยยากมากที่จับตัวปนอยู่กับทราชน้ำมัน (ส่วนหินน้ำมันก็มีลักษณะคล้ายคลึงกับทราชน้ำมัน เพียงแต่น้ำมันดิบที่เกิดขึ้นแทรกตัวอยู่ในช่องของชั้นหินแทนที่จะเป็นทราชน้ำมัน)

2.1.4 น้ำมันดิบ [6]

น้ำมันดิบคือสารประกอบของไฮโดรคาร์บอนกับสารเคมีอื่นๆ จำนวนเล็กน้อย เช่น สารประกอบซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และออกซิเจน โดยการที่จะนำสารต่างๆ เหล่านี้ไปใช้ได้ พวกมันจะต้องถูกแยกออกจากกันเสียก่อน กระบวนการแยกเรียกว่าการกลั่น (Refining) น้ำมันดิบที่

แตกต่างกันในแต่ละที่ของโลก หรือแม้แต่ความลึกที่แตกต่างกันของน้ำมันหลุมเดียวกันเองก็ยังคง บรรจุสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบอื่นๆ ที่แตกต่างกัน นั่นคือเหตุผลว่าทำไมพวกมันจึงมีตั้งแต่สารระเหยง่ายสีอ่อนไปจนถึงน้ำมันดำขุ่นหนา

2.1.5 ก๊าซธรรมชาติ [7]

ก๊าซธรรมชาติ เป็นก๊าซเชื้อเพลิงที่มีก๊าซมีเทนเป็นส่วนประกอบหลักสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ได้เช่นเดียวกับน้ำมันเบนซินและดีเซล ก๊าซธรรมชาติสำหรับยานยนต์ (Natural Gas for Vehicle หรือ NGV) โดยทั่วไปเรียกว่า ก๊าซ NGV (เอ็น จี วี) คือ ก๊าซธรรมชาติที่ถูกอัดจนมีความดันสูง (มากกว่า 3,000 ปอนด์/ตารางนิ้ว, psi) ซึ่งในบางประเทศเรียกว่า Compressed Natural Gas (CNG) หรือ ก๊าซธรรมชาติอัด ดังนั้นก๊าซ NGV และก๊าซ CNG เป็นก๊าซตัวเดียวกันนั่นเอง

2.1.6 น้ำมันเชื้อเพลิง [8]

ของเหลวที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ จากนั้นจึงนำมาปรับปรุงคุณภาพให้เหมาะสมต่อการใช้งานเพื่อใช้เผาเป็นพลังงานในการขับเคลื่อนของเครื่องยนต์ เครื่องเทอร์ไบน์ หรือใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น คัมน์น้ำในหม้อต้มน้ำ (boiler) โดยทั่วไปน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีจำหน่ายอยู่ในสถานีบริการมี 2 ประเภทคือ

1. น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กับเครื่องยนต์เบนซิน
2. น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล

2.1.7 พลังงานชีวมวล [9]

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบได้จากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อยได้จากการผลิตน้ำตาลทราย เศษไม้ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัสเป็นส่วนใหญ่ และบางส่วนได้จากสวนป่าที่ปลูกไว้ กากปาล์มได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด กากมันสำปะหลังได้จากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ชังข้าวโพดได้จากการสีข้าวโพดเพื่อนำเมล็ดออก กาบและกะลามะพร้าวได้จากการนำมะพร้าวมาปอกเปลือกออกเพื่อนำเนื้อมะพร้าวไปผลิตกะทิ และน้ำมันมะพร้าว ต่ำเหล่านี้ได้จากการผลิตแอลกอฮอล์ เป็นต้น ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้วเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้

ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้น เมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิง เราก็จะได้พลังงานออกมา การใช้ประโยชน์จากพลังงานชีวมวลสามารถใช้ได้ทั้งในรูปแบบของพลังงานความร้อน ไอน้ำ หรือผลิตเป็นกระแสไฟฟ้า โดยจะใช้เชื้อเพลิงชีวมวล ชนิดใดชนิดหนึ่งที่กล่าวมาข้างต้น หรือหลายชนิดรวมกันก็ได้ ชีวมวลจึงเป็นแหล่งเชื้อเพลิงราคาถูก หากมีการใช้ประโยชน์ในบริเวณที่ไม่ไกลจากแหล่งเชื้อเพลิงมากนัก เพื่อลดต้นทุนในการขนส่ง ชีวมวล มีอยู่ทั่วไปในประเทศไทย การนำชีวมวลมาใช้จะช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศในการนำเข้าเชื้อเพลิงและสร้างรายได้ให้กับคนท้องถิ่น นอกจากนี้การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม จะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจก เนื่องจากการปลูกทดแทนทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการหมุนเวียนและไม่มีการปลดปล่อยเพิ่มเติม อีกทั้งยังมุ่งหวังว่าการพัฒนาโครงการเกี่ยวกับชีวมวลจะสามารถเสริมสร้างความเข้มแข็งและการมีส่วนร่วมของชุมชนได้อีกด้วย

2.2 ไดมethylอีเทอร์[10]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า DME มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของ DME จะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) กล่าวคือมี จุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศที่ $-25^{\circ}C$ จึงสามารถ ทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่าย

2.2.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์[11]

จากสถานการณ์ราคาและภาวะการขาดแคลนน้ำมันที่ทั่วโลกกำลังได้รับผลกระทบ ส่งผลให้การพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ (Alternative Fuels) ขึ้นมาใช้ทดแทนน้ำมันดิบ เป็นสิ่งที่ประเทศพัฒนาแล้วทั่วโลก เช่น สหรัฐอเมริกา เยอรมนี อังกฤษ และญี่ปุ่น กำลังให้ความสนใจ ดำเนินงานวิจัยเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทใหม่ๆ จากวัตถุดิบต่างๆ ออกมากันอย่างแพร่หลาย

แม้ว่าปัจจุบันจะมีการพัฒนาพลังงานทางเลือกหลายประเภทขึ้นมาทดแทนน้ำมันอาทิเช่น ก๊าซ NGV และก๊าซ LPG หากแต่การนำเชื้อเพลิงดังกล่าวไปใช้ยังมีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ เพราะต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เพื่อให้สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้ทำให้เกิดความยุ่งยากในการใช้ และเป็นสาเหตุที่หลายคนไม่เปลี่ยนมาใช้เชื้อเพลิงทางเลือกดังกล่าว

อย่างไรก็ตาม ขณะนี้เชื้อเพลิงชนิดสำคัญที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจศึกษาและวิจัยอยู่ ได้แก่ “ไฮโดรเจน” ซึ่งจะต้องนำไปใช้ควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cells) เพื่อใช้ผลิตไฟฟ้า (Electrical generation) หรือเพื่อขับเคลื่อนรถยนต์ (Vehicle Applications) นอกจากนี้ยังมีเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่อื่นๆ ที่ได้รับความสนใจเช่นกัน ได้แก่ GTL (Gas to Liquid), BTL (Biomass to Liquid) และ CTL (Coal to Liquid) ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

รวมถึง Dimethyl Ether (DME) ที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ ที่ผ่านมาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่ถูกล่าถ่วงค่อนข้างมากคือ “เชื้อเพลิงไฮโดรเจน” ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกสะอาดเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หากแต่การนำมาใช้จริงในปัจจุบันยังมีความเป็นไปได้น้อย เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องใช้ควบคู่กับเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งในปัจจุบันยังมีราคาสูงมาก จึงมีแนวคิดที่จะเปลี่ยนเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (หรือก๊าซสังเคราะห์) ไปเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่มีคุณสมบัติคล้ายน้ำมันดีเซลและน้ำมันเบนซิน เชื้อเพลิงทางเลือกใหม่เหล่านี้สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากวัตถุดิบตามธรรมชาติมากมาย เช่น วัสดุชีวมวล (Biomass) ก๊าซชีวภาพ (Biogas) ก๊าซธรรมชาติ (Natural gas) และถ่านหิน (Coal) ซึ่งกระบวนการแปรรูปวัตถุดิบตามธรรมชาติเหล่านี้ไปเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ดังกล่าวสามารถทำได้หลายกระบวนการ ในปัจจุบันกระบวนการที่สำคัญและมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ในเชิงพาณิชย์มากที่สุดกระบวนการหนึ่ง คือ กระบวนการความร้อนเคมี (Thermo-Chemical Processes) ซึ่งใช้ความร้อนในการแปลงสภาพวัตถุดิบต่าง ๆ ไปเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจน, GTL, BTL, CTL และ DME

1. กระบวนการแปลงสภาพเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ชนิดต่างๆ

1.1 กระบวนการที่ใช้ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ [11]

ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) เป็นก๊าซที่มีองค์ประกอบหลักคือไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ สัดส่วนของก๊าซสองชนิดนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบเริ่มต้น ก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่มีความเป็นไปได้ที่จะใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์คือ “กระบวนการความร้อนเคมี” (Thermo-Chemical Processes) เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงและกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ในกระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถแบ่งออกได้เป็นอีกหลายกระบวนการย่อยขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการรีฟอร์มมิงหลัก ๆ ที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย คือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Reforming or Dry Reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และกระบวนการร่วมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Combined Partial Oxidation-Steam Reforming) หรือที่เรียกกันว่าอโตเทอมัลรีฟอร์มมิง (Autothermal Reforming) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้จะใช้ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากวัตถุดิบตั้งต้นที่เป็นของเหลวหรือก๊าซ เช่น เอทานอล เมทานอล ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และก๊าซหุงต้ม ในส่วนของการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง เช่น ถ่านหินหรือวัสดุชีวมวลนั้น จะใช้กระบวนการทางความร้อนอีกประเภท คือ กระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Pyrolysis and Gasification Processes)

1.2 กระบวนการที่ใช้ในการผลิต GTL, BTL และ CTL [11]

GTL, BTL และ CTL คือเชื้อเพลิงเหลวที่มีคุณสมบัติเหมือนหรือใกล้เคียงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กันในปัจจุบัน เชื้อเพลิงเหล่านี้สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบทางธรรมชาติหลาย ๆ ชนิด ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ วัสดุชีวมวล และถ่านหิน ซึ่งหากวัตถุดิบที่ใช้อยู่ในสถานะก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้จากกระบวนการผลิตจะถูกเรียกว่า GTL (Gas to Liquid) หากวัตถุดิบที่ใช้คือวัสดุชีวมวลเชื้อเพลิงที่ผลิตได้จะถูกเรียกว่า BTL (Biomass to Liquid) และถ้าวัดุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์คือถ่านหินเชื้อเพลิงที่ผลิตได้จะถูกเรียกว่า CTL (Coal to Liquid)

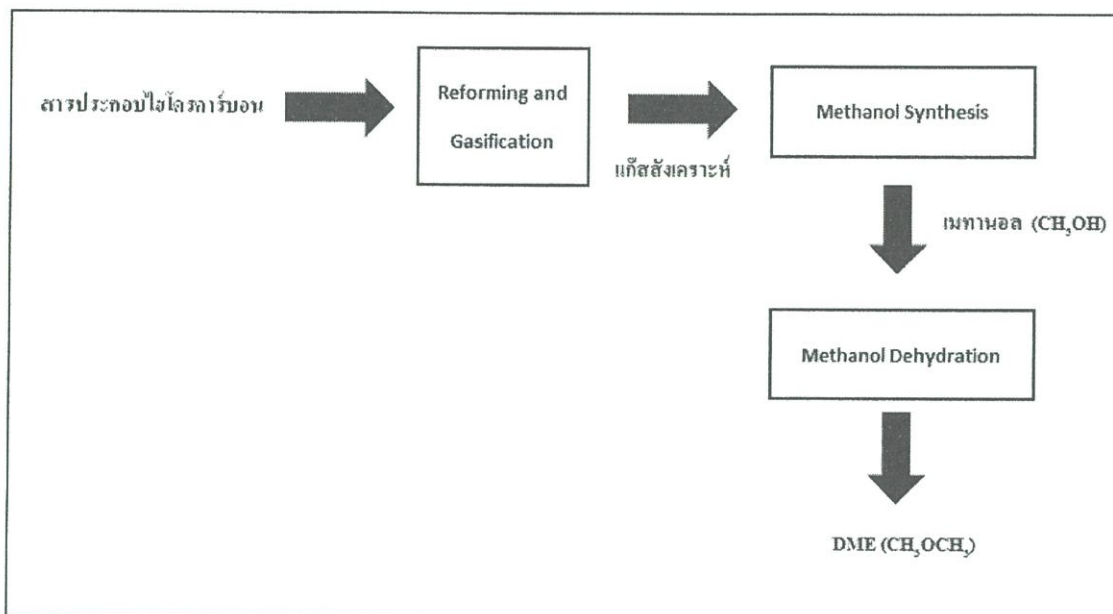
กระบวนการในการผลิต GTL, BTL และ CTL คล้ายคลึงกันคือ ต้องทำการแปลงสภาพวัตถุดิบเริ่มต้นให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis Gas or Hydrogen Rich Gas) ซึ่งกระบวนการแปลงสภาพแตกต่างกันดังที่กล่าวไปข้างต้น คือใช้กระบวนการรีฟอร์มมิงสำหรับสารตั้งต้นที่เป็นก๊าซ และใช้กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันสำหรับสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง หลังจากการแปลงสภาพขั้นต้นแล้ว ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จะถูกส่งต่อเข้าสู่อีกระบบหนึ่ง เพื่อให้เกิดกระบวนการ Fischer-Tropsch (FT) บนตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งประเภทเหล็กหรือโคบอลต์ และเปลี่ยนสภาพกลายเป็นเชื้อเพลิงเหลวในที่สุด

1.3 กระบวนการที่ใช้ในการผลิต DME (Dimethyl Ether) [11]

DME หรือ Dimethyl Ether เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนที่น้ำมันดีเซลหรือก๊าซหุงต้มได้เนื่องจากมีค่าซีเทน (Cetane Number) สูงถึง 55-60 และมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลหรือก๊าซหุงต้ม คือ DME เป็นเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดสูงมาก และเมื่อเกิดกระบวนการเผาไหม้ขึ้นจะปลดปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ในปริมาณที่ต่ำมาก เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงในปัจจุบัน อีกทั้งข้อได้เปรียบในการใช้งานของ DME เมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซธรรมชาติอัด (Compressed Natural Gas ; CNG) คือ การกักเก็บ ซึ่งดำเนินการได้ง่ายกว่ามากเนื่องจาก DME มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง

ในส่วนของกระบวนการผลิต DME สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต คือ ก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน เช่นเดียวกับการผลิต GTL และ CTL การผลิต DME จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำเป็นต้องมีกระบวนการแปลงรูปสารประกอบเหล่านี้ไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ก่อน โดยสามารถดำเนินการได้ด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ในส่วนของการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบหลักคือไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็น DME ต้องอาศัยกระบวนการทางเคมี 2 กระบวนการคือ การเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol Synthesis ซึ่งสามารถดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ภายใต้อุณหภูมิ 30-50 บรรยากาศ และหลังจากนั้นจึงทำการ

เปลี่ยนเมทานอลที่ได้ไปเป็น DME โดยใช้กระบวนการ Dehydration โดย ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต



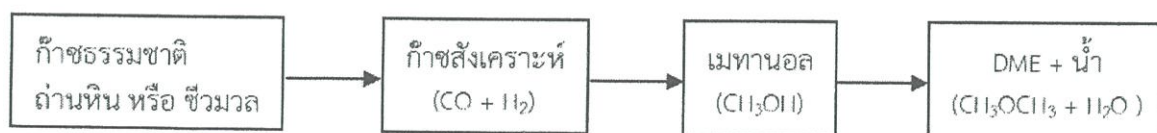
รูปที่ 2.1 กระบวนการที่ใช้ในการผลิต DME หรือ Dimethyl Ether[11]

2.เทคโนโลยีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [12]

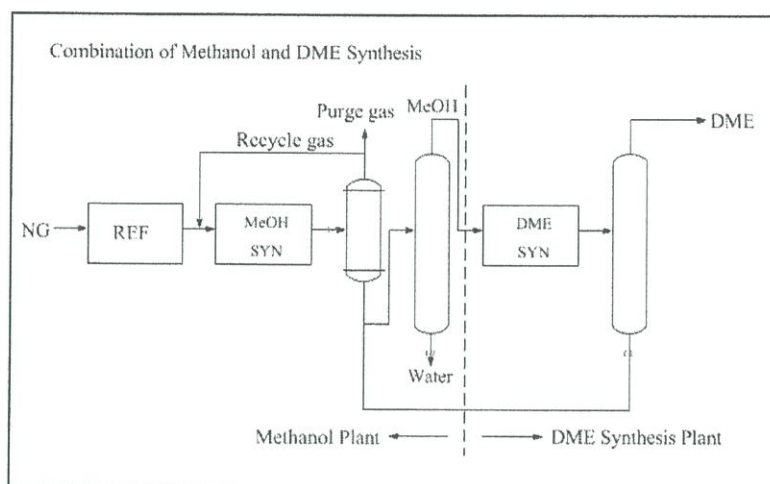
เทคโนโลยีการผลิต วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน (ก๊าซสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของก๊าซธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบนั่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ



รูปที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล [10]

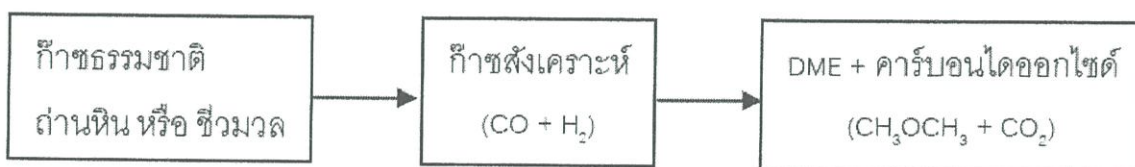


รูปที่ 2.3 ทำการดึงน้ำออกจากเมทานอลเรียกว่ากระบวนการ Dehydration [12]

การสังเคราะห์ DME แบบ 2 ขั้นตอนนั้นมีความยุ่งยากใช้เวลานานและต้นทุนการผลิตสูง ประกอบกับสารละลายเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกาย และระบบประสาทตาจึงได้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิต DME อย่างต่อเนื่องเพื่อลดเวลาและต้นทุนการผลิตให้น้อยลง

2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

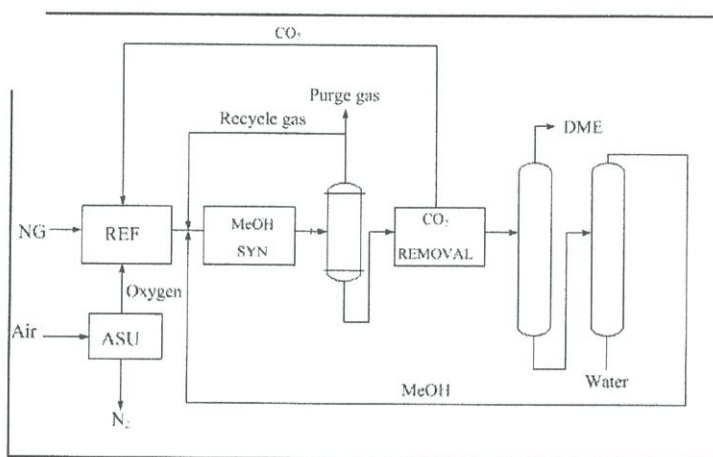
การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อมคือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ ก๊าซสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล [10]

กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวลหรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของแก๊สธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยา ที่ทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทา

นอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊ส CO_2 ซึ่งเหลือจากการปฏิกิริยา ออกไปรีฟอร์มมิ่งใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้ายดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล [12]

2.2.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [10]

การใช้งาน DME เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

1. ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า DME มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซ LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับก๊าซ LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของ DME ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บรักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2. ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำ DME มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับเครื่องยนต์ต่างๆ ดังนี้

- 2.1 เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจาก DME มีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำ DME มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของ DME สูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

- 2.2 เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซ LPG ผสมกับ DME เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของ DME คือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้ DME เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่ DME มีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสม DME ในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

2.3 เครื่องยนต์ที่ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ อีซูซุ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.2.3 ประโยชน์ของใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [10]

1. เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือก สามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซ LPG และสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ
2. DME ที่ผลิตจากชีวมวล ซึ่งสามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซ LPG
- 3 DME เป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยลดพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้

2.2.4 มาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์ [10]

จากการสำรวจพบว่ามีหน่วยงานที่ประกาศกำหนดมาตรฐานคุณภาพของ DME สำหรับใช้งานเป็นเชื้อเพลิง 2 แห่ง ได้แก่ International Energy Agency (IEA) และ Japan Industrial Standard (JIS) โดยรายละเอียดของแต่ละมาตรฐานได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติสำคัญที่มีการกำหนดมาตรฐานไว้คือ ความบริสุทธิ์ของ DME ปริมาณเมทานอล และปริมาณน้ำ นอกจากนี้ ยังมีการจำกัดปริมาณของสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ที่มาจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ หรือการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในขั้นตอนการผลิต ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์ อีเทอร์ชนิดอื่นๆ กรดฟอร์มิก และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของ DME สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง [10]

| คุณสมบัติ | อัตราสูง | IEA* | JIS** |
|---|------------|------|-------|
| ปริมาณดีเอ็มอี (DME purity), ร้อยละ โดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่ต่ำกว่า | 99.6 | 99 |
| ปริมาณเมทานอล (Methanol content), ร้อยละ โดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.05 | 1.0 |
| ปริมาณน้ำ (Water content), ร้อยละ โดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.01 | 1.0 |
| ปริมาณเมทิลเอทิลเอทานอล (Methyl ethyl ethanol content), ร้อยละ โดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.2 | - |

| | | | |
|---|------------|------|-----------|
| ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หนักกว่าเมทานอล (Higher fatty alcohol), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.05 | - |
| ปริมาณอีเทอร์ที่หนักกว่าดีเอ็มอี (Higher fatty ether), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.05 | - |
| ปริมาณคีโตน (Ketone content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.05 | - |
| ปริมาณสารเติมแต่ง (Lubricant, viscosity), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | 0.2 | - |
| ปริมาณกรดฟอร์มิก (Formic acid content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | - | 0.01 |
| ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbondioxide content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt) | ไม่สูงกว่า | - | 0.1 |
| ปริมาณกำมะถัน (Sulphur content), ร้อยละโดยน้ำหนัก(%wt) | ไม่สูงกว่า | | ตรวจไม่พบ |
| ปริมาณสิ่งตกค้าง (Remaining residuals), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (mg/kg) | ไม่สูงกว่า | - | -*** |
| ความดันไอ (Vapor pressure) ณ อุณหภูมิ 40 °C, เมกะปาสคาล (MPa) | ไม่สูงกว่า | - | 1.05 |

หมายเหตุ

* International Energy Agency

** Japan Industrial Standard

*** ให้เป็นไปตามข้อตกลงระหว่างผู้ซื้อและผู้ขาย

ตารางที่ 2.2 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติของ LPG , Diesel Oil และ DME [12]

| | LPG | Diesel Oil | DME (CH ₃ OCH ₃) |
|---|---------|------------|---|
| Boiling Point | -42 | 180-360 | -25 |
| Lower Heating Value Liquid [kcal/kg] | 111000 | 10200 | 6870 |
| Flammability Limit [%] | 2.1-9.4 | 5-15 | 3.4-27 |
| Ignition Temp. [°C] | 504 | 250 | 350 |
| Cetane Number | 5 | 40-55 | 55-60 |

จากตารางแสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติของ LPG, Diesel Oil และ DME ดังตารางที่ 2.2 DME นั้นสามารถบรรจุลงถังให้อยู่ในรูปของเหลวได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำกว่า LPG จึงสะดวกในการขนส่งในงบประมาณที่มากขึ้นแต่ค่า Low Heating Value ต่อน้ำหนักของ DME นั้นน้อยกว่า LPG และ Diesel oil ประมาณครึ่งหนึ่ง ส่วนค่า Flammability Limit และ Ignition Temperature อยู่ในช่วงกลางๆ จัดอยู่ในจำพวกสารไวไฟ และลุกไหม้ได้เร็ว ส่วนค่าซีเทนนั้นมากกว่าน้ำมันดีเซลซึ่งใช้แทนน้ำมันดีเซลได้

2.2.5 ข้อจำกัดที่สำคัญของเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ [11]

แม้พลังงานทางเลือกใหม่ที่ได้จะสามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล และมีความพยายามจะนำเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่อีกหลายๆ ชนิดมาใช้ในเชิงพาณิชย์เพื่อแทนที่น้ำมันดิบ แต่การนำเชื้อเพลิงเหล่านี้มาใช้งานจริงยังมีข้อจำกัดหรือปัญหาบางประการ ซึ่งข้อจำกัดที่สำคัญสามารถแบ่งได้ดังต่อไปนี้

1. ข้อจำกัดของระบบการผลิต

ราคาต่อหน่วยของเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่เกือบทุกประเภทที่ผลิตได้ยังมีราคาสูงกว่าเชื้อเพลิงในปัจจุบัน (Conventional Fuels) อยู่มาก ซึ่งกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่เหล่านี้ เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงหรือกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ยังจำเป็นต้องทำการพัฒนาและปรับปรุงอีกมาก เพื่อให้สามารถผลิตเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และราคาถูกมากกว่าที่เป็นอยู่ในปัจจุบัน

2. ข้อจำกัดของระบบการขนส่ง

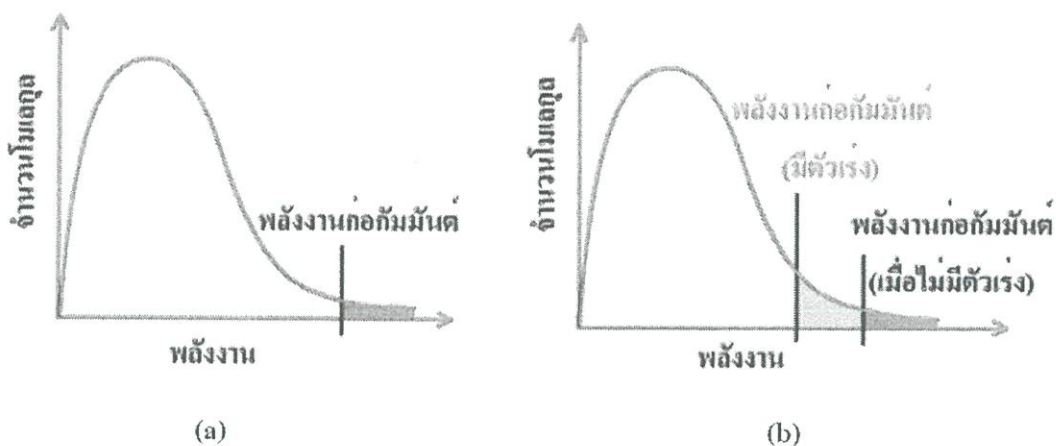
ปัญหาเรื่องการขนส่งจะพบกับเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่มีสถานะเป็นก๊าซหรือของเหลวกึ่งก๊าซ เช่น ไฮโดรเจน DME และ LNG ซึ่งการที่จะใช้ประโยชน์จากเชื้อเพลิงดังกล่าวในเชิงพาณิชย์ จำเป็นต้องมีระบบการขนส่งหรือแจกจ่าย (Delivery) ที่ดี ซึ่งระบบและวิธีการขนส่งก๊าซที่มีอยู่ในปัจจุบันยังมีราคาแพงและมีความอันตรายค่อนข้างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการขนส่งไฮโดรเจน อีกทั้งการขนส่งก๊าซเพื่อใช้ประโยชน์ในงานขนาดเล็ก (Small Scale Application) นั้นยังไม่คุ้มค่า เนื่องจากมีราคาค่าขนส่งที่สูงมาก

3. ข้อจำกัดของระบบกักเก็บ

ระบบการกักเก็บก๊าซเชื้อเพลิงเพื่อประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ยังต้องมีการศึกษาวิจัยอีก เพื่อให้ประสิทธิภาพในการเก็บดีขึ้น (High Density Storage) และราคาถูกลง รวมถึงต้องมีระบบรักษาความปลอดภัยที่ดี เช่น ในกรณีของถังกักเก็บ LNG ต้องมีระบบการหุ้มฉนวนกันความร้อนที่ดี เพื่อป้องกันการระเหยของ LNG ที่อาจทำให้เกิดความดันสูงในถังและเกิดระเบิดได้ ในส่วนของการกักเก็บไฮโดรเจนนั้นวิธีอัดความดันหรือทำให้เป็นไฮโดรเจนเหลว (Liquid Hydrogen) เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในการขับเคลื่อนรถยนต์ (Vehicle Application) แต่ราคาของถังกักเก็บยังคงสูงมาก ในปัจจุบันมีงานวิจัยด้านวัสดุศาสตร์ที่พยายามเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บไฮโดรเจนให้ดีขึ้นโดยใช้วิธี Hydrides และ Carbon Adsorption Materials

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี [13]

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือ วัตถุที่เพิ่มเข้าไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น แต่ไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาเช่น การใส่ยีสต์ในการหมักเหล้าเพื่อเร่งปฏิกิริยา มีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี เช่น โลหะและตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ เช่น เอนไซม์ การอธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ก็ยังคงต้องใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังนี้



รูปที่ 2.6 การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (a) และการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา (b) [13]

จากรูปที่ 2.6 ภาพ (a) เป็นกราฟการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนภาพ (b) เป็นกราฟการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา จะสังเกตได้ว่ามีบางอย่างเปลี่ยนไป สิ่งที่เปลี่ยนไปก็คือ ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์เลื่อนมาทางซ้ายมากขึ้น จำนวนอนุภาคทางขวาของพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

2.3.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี [13]

ปฏิกิริยาบางปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ช้ามากที่สภาวะปกติ แต่ถ้ามีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป จะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้น เราจึงให้ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันต์ แต่ก็จะกลับคืนรูปเดิมได้ในปฏิกิริยาข้อย่อยถัดๆ ไปในที่นี้จะแบ่งการเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ประเภท คือ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ นอกจากนี้ยังมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ ซึ่งส่วนมากจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ แต่ก็มีส่วนที่จัดเป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ จึงได้แยกออกมาเป็นอีกหนึ่งหัวข้อย่อย คือ

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction) คือ ปฏิกิริยาที่ทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกัน ดังนั้น การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) ก็จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

1.1 ปฏิกิริยาเอกพันธ์ส่วนมากจะเป็นวัฏภาคของเหลว เช่น การเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดหรือเบสในสารละลายที่เป็นของเหลว

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของเอทิลเอซิเตต (ethyl acetate) ในน้ำ



ถ้าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้ามาก และมีกฎอัตราเป็นดังนี้

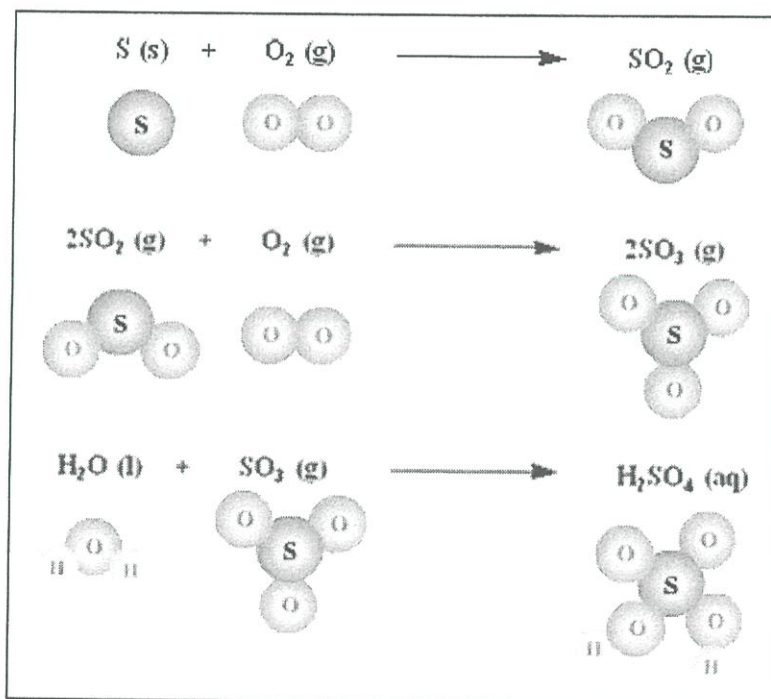
$$r = [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]$$

แต่เมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดไฮโดรคลอริก กฎอัตรา ก็จะเปลี่ยนเป็น

$$r = k_c[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}^+] \quad (\text{เมื่อ } k_c \gg k)$$

1.2 ปฏิกิริยาเอกพันธ์ในวัฏภาคแก๊ส

ตัวอย่าง กระบวนการหลักที่ใช้ในการผลิตกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) จากกำมะถัน (sulphur) ที่เราเรียกว่า กระบวนการห้องตะกั่ว (lead chamber process) ถ้าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการผลิตกรดซัลฟิวริกก็จะเกิดตามขั้นตอน ดังนี้



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาเอกพันธ์ในวัฏภาคแก๊ส [13]

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีหลายประการ เช่น

1. การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะปกติ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ
2. ลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์ (สารบางตัวอาจสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก)
3. สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการได้
4. ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ เช่น แพลตินัม (platinum) และทองคำ (gold)

2. การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (heterogeneous catalysis) คือ การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีวัฏภาคต่างกัน ปฏิกิริยาวิวิพันธ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ ๆ ในอุตสาหกรรมผลิตสารเคมีจะใช้การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริก และการผลิตตัวเร่งกำจัดไอเสีย (catalytic converter) เป็นต้น

การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์มีข้อดีหลายประการ เช่น

1. สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่าย
2. สามารถใช้ที่อุณหภูมิและความดันสูงได้
3. ตัวเร่งปฏิกิริยามีการใช้งานที่ยาวนานและสามารถนำกลับมาใช้ได้ง่าย

2.3.2 เทอมที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

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

2. วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (Catalyst cycle) วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยกลไกปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันต์ (Intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาครบรอบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กลับคืนมาและสามารถหากฎอัตราของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยาในการเกิดกลไกปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ หากจากสมมูลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะส่วนการหากกลไกปฏิกิริยาของตัวเร่ง

ปฏิกิริยามีวิวัฒนาการจากไอโซเทอร์มของการดูดซับบนโลหะ

3. การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (Energetic) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนแปลงวิถีของปฏิกิริยาโดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ต่ำแต่ไม่ต่ำกว่าค่าของสารผลิตภัณฑ์ ถ้ามีค่าต่ำกว่าแสดงว่าเกิดพอยซันนิ่งทำให้วัฏจักรของปฏิกิริยาถูกทำลาย

4. กัมมันตภาพ (Activity) คือความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล เป็นการวัดเชิงปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้เพียงใดในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ การหาลักษณะของกัมมันตภาพแบบที่ง่ายที่สุดหาได้ ดังสมการที่ 2.1

$$\% \text{ Activity} = \frac{(\text{Input reactant} - \text{Output reactant})}{\text{Input reactant}} \times 100 \quad \text{-----} \quad (2.1)$$

5. สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) คือความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) น้อยที่สุด การหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาหาได้จากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction) หารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด (All reaction)

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{(\text{Desired reaction})}{(\text{All reaction})} \times 100 \quad \text{-----} \quad (2.2)$$

6. อายุการใช้งาน (Lifetime) คืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถใช้ในการเร่งวัฏจักรของปฏิกิริยาได้หลายรอบ โดยไม่มีการเสื่อมสภาพ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางอันอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป กล่าวคือเปลี่ยนเป็นสารที่หยุดกัมมันต์ (Inactive) หรือเสื่อมสภาพ (Deactivated)

7. การทำให้คืนสภาพ (Regeneration) คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วหลังจากการใช้งาน มาทำให้กลับไปอยู่ในสภาพที่ว่องไวและใช้งานได้เหมือนเดิม

8. ตัวยับยั้ง (Inhibitor) คือสารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดช้าลง ถ้าเป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน (Competitive inhibitor) จะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งปฏิกิริยาที่แข็งแรงมากคือ เกิดพันธะได้แข็งแรงมากทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เรียกว่า เกิดพอยซัน (Poison)

2.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) [14]

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม โดยทั่วไปมีสองสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย

2.4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดความง่ายในการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว

สารว่องไวแบ่งเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลักได้แก่

1. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม ทองแดงและเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะ โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแตกตัวบนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที และโดยทั่วไปจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

2. โลหะออกไซด์แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น ออกไซด์ของโลหะผสม ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิก มีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน สามารถเคลื่อนย้ายออกจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มตัวอย่าง คือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3/Al_2O_3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่ใช่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ซึ่งประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น ซิลิกา-อลูมินา และซีโอไลต์เตรียมโดยการจับไอออนของธาตุแฮโลเจนเข้าไปในโครงสร้างของอลูมินา ชนิดของกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือบรอน-สเตด

4. โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunction catalyst) ตัวเร่งประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่ง

ขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน

ตัวรองรับหรือตัวพา ควรมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้บางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม เช่น ซิลิกา อลูมินา ถ่านกัมมันต์และซีโอไลต์ โดยมีสมบัติทั่วไปดังนี้

1. ต้องเชื่อมต่อกับปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น อดทนต่อการขูดขีดหรือการบีบอัด
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุนแต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง
5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

2.4.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวិวิพันธ์

กลไกการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา มี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจากกระแสน้ำของสารตั้งต้น ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน
3. การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
4. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์
5. การคาย (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือน

เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2. ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น อย่างไรก็ตามถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ก็จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกัน

7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ก็เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1. ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกันในกรณีที่ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์

2.5 โลหะฟอสเฟต [15]

สารประกอบฟอสเฟตเป็นสารที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอาหารหลายๆชนิดเช่น อุตสาหกรรมเนื้อสัตว์ อุตสาหกรรมการผลิตนม ผลิตภัณฑ์อาหารแช่แข็ง ผลิตภัณฑ์เบเกอรี่ สีเคลือบเซรามิกซ์ สารเคลือบผิวโลหะกันการกัดกร่อน และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการผลิตสารประกอบฟอสเฟตนั้นสามารถผลิตได้จากกระดูกสัตว์ หินฟอสเฟต หรือปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะกับกรดฟอสฟอริก

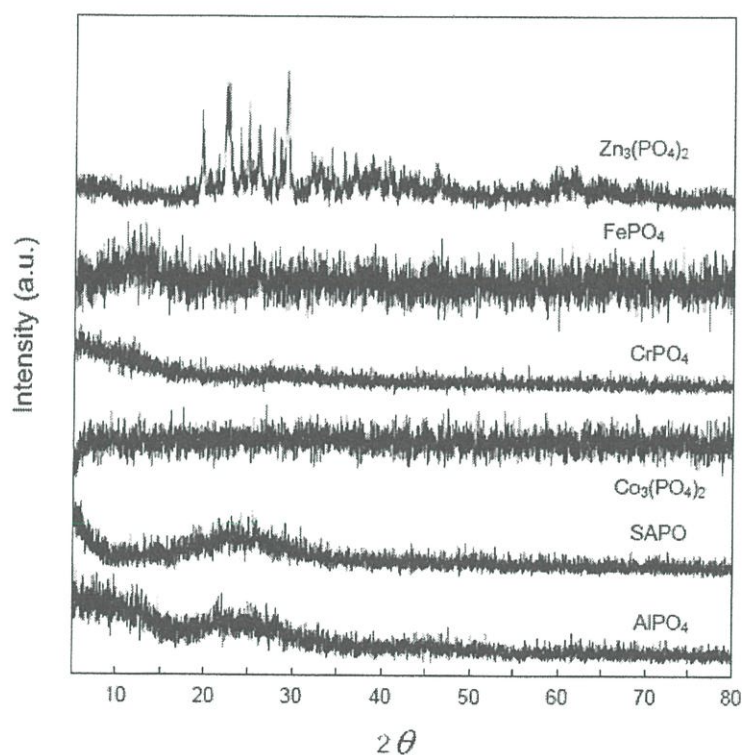
2.5.1 การสังเคราะห์สารในรูปแบบฟอสเฟต [15]

ได้มีผู้สนใจสังเคราะห์สารในรูปแบบฟอสเฟตในรูปแบบต่างๆ มากมาย มานิตย์ คงเพ็ญมาตรสุธาสินี เนรมิตตคพงษ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์[15] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์ฟอสเฟต โครเมียมฟอสเฟต เพอร์ไรต์(III)ฟอสเฟต ซิงค์ฟอสเฟตและซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วย XRD และ Titration ion exchange โดยศึกษาผลอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้ภาวะความดันบรรยากาศ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 200 ถึง 350°C การเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่าชนิดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลสูงที่อุณหภูมิ 300°C และมีความเสถียรสูงในกระแสของเมทานอล

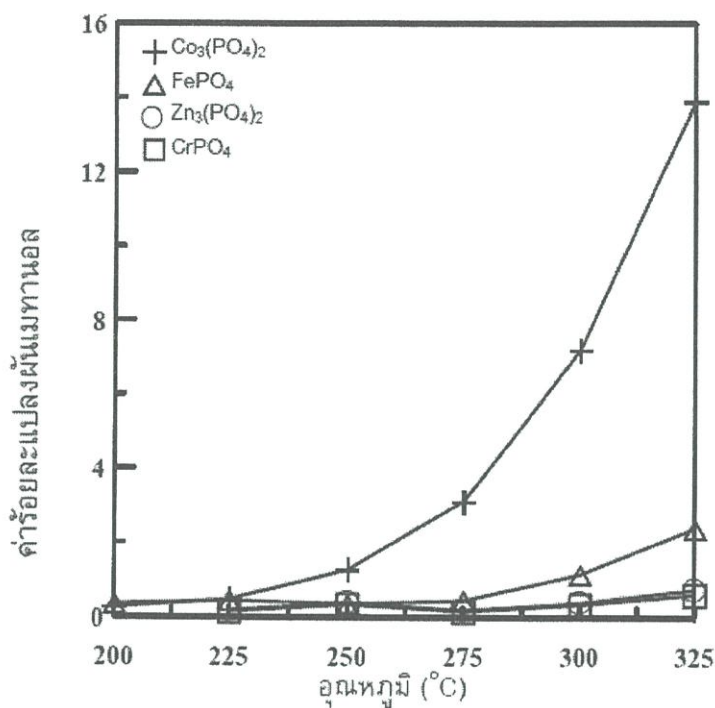
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต สามารถเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยกวนสารละลายโลหะไนเตรตกับสารละลายกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 0°C และปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ได้สารที่เป็นเจล จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นกรองเอาตะกอนไปอบอุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเผา ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray

Diffraction (XRD) และวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่ง ปฏิริยาด้วยวิธีการ Titration ion exchange

สำหรับปฏิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล จะถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีการไหลของเมทานอลต่อเนื่อง โดยเมทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไฮดรอลิกเข้าไปพร้อมกับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นแก๊สพาและเปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอด้วยชุดอุปกรณ์ Vaporizer แก๊สผสมถูกปรับให้มีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนคงที่ที่ 1 ต่อ 4 และมีอัตราการไหลรวม เท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมี Weight Hourly Space Velocity, WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} ความเข้มข้นของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วย เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ (Shimadzu 14B) และผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิริยาโลหะฟอสเฟต ด้วยเครื่อง XRD พบว่าทุกตัวเร่งปฏิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้น มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรอมบิกทั้งหมด ดังรูปที่ 2.8

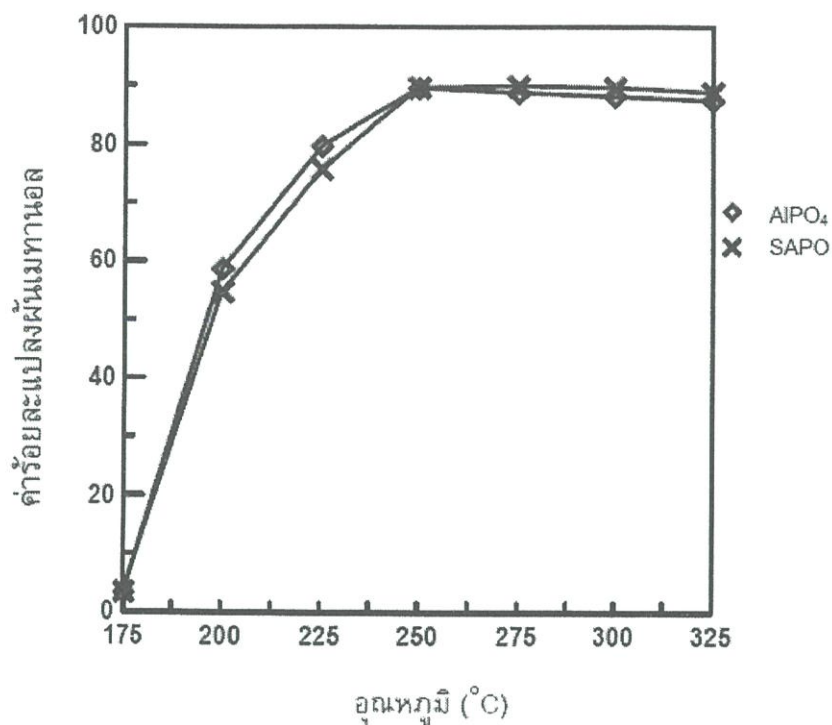


รูปที่ 2.8 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิริยาโลหะฟอสเฟต [15]



รูปที่ 2.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกริยา 0.5 กรัม
ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} [15]

เมื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของทานอลของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน (ดังรูปที่ 2.8 และ 2.9) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน และปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมิ 250°C จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



รูปที่ 2.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

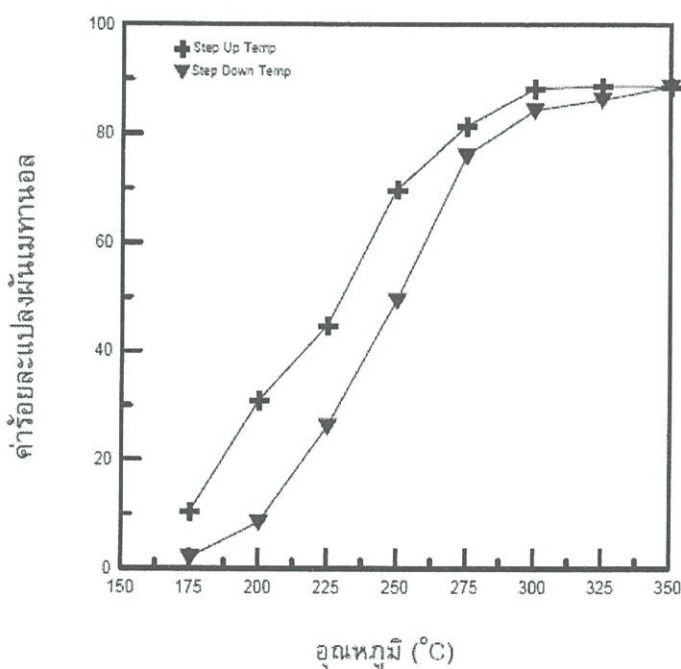
ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} [15]

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟต [15]

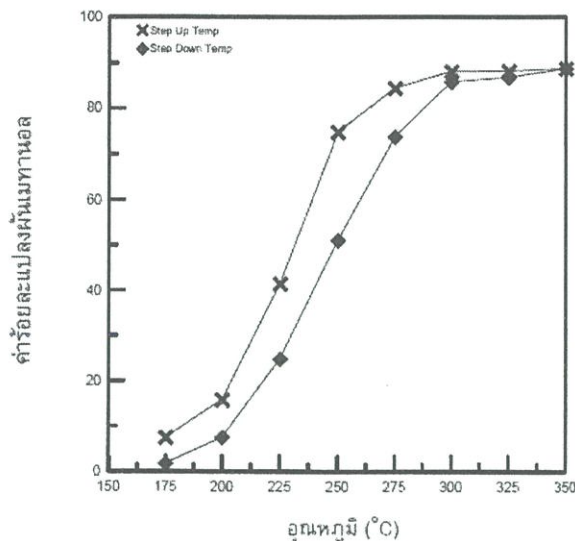
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ความเป็นกรด (ไมโคร โมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา) |
|-----------------------|---|
| โคบอลต์ฟอสเฟต | 90 |
| ซิงค์ฟอสเฟต | 115 |
| เฟอร์รัส(III)ฟอสเฟต | 175 |
| อะลูมิเนียมฟอสเฟต | 180 |
| โครเมียมฟอสเฟต | 200 |
| ซิลิกา-อะลูมินาฟอสเฟต | 450 |

ผลของความเป็นกรดจากตารางที่ 2.3 ทำให้ทราบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลนั้น ไม่ได้ขึ้นอยู่กับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเพียงอย่างเดียวตามที่ Fu [15] และ นิพนธ์[15] ได้กล่าวไว้ แต่ปัจจัยการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลนั้น ก็เนื่องมาจากชนิดของโลหะที่ทำหน้าที่ในการกระตุ้น (Active site) ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ก็มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลที่ดีขึ้น และพบว่าเมื่อเติมซิลิกาลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต โมเลกุลของซิลิกาได้เข้าไปจัดเรียงตัวในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

จากนั้น ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยทำการทดลองการเพิ่มของอุณหภูมิทีละขั้น (step up temperature) และการลดของอุณหภูมิทีละขั้น (step down temperature) พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเห็นได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในขั้นตอนการทดลองที่ลดอุณหภูมิต่ำลงนั้น มีค่าที่ต่ำกว่าในขั้นตอนที่เพิ่มอุณหภูมิต่ำลงดังรูปที่ 2.11

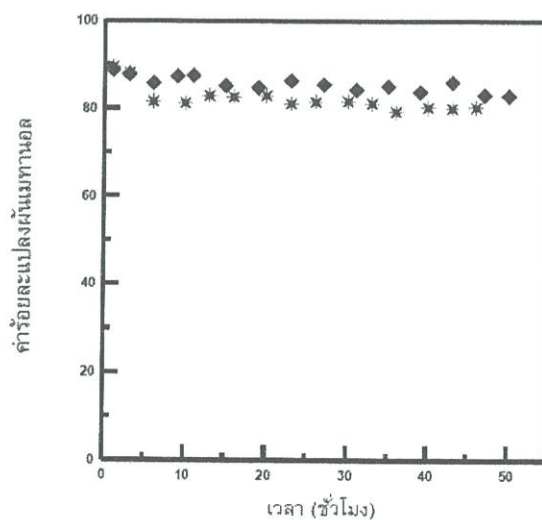


รูปที่ 2.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ ในขั้นตอนเพิ่มและลดอุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05h^{-1} [15]



รูปที่ 2.12 ค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ ในขั้นตอนเพิ่มและลดอุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1} [15]

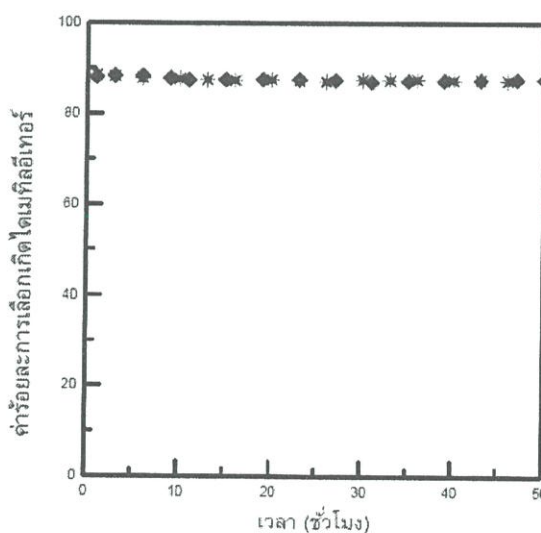
ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ก็มีแนวโน้มการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เมื่อทำการทดลองการเพิ่มของอุณหภูมิทีละขั้น และการลดของอุณหภูมิทีละขั้น ตามรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300°C ใน กระแสของเมทานอล เป็นระยะเวลา 50 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต, ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} [15]

เมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300°C ต่อระยะเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอลเป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่สูงตลอดการทดลอง ซึ่งจากรูปที่ 2.13 จะสังเกตได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าสูงในช่วง 5 ชั่วโมงแรก ซึ่งเกิดจากความใหม่ของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลก็ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการสะสมอะตอมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลก็เริ่มมีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆ ตลอดการทดลอง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลลดลงอย่างช้าๆ และต่อเนื่องตลอดการทดลอง ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ทั้ง 2 ชนิดนี้มีความเสถียรสูงต่อการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนจากเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ในกระแสของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300°C

ค่าร้อยละของการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 300°C ต่อ ระยะเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอล เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ให้ค่าการเลือกเกิดที่สูงตลอดการทดลอง



รูปที่ 2.14 ค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 300°C ใน กระแสของเมทานอล เป็นระยะเวลา 50 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต, ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ค่า WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} [15]

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อให้ได้ไคเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟตนั้นค่าร้อยละของการเปลี่ยนของเมทานอลจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟตและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อให้ได้ไคเมทิลอีเทอร์นั้น ต้องการความเป็นกรดแบบปานกลาง จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเป็นกรดของพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยานี้ และนอกจากนี้ยังพบว่า การเติมซิลิกาลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้น ส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟตสูงขึ้น ซึ่งมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลในระยะเวลาที่สั้นลง มีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเท่านั้นที่มีความเสถียรสูงและให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลที่สูงตลอดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300°C พบว่าไคเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และฟอร์มัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รอง ค่าการเลือกเกิดไคเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทุกชนิดให้ค่าที่สูงประมาณร้อยละ 90

2.6 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

โครงการวิจัยนี้ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะของโลหะโคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้

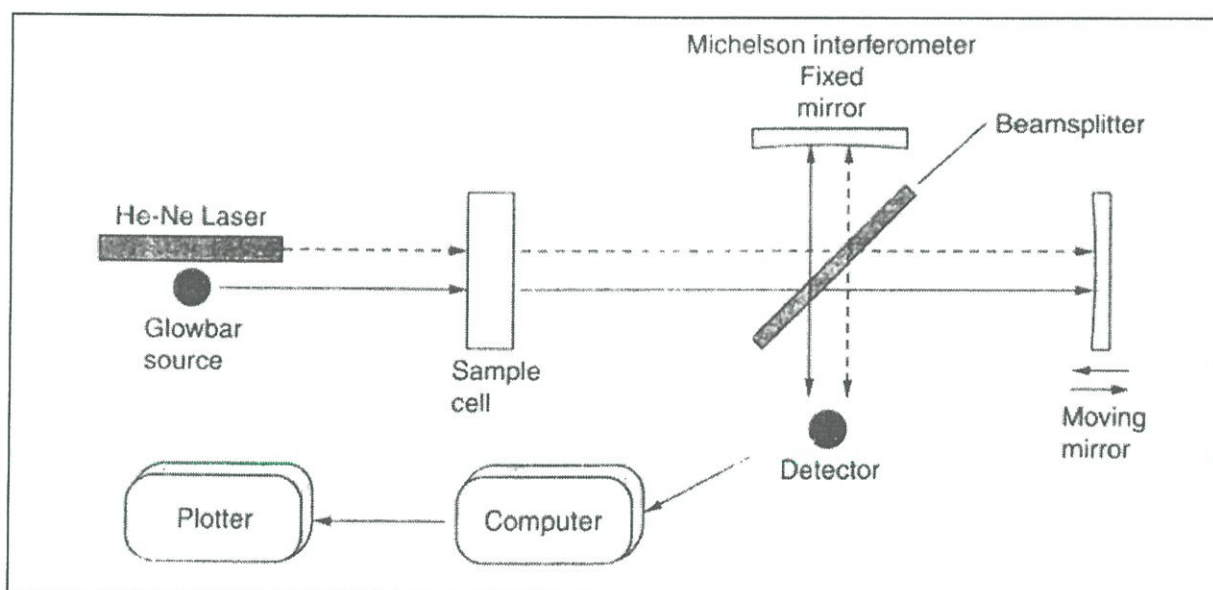
2.6.1 FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) [16]

FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ โครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และก๊าซ

หัวใจของ FTIR สเปกโตรมิเตอร์ เป็น Michelson interferometer ใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์ (รูปที่ 2.15) รังสี IR จากแหล่งกำเนิด Globar ผ่านสารตัวอย่าง และ ต่อกับ beam splitter (อุปกรณ์แยกลำรังสี) ซึ่งจะแยกลำรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่หมุนได้ (moving mirror) และสะท้อนลำรังสีอีกกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่ยึดกับที่ ทั้งลำรังสีที่สะท้อนและที่ผ่านสารตัวอย่าง (Transmitted beam) จะถูกสะท้อนกลับไปที่ beam splitter

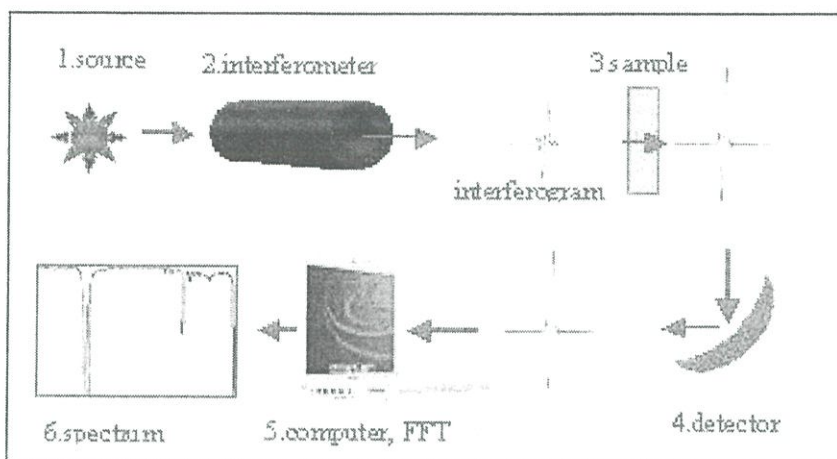
IR สเปกโตรมิเตอร์แบบเดิมบันทึกที่เลขคลื่นในแต่ละครั้ง แต่ FTIR สเปกโตรมิเตอร์

เก็บข้อมูลเลขคลื่นทั้งหมดในครั้งเดียวและเนื่องจากมีจุดข้อมูล (data points) มาก จึงต้องมีคอมพิวเตอร์เป็นส่วนประกอบสำคัญใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์เพื่อวิเคราะห์ข้อมูล He-Ne laser เป็นตัวเปล่งแสงสีแดง (6328 nm) ซึ่งเป็นความยาวคลื่น (ความถี่) มาตรฐานอ้างอิงสำหรับความถี่ ที่บันทึกใน IR สเปกตรัม FTIR มีข้อดีหลายข้อ ข้อแรกคือ มีค่าสัญญาณต่อคลื่นรบกวน (signal-to-noise) สูง ช่วยให้สัญญาณชัดเจน และเนื่องจากสเปกตรัมทั้งหมดถูกส่องกราด (scan) ภายในช่วงเวลาสั้น (ไม่เกิน 1 วินาที) การส่องกราดหลายครั้งจึงสามารถทำได้รวดเร็วและนำข้อมูลมารวมกัน สัญญาณจากพิกต่างๆ เป็นบวก และมักเกิดที่ความถี่เดียวกัน ส่วนพิกของสัญญาณรบกวน เป็นทั้งบวกและลบและเกิดที่เลขคลื่นแบบสุ่ม ทำให้สัญญาณของพิกต่างๆ ถูกย่ำหลายๆ ครั้งแต่สัญญาณของคลื่นรบกวนถูกหักล้างออกไป ดังนั้น เราจึงได้ IR สเปกตรัมที่ชัดเจนและใช้สารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย (1 มิลลิกรัมหรือน้อยกว่า) ได้ และได้สเปกตรัมที่มีคุณภาพดีพอๆ กับใช้ สารตัวอย่างขนาด 10 มิลลิกรัม ข้อได้เปรียบอีกข้อหนึ่งคือจะให้ความถี่ที่ถูกต้องแม่นยำเพราะ เทียบมาตรฐานจากพิกของ He-Ne laser



รูปที่ 2.15 Michelson interferometer ใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์[17]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FTIR spectrometer ประกอบไปด้วย Light source, Interferometer Sample, Detector และ Computer



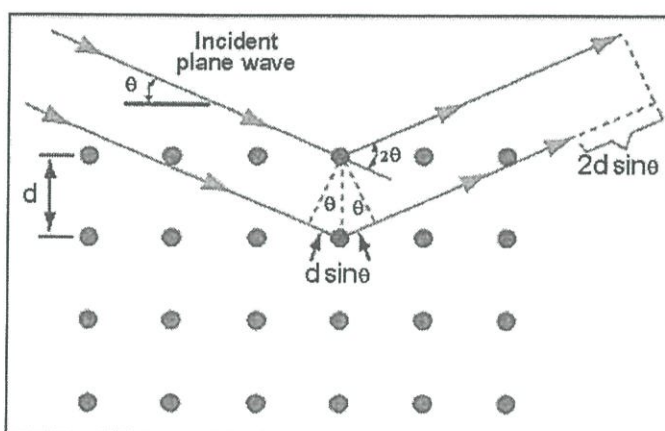
รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบของเครื่อง FTIR spectrometer [16]

2.6.2 Thermogravimetric Analysis (TGA) [18]

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุ โดยเฉพาะพอลิเมอร์ เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส หรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

2.6.3 X-ray Diffractometer (XRD) [19]

X-ray Diffractometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก



รูปที่ 2.17 Bragg's law [19]

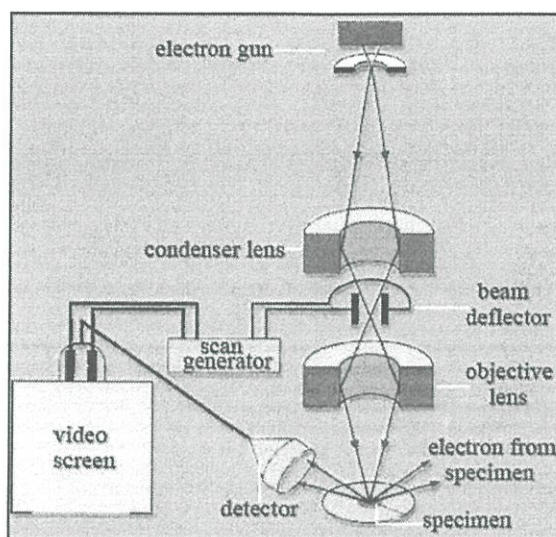
ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกเสนอในรูปสมการที่ 2.3

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{----- (2.3)}$$

2.6.4 Scanning Electron Microscope (SEM) [20]

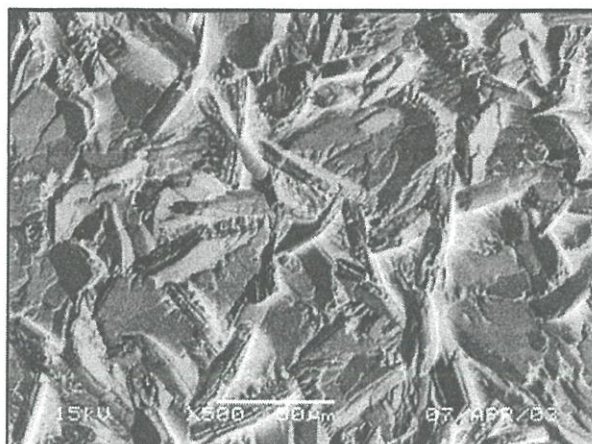
Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องมีตัวอย่างที่มีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการ

ตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัญญาณและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



รูปที่ 2.18 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง SEM [20]

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กตรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย



รูปที่ 2.19 SEM of heavy zinc phosphate crystal (500X) [20]

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

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์ และคณะ (2010) [21] ได้ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่ผ่านการทำ hydrothermal pretreatment และไม่ผ่าน hydrothermal pretreatment ว่าส่งผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่ใช้ในการขจัดน้ำออกจากเมทานอล เพื่อผลิต DME ให้มีประสิทธิภาพอย่างไร โดยใช้ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ทำให้เจือจางในน้ำ DI และผสมเข้ากับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 85% w/w ทำการปั่นกวนและควบคุมอุณหภูมิที่ 0°C ใช้สารละลาย NH_3 ในการปรับ pH ให้เท่ากับ 7 ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกรองและล้างด้วยน้ำ DI และนำไปล้างด้วย 2-propanol นำไปอบให้แห้งที่ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปเผาที่ 650°C เป็นเวลา 3 วัน และนำตัวเร่งที่เตรียมได้ไปทำการ hydrothermal pretreatment โดยทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ AlPO_4 และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 มีประสิทธิภาพดีกว่า $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ AlPO_4 มีค่า BET surface area สูง, ขนาดของรูพรุนและรัศมีของรูพรุนที่สูงกว่า $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่ไม่ผ่านการทำ hydrothermal pretreatment เพื่อใช้ในการขจัดน้ำออกจากเมทานอล เพื่อผลิต DME พบว่ามี 2 วิธีด้วยกัน คือ step-up และ step-down และการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่ผ่านการทำ hydrothermal pretreatment ที่ช่วงอุณหภูมิ $100\text{-}300^\circ\text{C}$ และไม่ผ่านการทำ hydrothermal pretreatment พบว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ผ่านการทำ hydrothermal pretreatment จะให้ประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่าน hydrothermal pretreatment และพบว่าอุณหภูมิในการทำ hydrothermal pretreatment ที่ 100 °C พบว่าให้ค่า conversion ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่าน hydrothermal pretreatment อีกด้วย พบว่าในการทำ hydrothermal pretreatment ที่ช่วงอุณหภูมิ 200-300°C จะเพิ่มความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ได้เป็นอย่างดี ในการเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องเพิ่มค่า acid strength และ acidity ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถตรวจสอบได้ด้วยวิธี FT-IR และ FT-Raman พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่ผ่านการทำ hydrothermal pretreatment จะมีผลึกกลุ่มของไฮดรอกซิลจับกันด้วยพันธะเคมีกับกลุ่มฟอสเฟต (P-OH) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดการเปลี่ยน Lewis acid sites ไปเป็น Bronsted acid sites การเพิ่มขึ้นของ acid strength บนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถยืนยันได้จากการทำ amine titration พบว่ากลุ่มไฮดรอกซิลที่จับกับกลุ่มฟอสเฟต มีความสำคัญอย่างมากต่อการเปลี่ยนไปเป็น DME เพราะ intermediate ของ P-OH มีความสำคัญต่อการขจัดน้ำออกจากเมทานอล อย่างไรก็ตามพบว่าการทำ hydrothermal pretreatment ที่ 100 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 จะมีความสามารถในการทำงานที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่าน hydrothermal pretreatment เป็นผลเนื่องมาจาก บริเวณ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมด้วยพันธะที่ไม่แข็งแรงของกลุ่มไฮดรอกซิล

Dianhua Liu และคณะ (2011) [22] ได้ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยการเติมโลหะออกไซด์ กับ Nb_2O_5 เพื่อเพิ่มความสามารถในการทำงานและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการผลิต DME คุณสมบัติทางเคมีกายภาพ ของ Nb_2O_5 และ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ที่ใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่า เมื่อปริมาณของ Nb_2O_5 และ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ที่ใส่ลงเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ค่า BET surface area , pore volume, pore radius และ acidity เพิ่มสูงขึ้น แต่ค่าความแรงของกรด (acid strength) ลดลงเนื่องจากพิกที่สูงสุดจะเลื่อนไปทางที่อุณหภูมิต่ำคือจะเกิดการคายซบที่อุณหภูมิต่ำ ค่า methanol converter จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ Nb_2O_5 เพิ่มสูงขึ้น และที่อุณหภูมิต่ำๆตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำงานได้ดี ค่า methanol converter จะเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ค่า methanol converter จะมีค่าสูงที่สุดคือ 65% เมื่อมีปริมาณของ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 8% พบว่าค่าความเป็นกรดส่งผลต่อการขจัดน้ำออกจากเมทานอลเนื่องจาก AlNb-8 มีความเป็นกรดประมาณ 1.53 mmol/g ผลจากอุณหภูมิพบว่า ค่า methanol converter จะเกิดสูงมากในช่วงของอุณหภูมิ 2 ช่วงคือ 240-270°C และที่ 300-340 °C ที่ 1 atm และในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Nb_2O_5 พบว่า ค่า methanol converter เพิ่มสูงขึ้น ค่า acidity สูงขึ้น แต่ acid strength ลดลง และพบการทำ

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติม Nb_2O_5 และ $Nb_2O_5 - (NH_4)_2SO_4$ จะให้ประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติม Nb_2O_5 และ $Nb_2O_5 - (NH_4)_2SO_4$ และปริมาณที่เหมาะสมคือ 10wt% ของ Nb_2O_5 ซึ่งทำให้ค่า selectivity สูงที่สุด

มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร สุชาติณี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ (2011) [23] ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์ฟอสเฟต โครเมียมฟอสเฟต เพอร์ไรต์(III)ฟอสเฟต และซิงค์ฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยการศึกษาผลอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิ 200 ถึง 325 องศาเซลเซียส จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะฟอสเฟตพบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และฟอร์มาลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รอง เมื่อทำปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและซิงค์-อะลูมิเนียมฟอสเฟต ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับร้อยละ 88 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 87 ที่อุณหภูมิ 250°C

Wei-Hsin Chen และคณะ (2012) [24] ได้พิจารณาถึงประสิทธิภาพของไดเมทิลอีเทอร์ เราสามารถดูได้จากศักยภาพของไฮโดรเจนที่ใช้ในน้ำมันเชื้อเพลิง และไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ ในการพัฒนาเทคนิคในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เราสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และใช้ไบฟังก์ชันนอล (bifunctional) คือ $Cu-ZnO-Al_2O_3/ZSM-5$ ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเตรียมได้จาก syngas ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิ ความดัน ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ และ ปริมาณ ZSM-5 ผลของการเพิ่มปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์แทนที่ปริมาณของ Feed gas ส่งผลให้ลดการก่อตัวของไดเมทิลอีเทอร์ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ 225 องศาเซลเซียส โดยไม่คำนึงความดัน ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะถูกควบคุมโดยสองกลไกที่แตกต่างกัน โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยจะทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 225 องศาเซลเซียส ถูกควบคุมโดย chemical kinetics และทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 225 องศาเซลเซียส ถูกควบคุมโดย thermodynamic equilibrium จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และค่าความดัน 40 atm ให้ผลผลิตสูงสุดที่สุด 1.8 กรัม (กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง (gcat h)⁻¹) และยัง

พบว่า 0.2 กรัมของ ZSM-5 ผสมกับ 1 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. โคบอลต์คลอไรด์ ($\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Loba chemie (AR)
2. ซิงค์ไนเตรด ($\text{Zn(II)(NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Loba chemie (AR)
3. กรดฟอสฟอริก (85 % w/w H_3PO_4) Mallinckrodt baker (ACS)
4. แอมโมเนีย (NH_3 Solution) Loba chemie (AR)
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง Mettler Toledo , ME-204E
3. เครื่องปั่นกวน (Stirrer) NITRA , EURO-STD 01.439439
4. pH meter DENVER INSTRUMENT , UB-10
5. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) MILLIPORE , WP6122050
6. กระดาษกรองเบอร์ 43 Whatman , Cat No 1442 090
7. เตาอบ (Oven) MEMMERT , UNB300
8. เตาเผา (Furnace) ชวโชติ , L9/12P
9. โถดูดความชื้น (Desiccator)
10. เครื่องอัดสาร
11. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) Perkin , Pyris 1 TGA
12. เครื่องวิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) Thermo Scientific , NICOLET 6700

13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Bruker AXS , D8 Advance

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

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

1. ชั่งโคบอลต์คลอไรด์ใส่ในบีกเกอร์
2. เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 250 ml. คนจนกระทั่งโคบอลต์ละลายหมด
3. เทกรดฟอสฟอริกและคนสารละลายให้เข้ากัน
4. นำไปแช่ในอ่างน้ำแข็งเพื่อควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ 5 ± 1 °C
5. ทำการปั่นกวนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที
6. ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ให้มีค่าเท่ากับ 9 ด้วยแอมโมเนีย
7. ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายตกตะกอน
8. กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าค่าการนำไฟฟ้าที่ใช้ล้างตะกอนจะมีค่าเท่ากับค่าการนำไฟฟ้าของน้ำปราศจากไอออนที่ใช้ล้าง
9. อบสารที่ได้ให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
10. เราจะได้สารโคบอลต์ไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{CoHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
11. ทำการทดลองซ้ำในข้อที่ 1-9 โดยเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นซิงค์ในเตรตเราจะได้สารซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต
12. นำสารโคบอลต์ไฮโดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่เราสังเคราะห์ได้มาผสมในอัตราส่วนโดยโมล 1:0 , 0.8:0.2 , 0.6:0.4 , 0.4:0.6 , 0.2:0.8 , และ 0:1 มาเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 วิเคราะห์การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA อาศัยสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยเฝ้าระวังการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวและละเอียดสูงในสภาวะแวดล้อมที่กำหนด สามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว การสูญเสียน้ำหนัก หาสารเจือปนในตัวอย่าง รวมไปถึงการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนได้อีกด้วย ซึ่งแสดงผลเป็นกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิ

3.4.2 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เทคนิคนี้เป็นวิธีการทาง Spectroscopy ชนิดหนึ่งที่ใช้ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสงซึ่งโดยการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัยการดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล ซึ่งแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วง Wave number 4000-1500 จะเป็นช่วงที่บ่งบอกหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล นอกจากนั้นยังเป็นช่วง The fingerprint region ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัว

3.4.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กันผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่างซึ่งเป็นการตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง

3.4.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM อาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการให้ความร้อนที่ขั้วแคโทดไปยังพื้นที่ผิววัตถุ เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนไปกระตุ้นให้วัตถุเกิดพลังงานมากขึ้น วัตถุจะคายพลังงานออกมาในลักษณะลำแสงอิเล็กตรอน Back Scatter Electron

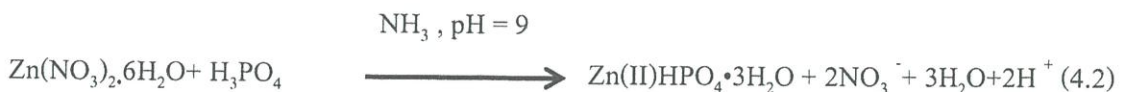
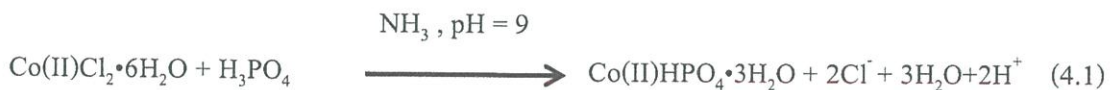
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในการสังเคราะห์โคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต (CoZnP_2O_7) โดยวิธีการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว (Rapid precipitation method) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์โคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต รวมถึงผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยสมบัติสารทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) , โครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุลด้วยเครื่องตรวจวัดสสารระเหยอินทรีย์ และอินทรีย์ในบรรยากาศด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) , โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

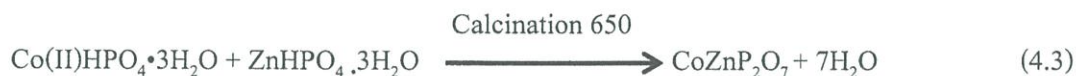
4.1 การสังเคราะห์

การเตรียมสารสำหรับโครงการวิจัยนี้ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์โคบอลต์ไฮโดรเจนฟอสเฟตซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต และโคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต ซึ่งใช้สารเคมีดังตารางที่ 4.3 ผ่านกระบวนการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว (Rapid precipitation method) โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวกลางเพื่อควบคุมค่า pH ให้มีค่าเท่ากับ 9 ซึ่งเป็นค่าที่สามารถเกิดเป็นโคบอลต์ไฮโดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตได้เหมาะสมที่สุด และสามารถนำมาสังเคราะห์โคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตได้โดยผ่านกระบวนการเผา ดังปฏิกิริยา



ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงน้ำหนักร้อยละของ CoHPO_4 และ ZnHPO_4

| Precursor | Weigh Theory | Weigh Actual | % Yield |
|------------------|--------------|--------------|---------|
| CoHPO_4 | 15 | 12.537 | 83.5 |
| ZnHPO_4 | 15 | 12.78 | 85.2 |



ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงน้ำหนักร้อยละของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนต่างๆ

| Co:Zn | Weigh before Calcination | Weigh after Calcination | % Yield |
|---------|-----------------------------|----------------------------|---------|
| 1:0 | 10.1254 | 8.2364 | 81.3439 |
| 0.8:0.2 | 10.0852 | 8.9078 | 88.3255 |
| 0.6:0.4 | 10.0949 | 8.5821 | 85.0142 |
| 0.4:0.6 | 10.1034 | 8.7779 | 86.8807 |
| 0.2:0.8 | 10.1108 | 8.5612 | 84.6738 |
| 0:1 | 10.0527 | 8.6873 | 86.4176 |

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงการสังเคราะห์โคบอลตซิงค์ไพโรฟอสเฟต

| Precursor | Phosphate source | pH Adjustment |
|---|-------------------------|---------------|
| $\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | H_3PO_4 | NH_3 |
| $\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | H_3PO_4 | NH_3 |

สำหรับงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Rapid precipitation เมื่อได้โคบอลต์ไฮดรเจนฟอสเฟต และซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตแล้ว นำมาทำการเผาโดยสารกลุ่มไฮดรเจน

ฟอสเฟตไฮดรตจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 650 °C กลายเป็นสารกลุ่มที่เรียกว่า โลหะไพโรฟอสเฟต

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร

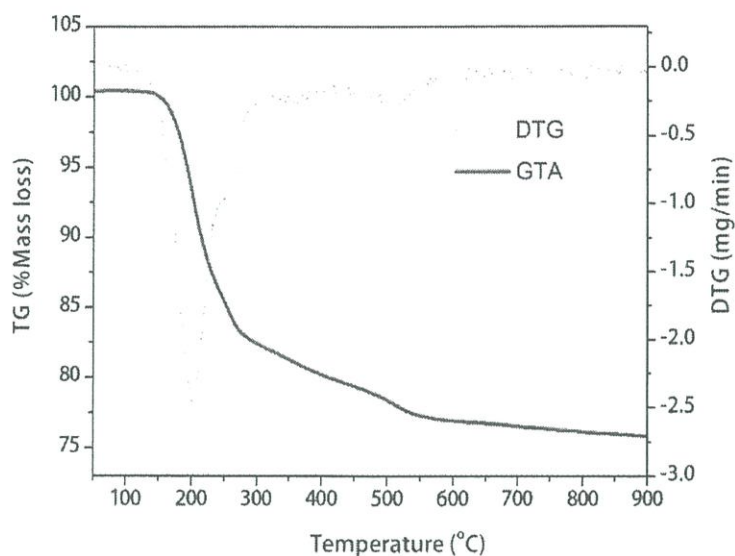
โดยทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างของสารโดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) แต่ตรวจสอบสัณฐานวิทยาเพื่อดูขนาดอนุภาคเป็นเทคนิคสุดท้ายโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM)

4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA [25]

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis ,TGA) ยี่ห้อ Perkin รุ่น Pyris 1 TGA จะทำให้ทราบค่าความเสถียรภาพทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยข้อมูลการศึกษาดังกล่าวจะนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

โดย $\text{CoHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 150-275 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 17 ซึ่งเกิดการ dehydration ของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 275-480 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของน้ำในผลึก ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 480-550 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 2 ซึ่งเป็นการเกิด $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

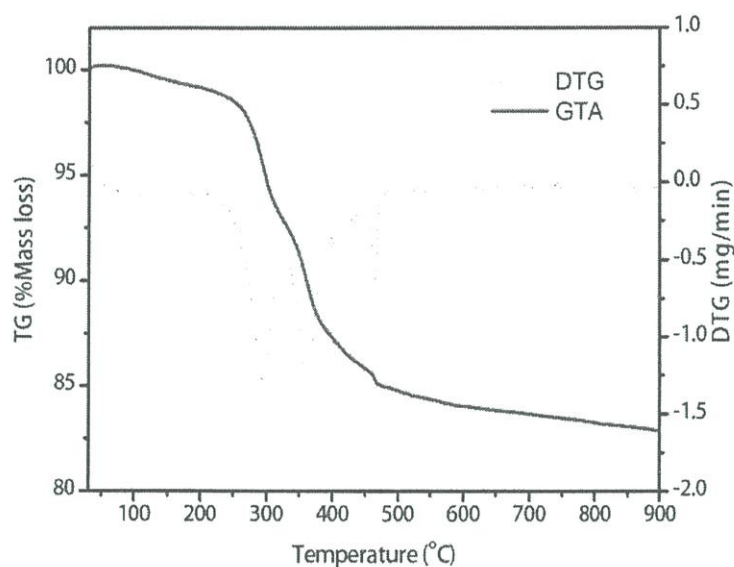
จากการทดลองพบว่า



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CoHPO_4 ที่เตรียมจาก $\text{Co(II)Cl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $150\text{-}275\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 17 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $275\text{-}480\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของน้ำในผลึก ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $480\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 2 ซึ่งเป็นการเกิด $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

และ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $220\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 7.5 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $300\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 7.5 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของน้ำในผลึก ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งเป็นการเกิด $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

จากการทดลองพบว่า



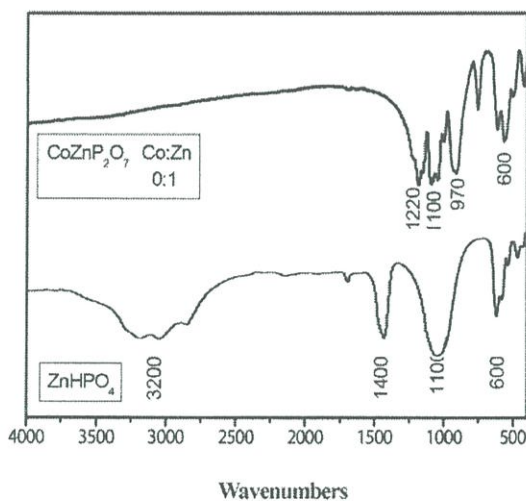
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ ZnHPO_4 ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $220\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 7.5 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 7.5 ซึ่งเป็นผลมาจากการ dehydration ของน้ำในผลึก ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $450\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งเป็นการเกิด $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR)

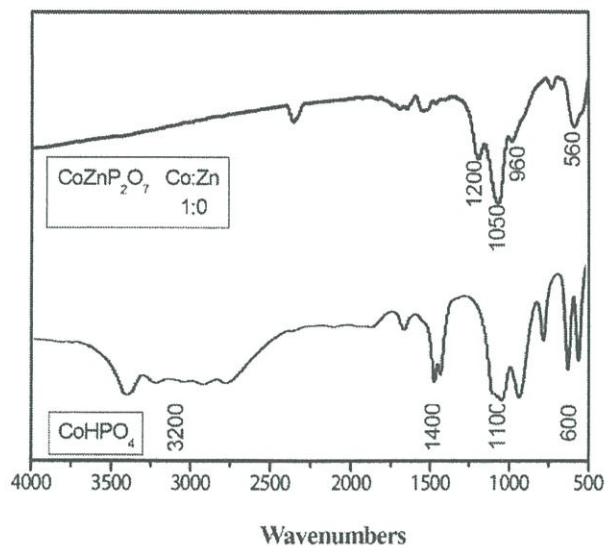
จากการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่น (FT-IR) ด้วยเครื่อง FT-IR ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น NICOLET 6700 ทำให้ทราบผลการบันทึกค่าสเปกตรัมของ FT-IR แสดงดังรูป 4.3-4.5 สำหรับสาร $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้มาจาก $\text{CoHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และสำหรับสาร $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้มาจาก $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ผลการบันทึกค่าสเปกตรัมของ FT-IR ของสารทั้ง 2 ตัว ในอัตราส่วนโดยโมลต่างกัันดังต่อไปนี้ Co:Zn 1:0 , 0.8:0.2 , 0.6:0.4 , 0.4:0.6 , 0.2:0.8 และ 0:1 ตามลำดับ โดยมีการจำแนกรูปแบบการสั่น คือ สารประเภทกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต โดยประกอบด้วยหน่วย

ย่อยของการสั่น 2 แบบ คือ HPO_4^{2-} แอนไอออนและโมเลกุลของน้ำ (H_2O) ซึ่งรูปแบบการสั่น พื้นฐานของ HPO_4^{2-} จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นที่ตำแหน่ง 350–580 , 700–900 , 860–915 , 940–1010 , 1040–1170 , 1210–1400 , 2600–3250 cm^{-1} ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบของการสั่นของ $\delta(\text{O}_3\text{PO})$, $\gamma(\text{POH})$, $\nu[\text{PO}(\text{H})]$, $\nu_s(\text{PO}_3)$, $\nu_{as}(\text{PO}_3)$, $\delta(\text{POH})$ และ $\nu(\text{OH})$ ตามลำดับ โดยการสั่น พื้นฐานของน้ำหรือ $\nu(\text{OH})$ จะแสดงการสั่นในช่วง 1600-1700 , 3100-3146 , 3200-3400 cm^{-1} ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบการสั่นของการสั่นแบบโค้งงอ (ν_2) , การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (ν_1) และการสั่นแบบยืดหดแบบอสมมาตร (ν_3)

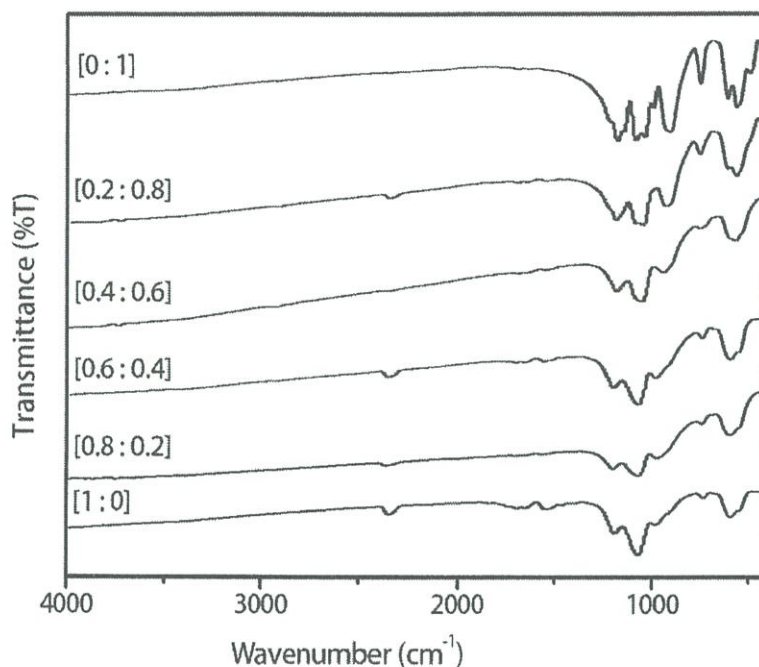
สำหรับรูปแบบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต $[\text{P}_2\text{O}_4]^{4-}$ ซึ่งจะแสดงรูปแบบการสั่นของ P-O stretching ที่ปรากฏในช่วง 960-1150 cm^{-1} จะประกอบด้วยช่วงการสั่นที่ 900-1000 , 1000-1100 และ 1100-1200 cm^{-1} โดยเป็นช่วงการสั่นของ $\nu_{sym}(\text{POP})$, $\nu_{sym}(\text{PO}_2)$ และ $\nu_{asym}(\text{PO}_2)$ ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 จากภาพเป็นกราฟ FT-IR ของ ZnHPO_4 และ CoZnP_2O_7 โดยทำการเปรียบเทียบ Co:Zn ที่ อัตราส่วนโดยโมล 1:0 โดยกราฟ FT-IR ของ CoHPO_4 จากกราฟจะพบพีคของ $\delta(\text{OPO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 600 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 1100 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{POH})$ ขึ้นที่ประมาณ 1400 cm^{-1} และพีคของ $\nu(\text{OH})$ ขึ้นที่ประมาณ 3200 cm^{-1} ส่วน กราฟ FT-IR ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วน Co:Zn 1:0 จะพบพีคของ $\delta(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ ประมาณ 560 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{POP})$ ขึ้นที่ประมาณ 960 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{PO}_2)$ ขึ้นที่ ประมาณ 1050 cm^{-1} และ พีคของ $\nu(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 1200 cm^{-1}



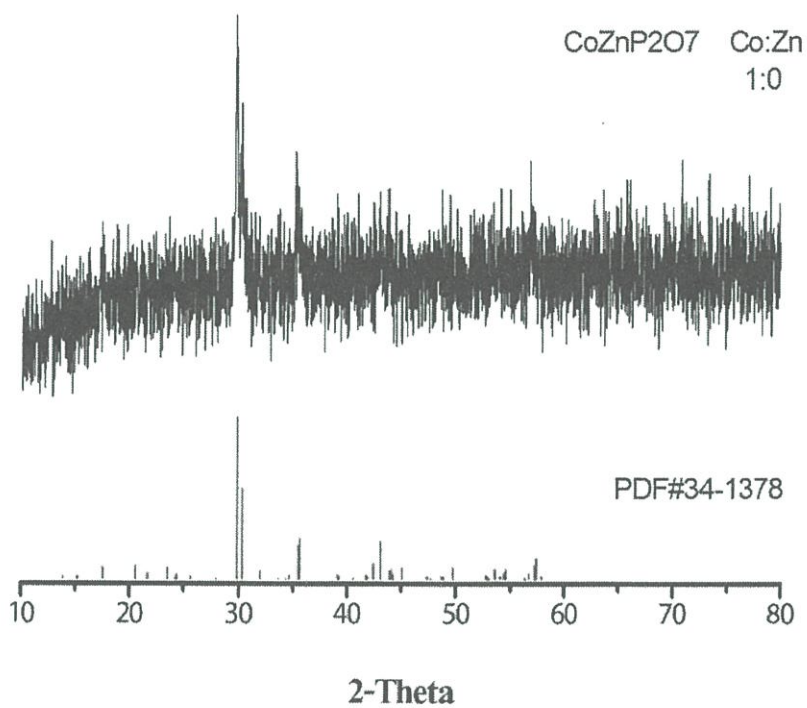
รูปที่ 4.4 จากภาพเป็นกราฟ FT-IR ของ ZnHPO_4 และ CoZnP_2O_7 โดยทำการเปรียบเทียบ Co:Zn ที่อัตราส่วนโดยโมล 0:1 โดยกราฟ FT-IR ของ ZnHPO_4 จากกราฟจะพบพีคของ $\delta(\text{OPO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 600 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 1100 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{POH})$ ขึ้นที่ประมาณ 1400 cm^{-1} และพีคของ $\nu(\text{OH})$ ขึ้นที่ประมาณ 3200 cm^{-1} ส่วนกราฟ FT-IR ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วน Co:Zn 0:1 จะพบพีคของ $\delta(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 600 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{POP})$ ขึ้นที่ประมาณ 970 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{PO}_2)$ ขึ้นที่ประมาณ 1100 cm^{-1} และ พีคของ $\nu(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 1220 cm^{-1}



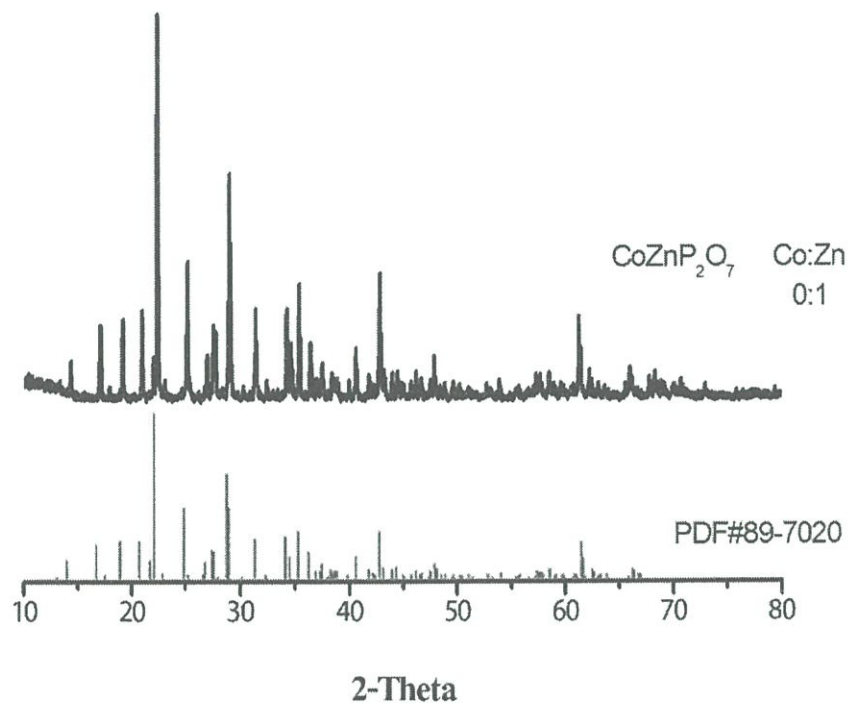
รูปที่ 4.5 จากภาพเป็นกราฟ FT-IR ของ CoZnP_2O_7 , โดยทำการเปรียบเทียบ Co:Zn ที่อัตราส่วน โดยโมลต่างๆ โดยพบว่าทุกอัตราส่วนมีพีคของ $\delta(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 550 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{POP})$ ขึ้นที่ประมาณ 950 cm^{-1} พีคของ $\nu(\text{PO}_2)$ ขึ้นที่ประมาณ 1050 cm^{-1} และพีคของ $\nu(\text{PO}_3)$ ขึ้นที่ประมาณ 1200 cm^{-1}

4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

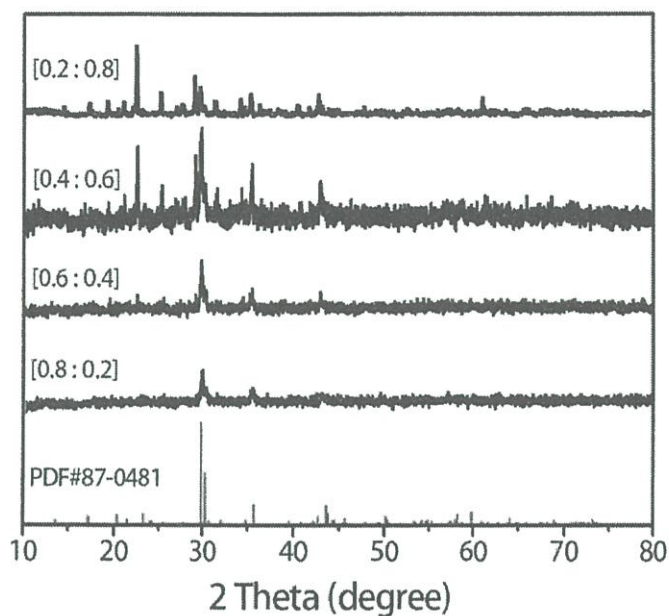
เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ภายในเนื้อวัสดุเครื่องมือที่ใช้คือ เครื่องมือเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction: XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Advance เมื่อนำสารที่สังเคราะห์มาวิเคราะห์ โครงสร้างเปรียบเทียบกับ x-ray diffraction มาตรฐานพบว่า มีพีคปรากฏที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันกับตำแหน่งของกราฟมาตรฐาน CoZnP_2O_7 , ทำให้ยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเหมือนกันกับ CoZnP_2O_7 ,



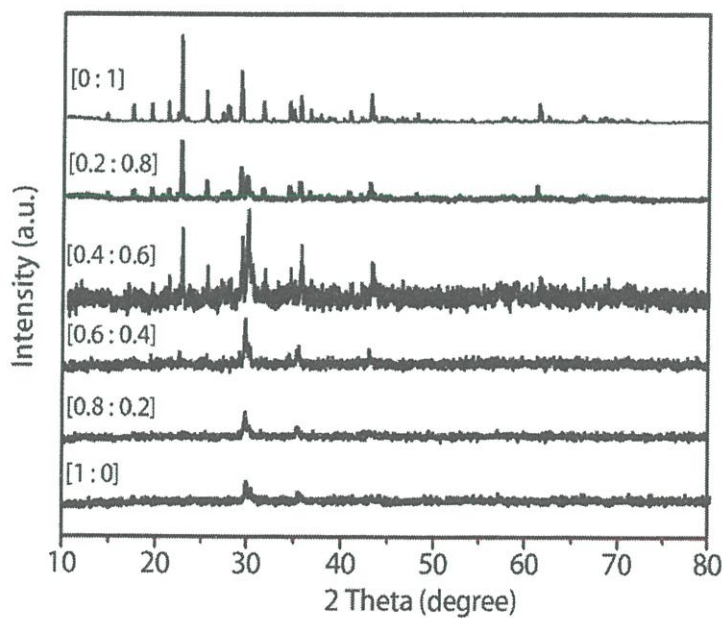
รูปที่ 4.6 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วน 1:0 จากกราฟจะเห็นว่า CoZnP_2O_7 ที่เราสังเคราะห์ได้มีพีคตรงกับพีคมาตรฐาน (Peak reference) PDF 34-1378 ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือ $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.7 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วน 0:1 จากกราฟจะเห็นว่า CoZnP_2O_7 ที่เราสังเคราะห์ได้มีพีคตรงกับพีคมาตรฐาน (Peak reference) PDF 89-7020 ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.8 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 , 0.4:0.6 , 0.6:0.4 และ 0.8:0.2 เปรียบเทียบกับกราฟ XRD มาตรฐาน PDF 87-0481 จะพบเกิดฟิคใกล้เคียงกัน ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์เป็น CoZnP_2O_7



รูปที่ 4.9 จากภาพเป็นกราฟ XRD ของ CoZnP_2O_7 ที่อัตราส่วนโดยโมล 0:1 , 0.2:0.8 , 0.4:0.6 , 0.6:0.4 , 0.8:0.2 และ 1:0

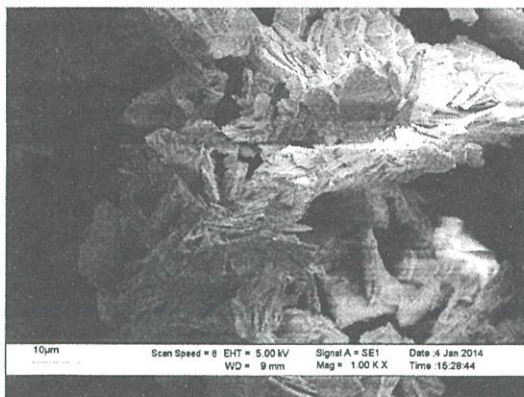
เมื่อนำผลที่ได้มาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ จะได้ผลดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.4 ตารางการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วนต่างๆ

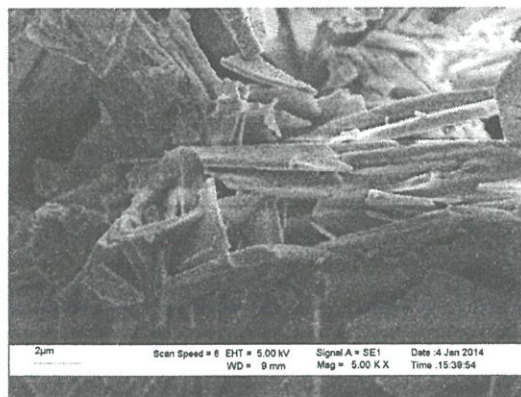
| Co:Zn | Systems | a (nm) | b (nm) | c (nm) | β (deg.) |
|---------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| 1:0 | PDF#34-1378 | 1.3240 | 0.8345 | 0.9004 | 104.6000 |
| | This work | 1.3344 | 0.8342 | 0.9038 | 104.2495 |
| | DIF This work-PDF | 0.0104 | 0.0003 | 0.0034 | 0.3505 |
| 0.8:0.2 | PDF#87-0481 | 0.6981 | 0.8334 | 0.8924 | 112.3200 |
| | This work | 0.7489 | 0.8437 | 0.9345 | 113.6096 |
| | DIF This work-PDF | 0.0508 | 0.0103 | 0.0421 | 1.2896 |
| 0.6:0.4 | PDF#87-0481 | 0.6981 | 0.8334 | 0.8924 | 112.3200 |
| | This work | 0.7449 | 0.7991 | 0.8930 | 110.5762 |
| | DIF This work-PDF | 0.0468 | 0.0343 | 0.0006 | 1.7438 |
| 0.4:0.6 | PDF#87-0481 | 0.6981 | 0.8334 | 0.8924 | 112.3200 |
| | This work | 0.6816 | 0.8257 | 0.8746 | 111.6081 |
| | DIF This work-PDF | 0.0165 | 0.0077 | 0.0178 | 0.7119 |
| 0.2:0.8 | PDF#87-0481 | 0.6981 | 0.8334 | 0.8924 | 112.3200 |
| | This work | 0.6931 | 0.8282 | 0.8856 | 111.9450 |
| | DIF This work-PDF | 0.0050 | 0.0052 | 0.0068 | 0.3750 |
| 0:1 | PDF#89-7020 | 0.4950 | 1.3330 | 1.6482 | |
| | This work | 0.4909 | 1.3250 | 1.6418 | - |
| | DIF This work-PDF | 0.0041 | 0.0080 | 0.0064 | |

4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)

นำสารที่เตรียมได้มาทำการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ยี่ห้อ LEO รุ่น 1455VP โดยทำการตรวจสอบลักษณะของเกรน พบว่าได้ผลดังรูป



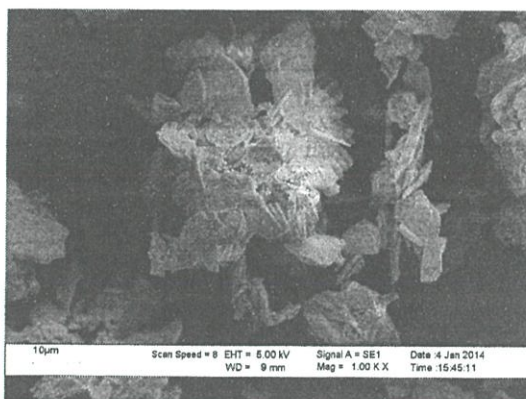
(a)



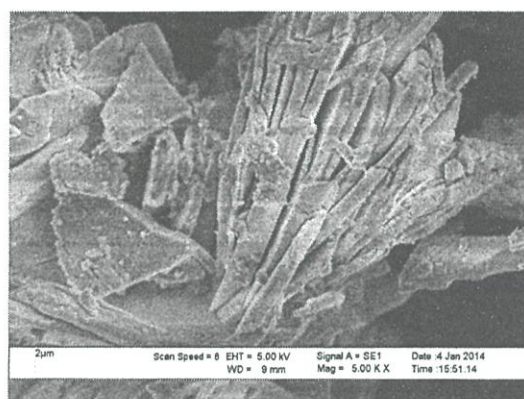
(b)

รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 1:0

(a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



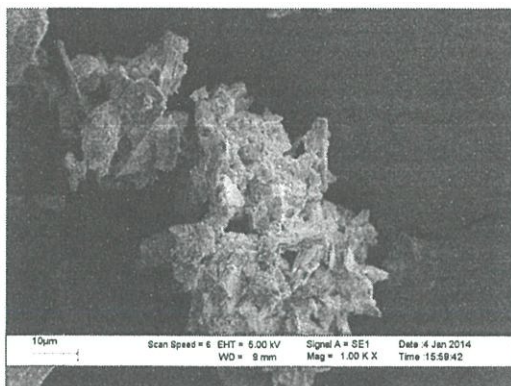
(a)



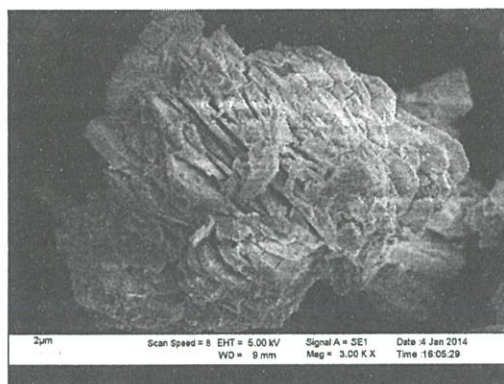
(b)

รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.8:0.2

(a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



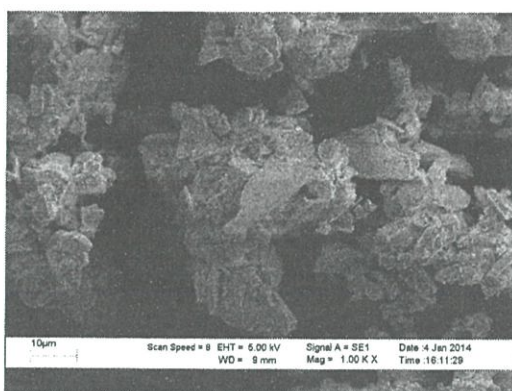
(a)



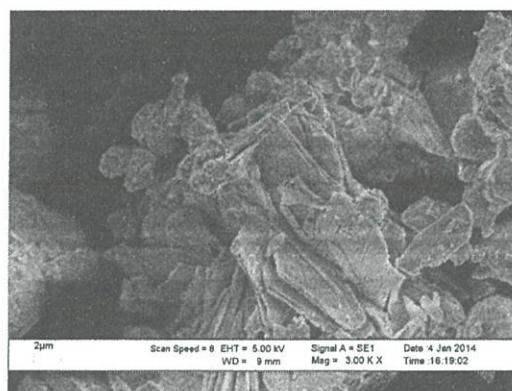
(b)

รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.6:0.4

(a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 3000 เท่า



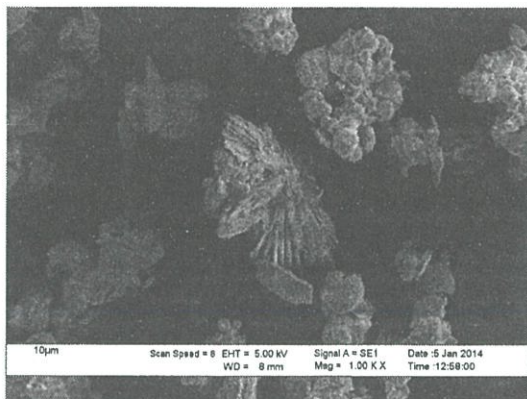
(a)



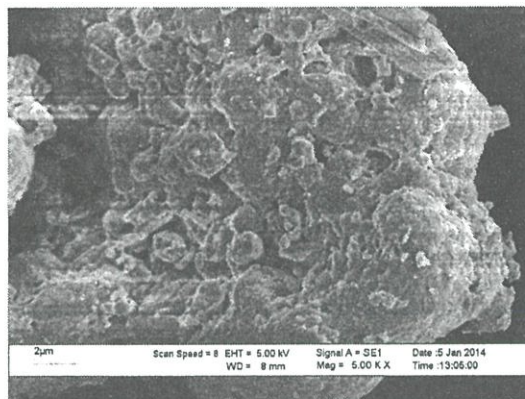
(b)

รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.4:0.6

(a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



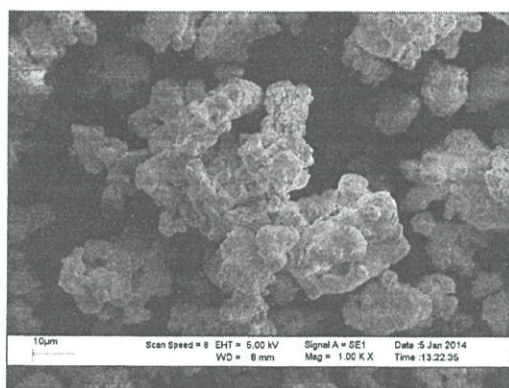
(a)



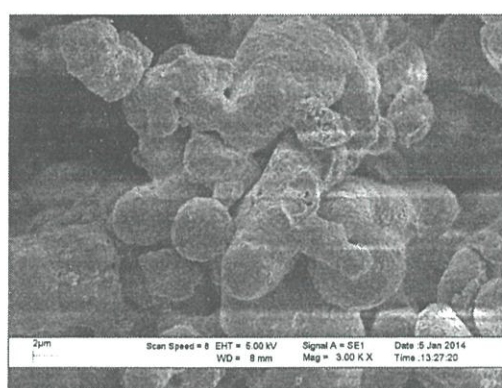
(b)

รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0.2:0.8

(a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



(a)



(b)

รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของ CoZnP_2O_7 ในอัตราส่วน Co:Zn 0:1

(a) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 3000 เท่า

จากรูปที่ 4.10-4.15 พบว่าลักษณะของเกรนมีทั้งที่เป็นแบบเหลี่ยมและแบบกลม โดยพบว่าอัตราส่วนที่มีปริมาณ Co สูง เกรนจะมีลักษณะเป็นเหลี่ยม และพบว่าในอัตราส่วนที่มีปริมาณ Zn สูง เกรนจะมีลักษณะกลม

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

จากการสังเคราะห์ CoZnP_2O_7 จากสารตั้งต้นที่ต่างกัน โดยใช้แหล่งของโคบอลต์จาก CoCl_2 ใช้แหล่งของซิงค์จาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และใช้แหล่งฟอสเฟตจาก H_3PO_4 ปั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสเฟตในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 5°C ปรับค่า pH ให้เท่ากับ 9 ด้วย NH_3 นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปเผา โดยโคบอลต์ไฮดรเจนฟอสเฟตและซิงค์ไฮดรเจนฟอสเฟตจะเผาที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อให้สาร CoHPO_4 และ ZnHPO_4 สลายตัวไปเป็น $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบและทดสอบเอกลักษณ์ด้วยวิธีต่างๆ

5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)

5.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TGA)

$\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}$ มีพฤติกรรมทางความร้อนและกลไกการสลายตัวทางความร้อนมีลักษณะเหมือนกันคือ มีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $150-275^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 17 ซึ่งน่าจะเกิดการ dehydration ของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $275-480^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการ dehydration ของน้ำในผลึก ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $480-550^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 2 ซึ่งน่าจะเป็นการเกิด $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

และ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ มีพฤติกรรมทางความร้อนและกลไกการสลายตัวทางความร้อนมีลักษณะเหมือนกันคือ มีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $220-300^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 7.5 ซึ่งน่าจะเกิดการ dehydration ของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $300-450^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 7.5 ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการ

dehydration ของน้ำในผลึก ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 450-550 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งน่าจะเป็นการเกิด $Zn_2P_2O_7$

จากปฏิกิริยา $2CoHPO_4 \rightarrow Co_2P_2O_7 + H_2O$ และ $2ZnHPO_4 \rightarrow Zn_2P_2O_7 + H_2O$ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 650 °C ขึ้นไปในการเผา เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โคบอลต์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

5.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR)

จากการทดลองพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีแถบการสั่นอยู่ในช่วงใกล้เคียงกันกับรูปแบบการสั่นพื้นฐาน คือ สารประกอบกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต โดยประกอบด้วยหน่วยย่อยการสั่น 2 แบบ คือ HPO_4^{2-} แอนไอออนและโมเลกุลน้ำ (H_2O) ซึ่งรูปแบบการสั่นพื้นฐานของ HPO_4^{2-} จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นที่ตำแหน่ง 350-580 , 700-900 , 860-915 , 940-1010 , 1040-1170 , 1210-1400 และ $2600-3250\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบการสั่นของ $\delta(O_3PO)$, $\gamma(POH)$, $\nu[PO(H)]$, $\nu_s(PO_3)$, $\nu_{as}(PO_3)$, $\delta(POH)$ และ $\nu(OH)$ ตามลำดับ โดยการสั่นพื้นฐานของน้ำหรือ $\nu(OH)$ จะแสดงการสั่นในช่วง 1600-1700 , 3100-3146 , 3200-3400 cm^{-1} ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบการสั่นของการสั่นแบบโค้งงอ (ν_2) , การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (ν_1) และการสั่นแบบยืดหดแบบอสมมาตร (ν_3)

สำหรับรูปแบบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต $[P_2O_4]^{4-}$ ซึ่งจะแสดงรูปแบบการสั่นของ P-O stretching ที่ปรากฏในช่วง $960-1150\text{ cm}^{-1}$ จะประกอบด้วยช่วงการสั่นที่ 900-1000 , 1000-1100 และ $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ โดยเป็นช่วงการสั่นของ $\nu_{sym}(POP)$, $\nu_{sym}(PO_2)$ และ $\nu_{asym}(PO_2)$ ตามลำดับ

5.2.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐาน (XRD)

การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน จากการวิเคราะห์พบว่ามีพีคปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกับตำแหน่งของ $CoZnP_2O_7$ ทำให้ยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์สาร $CoZnP_2O_7$ ได้

5.2.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะอณูฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอณูฐานโดยทำการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าในอัตราส่วนที่มีปริมาณ Co สูง เกรนจะมีลักษณะเป็นเหลี่ยม และพบว่าในอัตราส่วนที่มีปริมาณ Zn สูง เกรนจะมีลักษณะกลม

5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตด้วยวิธีต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับงานวิจัยนี้
2. ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นและแหล่งฟอสเฟตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด
3. สารเคมีที่ใช้ทำการทดลองเป็นสารระเหยและมีฤทธิ์กัดกร่อน จึงควรสวมถุงมือและผ้าปิดจมูก (Mask) ทุกครั้ง และควรทำการทดลองในตู้ควันเพื่อป้องกันอันตรายจากการเกิดปฏิกิริยา
4. ทำการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

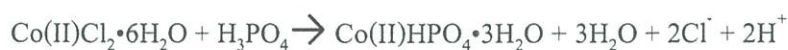
- [1] [Online].Available http://www.baanjomyut.com/library_2/energy_and_quality_of_life/01.html สืบค้นข้อมูลวันที่ 29/09/56
- [2] [Online].Available : <http://www.eppo.go.th/doc/doc-AlterFuel.html> สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [3] [Online].Available : http://www.dede.go.th/dede/index.php?option=com_content&view=article&id=3071&Itemid=119&lang=th สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [4] [Online].Available : http://www.baanjomyut.com/library_2/energy_and_quality_of_life/05.html สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [5] [Online].Available : <http://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%AB%E0%B8%B4%E0%B8%99%E0%B8%99%E0%B9%89%E0%B8%B3%E0%B8%A1%E0%B8%B1E0%B8%99> สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [6] [Online].Available : <http://www.thaienv.com/content/view/312/39/> สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [7] [Online].Available : <http://viky.exteen.com/20060417/crude-oil-1> สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [8] [Online].Available : <http://wisanuwat.blogspot.com/2009/12/fuel.html> สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [9] [Online].Available : <http://www.espthailand.com/article/definition-of-biomass.html> สืบค้นข้อมูลวันที่ 23/09/56
- [10] [Online].Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf สืบค้นข้อมูลวันที่ 08/10/56

- [11] [Online].Available : [http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20\(BTL\).pdf](http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20(BTL).pdf) สืบค้นข้อมูลวันที่ 08/10/56
- [12] [Online].Available : <http://www.scribd.com/doc/94382438/%E0%B8%9A%E0%B8%97%E0%B8%84%E0%B8%A7%E0%B8%B2%E0%B8%A1DME> สืบค้นข้อมูลวันที่ 08/10/56
- [13] [Online].Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/> สืบค้นข้อมูลวันที่ 09/10/56
- [14] นุรักษ์ กฤษดาบุรุษ. การเร่งปฏิกิริยา. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สืบค้นข้อมูลวันที่ 09/10/56
- [15] [Online].Available : <http://www.chem.eng.psu.ac.th/tiche2011/TCHE/data/paper/thai/tcr/oral/Tcr003.pdf> สืบค้นข้อมูลวันที่ 26/09/56
- [16] [Online].Available : <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/itemlist/tag/FTIR.html> สืบค้นข้อมูลวันที่ 02/10/56
- [17] [Online].Available : <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf> สืบค้นข้อมูลวันที่ 02/10/56
- [18] [Online].Available : http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569 สืบค้นข้อมูลวันที่ 02/10/56
- [19] [Online].Available : http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm สืบค้นข้อมูลวันที่ 02/10/56
- [20] [Online].Available : <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html> สืบค้นข้อมูลวันที่ 02/10/56
- [21] Krit Lertjiamratn, Piyasan Prasertdam, Masahiko Arai, Joongjai Panpranot.
“Modification of acid properties and catalytic properties of AlPO₄ by hydrothermal

- pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether”** Applied Catalysis A: General 378 (2010) 119–123. สืบค้นข้อมูลวันที่ 29/09/56
- [22] Dianhua Liu, Chunfeng Yao, Jianqiang Zhang, Dingye Fang, Dasheng Chen. **“Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified γ -Al₂O₃ catalyst”** Fuel 90 (2011) 1738–1742. สืบค้นข้อมูลวันที่ 29/09/56
- [23] [Online]. Available : [http:// www.chem.eng.psu.ac.th/tiche2011/TCHE/data/paper/thai/.../Tr003.pdf](http://www.chem.eng.psu.ac.th/tiche2011/TCHE/data/paper/thai/.../Tr003.pdf) สืบค้นข้อมูลวันที่ 29/09/56
- [24] Wei-Hsin Chen , Bo-Jhih Lin , How-Ming Lee , Men-Han Huang. **“One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity ”** Applied Energy 98 (2012) 92–101 สืบค้นข้อมูลวันที่ 29/09/56
- [25] นริศรา ขาวเรืองและคณะ. 2555. การเตรียมและตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมไพโรฟอสเฟต (Mg₂P₂O₇) ปริมาณนิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สืบค้นข้อมูลวันที่ 07/10/56

ภาคผนวก

เตรียม $\text{Co(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



คำนวณหาปริมาณ $\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วน 1:1

เมื่อต้องการ $\text{Co(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 45 g.

$$\text{จาก } \frac{g \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{Mw \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{g \text{ Co(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{Mw \text{ Co(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{g \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{237.93 \text{ g/mol}} = \frac{45 \text{ g}}{207 \text{ g/mol}}$$

$$g \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{45 \text{ g}}{207 \text{ g/mol}} \times 237.93 \text{ g/mol}$$

$$g \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 51.72 \text{ g}$$

คำนวณหาปริมาณของ $\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{PO}_4$ ในอัตราส่วน 1:1

$$\frac{g \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{Mw \text{ Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{g \text{ H}_3\text{PO}_4}{Mw \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

$$\frac{51.72 \text{ g}}{237.93 \text{ g/mol}} = \frac{g \text{ H}_3\text{PO}_4}{97 \text{ g/mol}}$$

$$g \text{ H}_3\text{PO}_4 = 21.08 \text{ g}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \text{g} \rightarrow \text{mol}$$

$$\text{mol H}_3\text{PO}_4 = \frac{21.08 \text{ g}}{97 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol H}_3\text{PO}_4 = 0.2173 \text{ mol}$$

หาปริมาณ H_3PO_4 85% w/w ความหนาแน่น 1.69 g/ml

หา mol ของ H_3PO_4 85% w/w

100 g มี H_3PO_4 อยู่ 85 g

$$\text{จาก } \frac{\text{g H}_3\text{PO}_4}{M_w \text{ H}_3\text{PO}_4} = \frac{85 \text{ g}}{97 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol H}_3\text{PO}_4 = 0.876 \text{ mol}$$

ความหนาแน่น 1.69 g/ml

$$1.69 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ ml}$$

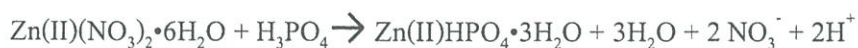
$$100 \text{ g} \rightarrow 59.17 \text{ ml}$$

แสดงว่า H_3PO_4 0.8760 mol มี H_3PO_4 อยู่ 59.17 ml

ถ้า H_3PO_4 0.2173 mol มี H_3PO_4 อยู่ 14.6777 ml

ในการเตรียม $\text{Co(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จะต้องใช้ $\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 51.2 กรัม และ

H_3PO_4 14.68 มิลลิลิตร

เตรียม $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

คำนวณหาปริมาณ $\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วน 1:1

เมื่อต้องการ $\text{Zn(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 45 g.

$$\text{จาก } \frac{g \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{Mw \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{g \text{ Zn(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{Mw \text{ Zn(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{g \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{297.48 \text{ g/mol}} = \frac{45 \text{ g}}{214.39 \text{ g/mol}}$$

$$g \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{45 \text{ g}}{214.39 \text{ g/mol}} \times 297.48 \text{ g/mol}$$

$$g \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 62.4404 \text{ g}$$

คำนวณหาปริมาณของ $\text{Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{PO}_4$ ในอัตราส่วน 1:1

$$\frac{g \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{Mw \text{ Zn(II)(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{g \text{ H}_3\text{PO}_4}{Mw \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

$$\frac{62.4404 \text{ g}}{297.48 \text{ g/mol}} = \frac{g \text{ H}_3\text{PO}_4}{97 \text{ g/mol}}$$

$$g \text{ H}_3\text{PO}_4 = 20.3601 \text{ g}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \text{g} \rightarrow \text{mol}$$

$$\text{mol H}_3\text{PO}_4 = \frac{20.3601 \text{ g}}{97 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol H}_3\text{PO}_4 = 0.2099 \text{ mol}$$

หาปริมาณ H_3PO_4 85% w/w ความหนาแน่น 1.69 g/ml

หา mol ของ H_3PO_4 85% w/w

100 g มี H_3PO_4 อยู่ 85 g

$$\text{จาก } \frac{\text{g H}_3\text{PO}_4}{M_w \text{ H}_3\text{PO}_4} = \frac{85 \text{ g}}{97 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol H}_3\text{PO}_4 = 0.876 \text{ mol}$$

ความหนาแน่น 1.69 g/ml

$$1.69 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ ml}$$

$$100 \text{ g} \rightarrow 59.17 \text{ ml}$$

แสดงว่า H_3PO_4 0.8760 mol มี H_3PO_4 อยู่ 59.17 ml

ถ้า H_3PO_4 0.2099 mol มี H_3PO_4 อยู่ 14.1778 ml

ในการเตรียม $\text{Co(II)HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จะต้องใช้ $\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 62.4404 กรัม และ

H_3PO_4 14.1778 มิลลิลิตร

แสดงวิธีการคำนวณหาอัตราส่วนระหว่าง Co:Zn

Co:Zn 0.8:0.2

หากกรัมของ Co 0.8 mol

$$\begin{aligned} \text{g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} &= \frac{374 \text{ g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} \times \cancel{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}} \times 0.8 \cancel{\text{ mol Co}}}{\cancel{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}} \times \cancel{1 \text{ mol Co}}} \\ &= 299.2 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

หากกรัมของ Zn 0.2 mol

$$\begin{aligned} \text{g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} &= \frac{351 \text{ g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} \times \cancel{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}} \times 0.2 \cancel{\text{ mol Zn}}}{\cancel{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}} \times \cancel{1 \text{ mol Zn}}} \\ &= 70.2 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จากจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$

$$299.2 : 70.2 = 0.8 : 0.2$$

ผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ คือ 369.4 กรัม มี Co 299.2 กรัม

ถ้ามีผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ 10 กรัม จะมี Co 8.0996 กรัม

เมื่อ 10 กรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ มี Co จำนวน 8.0996 กรัม

ดังนั้น จะมี Zn จำนวน 1.9004 กรัม

Co : Zn 0.6:0.4

หากรัมของ Co 0.4 mol

$$\begin{aligned} \text{g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} &= \frac{374 \text{ g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} \times \cancel{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}} \times 0.4 \cancel{\text{ mol Co}}}{\cancel{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}} \cancel{1 \text{ mol Co}}} \\ &= 224.4 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

หากรัมของ Zn 0.2 mol

$$\begin{aligned} \text{g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} &= \frac{351 \text{ g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} \times \cancel{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}} \times 0.6 \cancel{\text{ mol Zn}}}{\cancel{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}} \cancel{1 \text{ mol Zn}}} \\ &= 140.4 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จากจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$

$$224.4 : 140.4 = 0.6 : 0.4$$

ผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ คือ 364.8 กรัม มี Co 224.4 กรัม

ถ้ามีผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ 10 กรัม จะมี Co 6.1513 กรัม

เมื่อ 10 กรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ มี Co จำนวน 6.1513 กรัม

ดังนั้น จะมี Zn จำนวน 3.8487 กรัม

Co : Zn 0.4:0.6

หากรัมของ Co 0.4 mol

$$\begin{aligned} \text{g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} &= \frac{374 \text{ g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} \times 1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} \times 0.4 \text{ mol Co}}{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ mol Co}} \\ &= 149.6 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

หากรัมของ Zn 0.2 mol

$$\begin{aligned} \text{g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} &= \frac{351 \text{ g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} \times 1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} \times 0.6 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} \quad 1 \text{ mol Zn}} \\ &= 210.6 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จากจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$

$$149.6 : 210.6 = 0.4 : 0.6$$

ผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ คือ 360.2 กรัม มี Co 149.6 กรัม

ถ้ามีผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ 10 กรัม จะมี Co 4.1532 กรัม

เมื่อ 10 กรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ มี Co จำนวน 4.1532 กรัม

ดังนั้น จะมี Zn จำนวน 5.8468 กรัม

Co : Zn 0.2:0.8

หากรัมของ Co 0.2 mol

$$\begin{aligned} \text{g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} &= \frac{374 \text{ g CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} \times \cancel{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}} \times 0.2 \text{ mol Co}}{\cancel{1 \text{ mol CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O}} \times \cancel{1 \text{ mol Co}}} \\ &= 74.8 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

หากรัมของ Zn 0.8 mol

$$\begin{aligned} \text{g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} &= \frac{351 \text{ g ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O} \times \cancel{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}} \times 0.8 \text{ mol Zn}}{\cancel{1 \text{ mol ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}} \times \cancel{1 \text{ mol Zn}}} \\ &= 280.8 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จากจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$

$$74.8 : 280.8 = 0.2 : 0.8$$

ผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ คือ 355.6 กรัม มี Co 74.8 กรัม

ถ้ามีผลรวมจำนวนกรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ 10 กรัม จะมี Co 2.1035 กรัม

เมื่อ 10 กรัมของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 3.78\text{H}_2\text{O} : \text{ZnHPO}_4 \cdot 1.72\text{H}_2\text{O}$ มี Co จำนวน 2.1035 กรัม

ดังนั้น จะมี Zn จำนวน 7.8965 กรัม

แสดงวิธีการคำนวณหาปริมาณน้ำ



มวลโมเลกุลของ Co คือ 58 และมวลโมเลกุลของ HPO_4 คือ 30

$$2(153) \times Y(18)$$

$$306 \times Y(18) \longrightarrow 288$$

อ้างอิงจากราฟ

ปริมาณน้ำที่หายไปจาก 100 \longrightarrow 82 แสดงว่าปริมาณน้ำที่หายไปคือ 18

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ หายไปจาก 77 \longrightarrow 100 (พบปริมาณที่เหลืออยู่คือ 77)

$$\text{ปริมาณ } \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ 288 จะได้ว่า } = \frac{288 \times 100}{77} = 374$$

ดังนั้น $2 \text{CoHPO}_4 \cdot Y\text{H}_2\text{O}$ จะมีปริมาณน้ำ

$$374 - 306 = 68$$

ดังนั้น จะมีปริมาณของ H_2O $\frac{68}{18} = 3.78$ โมล

ดังนั้น จะมีปริมาณของ H_2O คือ 3.78 โมล



มวลโมเลกุลของ Zn คือ 65 และมวลโมเลกุลของ HPO_4 คือ 30

$$2(160) \times \text{Y}(18)$$

$$320 \times \text{Y}(18) \longrightarrow 302$$

อ้างอิงจากราฟ

ปริมาณน้ำที่หายไปจาก 98 \longrightarrow 85 แสดงว่าปริมาณน้ำที่หายไปคือ 13

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ หายไปจาก 86 \longrightarrow 100 (พบปริมาณที่เหลืออยู่คือ 86)

$$\text{ปริมาณ } \text{ZnP}_2\text{O}_7 \text{ 302 จะได้ว่า } = \frac{302 \times 100}{86} = 351$$

ดังนั้น $2 \text{ZnHPO}_4 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ จะมีปริมาณน้ำ

$$351 - 320 = 31$$

ดังนั้น จะมีปริมาณของ H_2O $\frac{31}{18} = 1.72$ โมล

ดังนั้น จะมีปริมาณของ H_2O คือ 1.72 โมล