

ผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ที่มีต่อขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ในการ
สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์

EFFECT OF ALUMINIUM AND ZINC ON CuO CRYSTALLINE SIZE
FOR DIRECT DIMETHYL ETHER SYNTHESIS FROM SYNTHESIS GAS

ณัชชภักย์ ปิยะบัณฑิตกุล
NANCHAPAK PIYABUNDITGUL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2563

KMITL-2019-SC-M-012-038

ผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ที่มีต่อขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ในการ
สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์

EFFECT OF ALUMINIUM AND ZINC ON CuO CRYSTALLINE SIZE
FOR DIRECT DIMETHYL ETHER SYNTHESIS FROM SYNTHESIS GAS

ณัชชกัณฑ์ ปิยะบัณฑิตกุล

NANCHAPAK PIYABUNDITGUL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2563

KMITL-2019-SC-M-012-038

EFFECT OF ALUMINIUM AND ZINC ON CuO CRYSTALLINE SIZE
FOR DIRECT DIMETHYL ETHER SYNTHESIS FROM SYNTHESIS GAS

NANCHAPAK PIYABUNDITGUL

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER IN APPLIED CHEMISTRY

DEPARTMENT OF SCIENCE FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2020

KMITL-2019-SC-M-012-038

COPYRIGHT 2020

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ที่มีต่อขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์
ชื่อนักศึกษา	นางสาวณัชนกชัย ปิยะบัณฑิตกุล
รหัสประจำตัว	60605024
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีประยุกต์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2563
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ที่มีต่อขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีอัตราส่วนโลหะออกไซด์แตกต่างกันคือ คอปเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 โดยโมล, คอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล และนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และ กราฟีนออกไซด์ (GO) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) โดยศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (XRD) กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (BET) ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยากรดตรวจสอบด้วยเทคนิคการคายซับของแอมโมเนีย ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) พบว่า เมื่อเจือซิงค์และอะลูมิเนียมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนที่ต่างกันส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กลง โดย CZA(2:2:1) มีขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เล็กที่สุด จึงมีความเหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอล และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีความแรงกรดที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากมีความแรงของกรดอยู่ในช่วงต่ำถึงกลาง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมาทำปฏิกิริยายังมีพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดอีกด้วย เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุดคือ CZA(2:2:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดคือ 61.72% และ 67.69% ตามลำดับ

คำสำคัญ : กราฟีนออกไซด์ แกมมาอะลูมินา แก๊สสังเคราะห์ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ไดเมทิลอีเทอร์

Thesis Title	Effect of Aluminium and Zinc on CuO Crystalline Size for Direct Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas
Student Name	Miss Nanchapak Piyabunditgul
Student ID	60605024
Degree	Master of Science (Applied Chemistry)
Department	Chemistry
Year	2020
Thesis Advisor	Assistance Prof. Dr.Montree Thongkam

Abstract

This research aim to study the effect of aluminium and zinc on CuO crystalline size for direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas. Metal oxide catalysts were synthesized with different ratio of CuO by precipitation method, CuO : ZnO mol ratio 1:1, CuO : ZnO : Al₂O₃ ratio 2:2:1 and CuO : ZnO : Al₂O₃ ratio 6:3:1 by Co-precipitation method. The acid catalysts which is γ -Al₂O₃, HZSM-5 and graphene oxide (GO) were mixed with metal oxide catalysts by physical mixing. The catalysts were investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM-EDS) and Brunauer-Emmet-Teller Surface area analysis (BET). The acidity of acid catalysts was determined by Ammonium Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD). The loading of zinc (Zn) and aluminium (Al) with different ratio was found that CZA(2:2:1) gave the smallest of CuO crystalline size which appropriate for methanol synthesis reaction. The γ -Al₂O₃ has the acidity in range of weak to moderate which suitable for Dimethyl ether synthesis. Moreover, the bifunctional catalyst which mixed with CZA(2:2:1) and γ -Al₂O₃ gave the highest surface area. The different mol ratio of metal oxide and acid catalysts can be found by dimethyl ether synthesis. The product was detected by Gas Chromatography (GC). The CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃ was proper bifunctional catalyst for Dimethyl ether synthesis and gave the highest %CO conversion and %DME selectivity of 61.72% and 67.69% respectively.

Keywords : Graphene oxide, Gamma alumina, Synthesis gas, Copper oxide, HZSM-5, Dimethyl ether

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดีด้วยความอนุเคราะห์และความกรุณาจากคณาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณ ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ช่วยแนะนำให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางและแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ในการทำงานของท่านเพื่อเป็นประโยชน์ในการคิดวิเคราะห์การวางแผนงานในงานวิจัยนี้ โดยท่านได้ให้คำปรึกษาต่อข้าพเจ้าอย่างดียิ่ง นับตั้งแต่การค้นหาข้อมูล ตลอดจนถึงสิ้นสุดการทำวิจัย รวมทั้งตรวจทานและแก้ไขงานวิจัยนี้ให้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร ที่สละเวลามาเป็นคณะกรรมการในการสอบงานวิจัยครั้งนี้ อีกทั้งยังให้ความรู้คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษเล่มนี้ออกมาสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำรวมถึงแนวทางแก้ปัญหา

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและให้กำลังใจในการทำงานวิจัยเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัวที่ได้มอบความรักอันเป็นกำลังใจที่ดีสำหรับข้าพเจ้า จนทำให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ณนชภัคย์ ปิยะบัณฑิตกุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป	ฎ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไดมัลทิลอีเทอร์.....	4
2.1.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับไดมัลทิลอีเทอร์.....	4
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดมัลทิลอีเทอร์	5
2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
2.1.4 การสังเคราะห์ไดมัลทิลอีเทอร์.....	9
2.1.5 เครื่องปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดมัลทิลอีเทอร์	11
2.1.6 การใช้งานไดมัลทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	15
2.2 คอปเปอร์ออกไซด์	15
2.3 ซิงค์ออกไซด์	16
2.4 อะลูมิเนียมออกไซด์.....	17
2.5 กราฟีน.....	18
2.5.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับกราฟีน	18
2.5.2 สมบัติของกราฟีน	19
2.5.3 การสังเคราะห์กราฟีน	20
2.5.4 การประยุกต์ใช้กราฟีน	21
2.6 ซีโอไลต์.....	22

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.1 ความเป็นมาของซีโอไลต์	22
2.6.2 องค์ประกอบ โครงสร้างรูพรุน และ บทบาทการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ ซีโอไลต์.....	23
2.6.3 คุณสมบัติของซีโอไลต์	26
2.6.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์	26
2.7 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์	27
2.7.1 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD).....	27
2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Micro- Scope, SEM).....	28
2.7.3 อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectro- meter, EDS).....	30
2.7.4 เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและการคายซับ ของแก๊สไนโตรเจนด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET)	31
2.7.5 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer)	33
2.7.6 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer)	35
2.7.7 เครื่องตรวจสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับ แอมโมเนีย (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH ₃ -TPD).....	37
2.7.8 เครื่องวิเคราะห์สารผสมด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromato- graphy, GC)	38
2.8 ภายวิจัยที่เกี่ยวข้อง	39
2.8.1 Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper / zinc / aluminium oxide, precipitated at different pHs and temperatures	39
2.8.2 Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ in methanol synthesis from CO ₂ hydrogenation	39
2.8.3 Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions	40

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8.4 Bifunctionality of Cu/ZnO catalysts for alcohol-assisted low-temperature methanol synthesis from syngas: Effect of copper content.....	40
2.8.5 Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO ₂ catalyst by adding graphene oxide for CO ₂ hydrogenation to methanol	40
2.8.6 A reactivity test of Cu-Zn-based catalysts prepared with various precursors and precipitates for the direct synthesis of DME.....	40
2.8.7 Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /HZSM-5 nano-catalyst	41
2.8.8 Two practical equations for methanol dehydration reaction over HZSM-5 catalyst – Part I: Second order rate equation	41
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	43
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	43
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
3.3 สารเคมีและแก๊ส	44
3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	45
3.4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation).....	45
3.4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)	46
3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)	47
3.4.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)	47
3.4.5 การสังเคราะห์สารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์	47
3.4.6 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์	49

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.5.1 การอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา	50
3.5.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	50
3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	52
3.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัสฐาน.....	52
3.6.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	52
3.6.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน	52
3.6.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน	53
3.6.5 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง	53
3.6.6 การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง.....	53
3.6.7 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	53
3.6.8 การวิเคราะห์แยกสารตัวอย่าง	53
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	55
4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ	55
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	55
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	60
4.1.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS).....	67
4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET).....	71
4.1.5 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometry).....	72
4.1.6 การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง (Raman Spectrometry).....	73
4.1.7 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH ₃ -TPD)	74
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	76
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	81
5.1 สรุปผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	81

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2 สรุปผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	82
5.3 ข้อเสนอแนะ	83
เอกสารอ้างอิง	84
ภาคผนวก.....	93
ภาคผนวก ก.....	94
ภาคผนวก ข.....	99
ภาคผนวก ค.....	108
ภาคผนวก ง.....	111
ประวัติผู้เขียน.....	123

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆที่ใช้ในปัจจุบัน	5
2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	14
2.3 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper (II) Oxide).....	16
2.4 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของซิงค์ออกไซด์ (Zinc (II) Oxide).....	17
2.5 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide).....	17
2.6 แสดงค่าการนำความร้อนของกราฟีนเทียบกับวัสดุชนิดอื่นๆ	19
2.7 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดของรูพรุน.....	24
4.1 ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์	56
4.2 อัตราส่วนของโลหะออกไซด์ที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) และการคำนวณทางทฤษฎี.....	70
4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด	71
4.4 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคการคายซับของแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD)	75
4.5 การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด.....	79
ก.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของคอปเปอร์ออกไซด์.....	97
ก.2 แสดงรูปแบบการคำนวณผ่านทางโปรแกรม X'Pert Plus	98
ข.1 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์	100
ข.2 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์	101
ข.3 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล	103
ข.4 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล	105
ค.1 พื้นที่ใต้กราฟของ CO และ Ar ที่เป็นสารตั้งต้นที่ได้จาก GC-TCD	108
ค.2 พื้นที่ใต้กราฟของ CO และ Ar ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก GC-TCD	108
ค.3 %CO conversion ที่คำนวณได้จาก GC-TCD.....	109
ค.4 ข้อมูลของผลิตภัณฑ์ในชั่วโมงที่ 1 ที่ได้จาก GC-FID	109

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ง.1	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา C/Y-Al ₂ O ₃ 111
ง.2	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/Y-Al ₂ O ₃ 112
ง.3	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/Y-Al ₂ O ₃ 114
ง.4	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/Y-Al ₂ O ₃ 115
ง.5	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/HZSM-5..... 117
ง.6	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/HZSM-5..... 118
ง.7	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/GO 120
ง.8	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/GO 121

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างไดเมทิลอีเทอร์.....	4
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม (Indirect DME synthesis).....	9
2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	10
2.4 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม.....	10
2.5 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง (Direct DME synthesis).....	11
2.6 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง.....	11
2.7 เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	12
2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Slurry phase reactor).....	13
2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไรซ์ (Fluidized-bed reactor).....	13
2.10 ผงคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper Oxide).....	16
2.11 ผงซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide).....	16
2.12 ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide).....	17
2.13 โครงสร้างแกมมาอะลูมินาในระนาบ 110.....	18
2.14 กราฟีน วัสดุคาร์บอนแบบ 2 มิติ (Two-Dimensional, 2D) ต้นกำเนิดของวัสดุคาร์บอน 0 มิติ (Fullerene), 1 มิติ (Carbon nanotube) และ 3 มิติ (Graphite).....	19
2.15 แสดงโครงสร้างปฐภูมิ TO ₄ (SiO ₄ และ AlO ₄) และ T-O-T.....	23
2.16 โครงข่ายรูพรุน (Porous Network) ของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR.....	24
2.17 เครื่อง X-ray Diffractometer.....	27
2.18 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	28
2.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	29
2.20 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	29
2.21 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ.....	32
2.22 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ.....	32
2.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์.....	32
2.24 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	33
2.25 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer).....	34
2.26 แบบจำลองเทคนิค Dispersive Raman.....	36
2.27 แบบจำลองเทคนิค FT-Raman.....	36
2.28 เครื่องตรวจสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับของแอมโมเนีย	37

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.29 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	38
2.30 ผลของ WHSV ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
2.31 ผลของอุณหภูมิเมื่อ WHSV เท่ากับ 20 h ⁻¹ บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
2.32 โครมาโทแกรมของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (a) อุณหภูมิต่ำกว่า 270 องศาเซลเซียส และ (b) อุณหภูมิสูงกว่า 272 องศาเซลเซียส	42
3.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation).....	46
3.2 การเตรียมกราฟไฟต์ออกไซด์	48
3.3 เครื่องโซนิเคชัน.....	49
3.4 สารแขวนลอยกราฟไฟต์ออกไซด์.....	49
3.5 ชุดเครื่องอัดเม็ด	50
3.6 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	51
4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	56
4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของกราฟไฟต์และแผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์	57
4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (a) แผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์และ (b) กราฟไฟต์ จากงานวิจัยของ Satish Bykkam และคณะ.....	58
4.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากัดแกมมาอะลูมินา (γ -Al ₂ O ₃).....	59
4.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากัดซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5).....	59
4.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากัดกราฟไฟต์ออกไซด์ (GO).....	60
4.7 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ (C) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า	61
4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า.....	61
4.9 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล (CZA(2:2:1)) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า ..	62
4.10 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล (CZA(6:3:1)) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า.	62

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 ลักษณะสัณฐานวิทยาของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่กำลังขยาย ก) 500 เท่า และ ข) 1000 เท่า.....	63
4.12 ลักษณะสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า และ ข) 10000 เท่า	63
4.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของกราฟีนออกไซด์ (GO) ที่กำลังขยาย ก) 1000 เท่า และ ข) 40000 เท่า	63
4.14 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา ($\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า.....	64
4.15 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา ($\text{CZ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า	65
4.16 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนแกมมาอะลูมินา ($\text{CZA}(2:2:1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า	65
4.17 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนแกมมาอะลูมินา ($\text{CZA}(6:3:1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า	65
4.18 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ($\text{CZA}(2:2:1)/\text{HZSM-5}$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า	66
4.19 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ($\text{CZA}(6:3:1)/\text{HZSM-5}$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า ค) 20000 เท่า	66
4.20 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนกราฟีนออกไซด์ ($\text{CZA}(2:2:1)/\text{GO}$) ที่กำลังขยาย ก) 2500 เท่า ข) 5000 เท่า ค) 10000 เท่า	67
4.21 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนกราฟีนออกไซด์ ($\text{CZA}(6:3:1)/\text{GO}$) ที่กำลังขยาย ก) 2500 เท่า ข) 5000 เท่า ค) 10000 เท่า	67
4.22 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์	68

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์.....	68
4.24 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล	69
4.25 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล	70
4.26 ค่าการดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ (GO).....	72
4.27 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจากชั้น σ ไปยัง σ^* , n ไปยัง π^* และ π ไปยัง π^*	73
4.28 รามานสเปกตราเปรียบเทียบโหมดการสั่นของกราฟไฟต์และแผ่นกราฟีนออกไซด์.....	74
4.29 การคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยากรดแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3), เอซซี เอสเอ็ม ไฟว์ (HZSM-5) และกราฟีนออกไซด์ (GO)	75
4.30 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	76
4.31 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	77
4.32 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....	80
4.33 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....	80
ก.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของคอปเปอร์ออกไซด์.....	97
ข.1 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์.....	99
ข.2 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์.....	101
ข.3 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล.....	102
ข.4 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล.....	104
ง.1 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	111
ง.2 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	112

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
C	คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper (II) Oxide)
Z	ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide)
A	อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide)
γ -Al ₂ O ₃	แกมมาอะลูมินา (Gamma Alumina)
HZSM-5	ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์
GO	กราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide)
C/ γ -Al ₂ O ₃	คอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา
CZ/ γ -Al ₂ O ₃	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา
CZA(2:2:1)/ γ -Al ₂ O ₃	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนแกมมาอะลูมินา
CZA(6:3:1)/ γ -Al ₂ O ₃	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนแกมมาอะลูมินา
CZA(2:2:1)/HZSM-5	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์
CZA(6:3:1)/HZSM-5	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์
CZA(2:2:1)/GO	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนกราฟีนออกไซด์
CZA(6:3:1)/GO	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนกราฟีนออกไซด์

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจัยพื้นฐานในการดำรงชีวิตของมนุษย์มีหลายอย่างด้วยกัน เช่น ที่อยู่อาศัย อาหาร เครื่องนุ่งห่ม ยารักษาโรค ซึ่งปัจจัยสี่ในการดำรงชีวิตล้วนมีส่วนประกอบสำคัญนั่นคือพลังงาน เช่น การใช้พลังงานประเภทแก๊สหุงต้มในครัวเรือนหรือการประกอบอาหาร รวมไปถึงการใช้พลังงานเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเครื่องนุ่งห่มหรือยารักษาโรคชนิดต่าง ๆ พลังงานที่นิยมนำมาใช้ในปัจจุบัน คือ พลังงานประเภทที่ใช้แล้วหมดไป หรือที่เรียกว่าพลังงานสิ้นเปลือง ได้แก่ ถ่านหิน หินน้ำมัน ทราชน้ำมัน น้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ เป็นต้น โดยพลังงานดังกล่าวเกิดจากซากพืชซากสัตว์ถูกทับถมกับไว้ใต้ดินเป็นเวลาล้าน ๆ ปี ซึ่งไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีปริมาณที่จำกัด และยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีการนำพลังงานทางเลือก นั่นคือ พลังงานประเภทที่เกิดทดแทนใหม่ได้ หรือที่เรียกว่าพลังงานหมุนเวียน ได้แก่ พลังงานจากฟืนและถ่าน แกลบ พลังน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานจากชีวมวล พลังงานจากความร้อนใต้พิภพ เป็นต้น มาทดแทนพลังงานแบบเดิม [1]

พลังงานทางเลือกที่นิยมนำมาใช้ในปัจจุบัน คือ พลังงานชีวมวล เป็นการนำสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ สารอินทรีย์เหล่านี้ได้มาจากพืชและสัตว์ต่าง ๆ เช่น ไม้และเศษไม้ (Wood and Wood residues) พืชผลทางการเกษตร (Agricultural crops) วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร (Agricultural residues) หรือของเหลือจากอุตสาหกรรมและชุมชน ตัวอย่างเช่น แกลบที่ได้จากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อยได้จากการผลิตน้ำตาลทราย กากปาล์มได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด กากมันสำปะหลังได้จากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ชังข้าวโพดได้จากการสีข้าวโพด สำเหล้าได้จากการผลิตแอลกอฮอล์ เป็นต้น [2] โดยนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) จะได้เป็นแก๊สสังเคราะห์ จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) เป็นกระบวนการความร้อนทางเคมี เพื่อเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ โดยไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐาน เชื้อเพลิงที่สังเคราะห์ได้เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ไม่ก่อให้เกิดมลพิษจากการใช้งานอีกด้วย เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ได้เป็นเชื้อเพลิงปราศจากกำมะถัน มีประมาณสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compounds) มีเขม่าน้อย เป็นต้น [3] ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจที่จะสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether, DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ หรือ ดีเอ็มอี (Dimethyl Ether, DME) มีสูตรเคมีคือ CH_3OCH_3 มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เป็นสารประกอบอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด สามารถให้เป็น

ของเหลวได้ภายใต้ความดัน สามารถจุดติดไฟได้ มีคุณสมบัติคล้ายแก๊สปิโตรเลียมเหลว เมื่อเกิดการเผาไหม้สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในปริมาณที่ต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป ไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เนื่องจากไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม มีค่าซีเทนสูงประมาณ 55-60 ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล จึงสามารถใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์มี 2 วิธีด้วยกัน คือการสังเคราะห์ทางตรง (Direct synthesis) และทางอ้อม (Indirect synthesis) ซึ่งการสังเคราะห์ทางตรงได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตต่ำกว่า โดยแก๊สสังเคราะห์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง [4] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มี 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal catalyst) เช่น CuOZnO, CuOZnOAl₂O₃, CuOZnOGa₂O₃ หรือ CuOZnOZrO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (Solid acid catalyst) เช่น γ -Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂ และ Zeolite ชนิดต่าง ๆ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์เมทานอล คือ คอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO : ZnO : Al₂O₃) ซึ่งมีอัตราส่วนของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกัน และเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃), HZSM-5 และ กราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide, GO) เพื่อศึกษาผลของขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เชื่อว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใดให้ผลผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO : ZnO : Al₂O₃) ที่มีอัตราส่วนของโลหะออกไซด์แตกต่างกันเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.2.2 ศึกษาขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการใช้อัตราส่วนของโลหะออกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน

1.2.3 ศึกษาผลของขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.2.4 ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ต่างกัน คือ แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃), HZSM-5 และกราฟีนออกไซด์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO : ZnO : Al₂O₃) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของโลหะออกไซด์แตกต่างกัน ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-

precipitation) และผสมกับแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3), ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และกราฟีนออกไซด์ (GO) ด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) ด้วยอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

1.3.2 ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีดังต่อไปนี้

1.3.2.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

1.3.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer, SEM-EDS)

1.3.2.3 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller Surface area analysis, BET)

1.3.2.4 การวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrometer)

1.3.2.5 การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง (Raman Spectrometer)

1.3.2.6 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD)

1.3.3 สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) โดยใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น (H_2 : CO) อัตราส่วนเท่ากับ 1:1 และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ (Flow rate) 20 มิลลิลิตรต่อนาที

1.3.4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคออฟไลน์แก๊สโครมาโทกราฟี (Off-line Gas Chromatography) โดยใช้อุปกรณ์ตรวจวัด 2 ชนิด คือ

1.3.4.1 Thermal Conductivity Detector (TCD)

1.3.4.2 Flame Ionization Detector (FID)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถทราบและเข้าใจถึงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO : ZnO : Al_2O_3) ที่มีอัตราส่วนของโลหะออกไซด์แตกต่างกัน

1.4.2 สามารถทราบขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการใช้อัตราส่วนของโลหะออกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

1.4.3 สามารถทราบผลของขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.4.4 สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO : ZnO : Al_2O_3) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่แตกต่างกัน คือ แกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3), HZSM-5 และกราฟีนออกไซด์

บทที่ 2

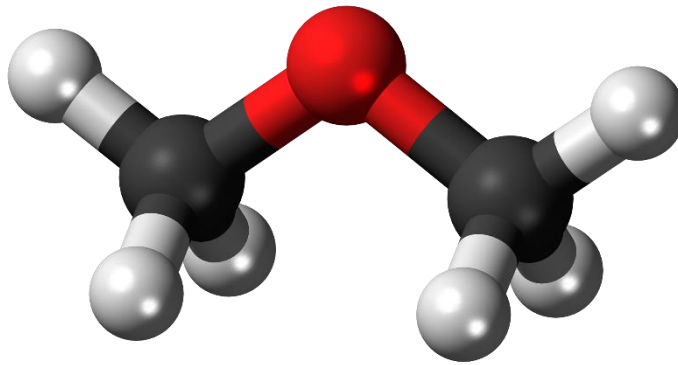
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการและจำเป็นเกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ แกมมาอะลูมินา และกราฟีนออกไซด์ รวมไปถึงวิธีการ พิสูจน์เอกลักษณ์ วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง มีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)

2.1.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ [3,5-7]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether, DME) มีสูตรทางเคมี คือ CH_3OCH_3 หรือมีสูตรโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เป็นสารประกอบประเภทอีเทอร์ มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้องและความดัน บรรยากาศ สามารถทำให้เป็นของเหลวได้เมื่ออัดไว้ภายใต้ความดันสูง ไม่มีสี และไม่มีกลิ่น เป็น สารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic Compound, VOC) ไม่เป็นพิษต่อ สิ่งแวดล้อม เมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดควันดำ จึงจัดเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงและ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างไดเมทิลอีเทอร์

ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติและลักษณะทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas, LPG) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงสามารถใช้ทดแทนกันได้บางกรณี เช่น สามารถ นำไปใช้ในครัวเรือนและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์เบนซินและดีเซลได้

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในปัจจุบัน

Properties	DME	Propane	Butane	Methanol	Diesel
Chemical formula	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₁₀ -C ₂₀
Molecular weight (g/mol)	46.07	44.10	58.12	32.04	-
Specific gravity (vs air, 20°C)	1.59	1.52	2.01	-	-
Liquid density (g/cm ³)	0.67	0.49	0.58	0.79	0.84
Boiling point (K)	247.9	231	272	337.6	180-370
Cetane number	55-60	5	-	5	40-55
Flash point (K)	231.89	169	213	284	366
Calorific value (kJ/kg)	28,869	46,442.4	45,740	20,083.2	41,840
Heat of vaporization (kJ/kg)	467	426	385	1097	-
Vapor pressure (atm)	6.1	9.3	2.1	-	-
Auto Ignition temperature (K)	623	723	678	743	-
Explosion limit (%)	3.4-17	2.1-9.4	1.9-8.5	5.5-36	0.6-6.5

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [8]

งานวิจัยก่อนหน้าได้ทำการทดลอง ศึกษาค้นคว้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ (STD process, Syngas to DME process) จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal catalyst) ในการสังเคราะห์เมทานอล และ ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง (Solid acid catalyst) ในการเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยในปัจจุบันมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบ bi-functional catalyst ซึ่งเป็นการผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและกรดที่เป็นของแข็ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal catalyst) ที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็งที่ใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นโดเมทิลอีเทอร์ ประกอบด้วย แกมมาอะลูมินา ($\gamma-Al_2O_3$), อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยซิลิกา (modified alumina with silica), ไทเทเนียมไดออกไซด์-เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (TiO_2-ZrO_2) รวมไปถึงซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ HZSM-5, HY, mordenites, SAPO, MCM, Ferrierite, chabazite และ H-beta เป็นต้น

2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล (CO hydrogenation) ที่เป็นที่นิยมในปัจจุบันทั้งในด้านการศึกษา วิจัย รวมไปถึงระดับอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ซึ่งมีองค์ประกอบดังนี้

1. โลหะว่องไว (Active metal site)

โลหะว่องไวเป็นองค์ประกอบที่ช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น โดยจะทำหน้าที่ดูดซับสารตั้งต้นให้อยู่บนพื้นที่ผิวเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ โลหะว่องไวที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล คือ คอปเปอร์ (Cu) เนื่องจากวิธีการเตรียมไม่ยุ่งยากและนำมาตรวจวิเคราะห์ได้ง่าย

2. ตัวรองรับ (Supporter)

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ คือ การมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้โลหะว่องไวสามารถกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตเมทานอล เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3), เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2), ซิลิกา (SiO_2), ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นต้น สมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด กล่าวคือมีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาที่ใช้
2. มีความแข็งแรงเชิงกล ทนต่อการขูดขีดหรือแรงบีบอัด
3. มีเสถียรภาพและทนต่อสภาวะต่าง ๆ ในระหว่างการทำปฏิกิริยาเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นรูพรุน โดยขึ้นกับวัตถุประสงค์ในการใช้งาน นอกจากนี้ความเป็นรูพรุนจะต้องมีการกระจายตัวและมีขนาดรูพรุนที่เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูง จะมีขนาดรูพรุนที่เล็ก แต่หากรูพรุนมีขนาดเล็กเกินไป อาจทำให้เกิดการอุดตันได้
5. ราคาถูก เป็นการลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นประโยชน์หากมีการนำไปใช้จริงในระดับอุตสาหกรรม

3. ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นองค์ประกอบที่ช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใส่ลงไปในปริมาณเพียงเล็กน้อย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ (Activity) หรือ การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [10-11]

แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ปฏิกิริยาขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Methanol Dehydration) เนื่องจากแกมมาอะลูมินาเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง และมีความจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คือไดเมทิลอีเทอร์

2.1.2.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [12-13]

สาเหตุในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากหลายสาเหตุด้วยกัน เช่น เกิดจากผลของความร้อนที่ใช้ในปฏิกิริยา ผลเชิงกล และ ผลทางเคมี ซึ่งสามารถจำแนกชนิดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้

1. การเกิดภาวะพิษบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning)

เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการปนเปื้อนของสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาดูดซับลงบนพื้นที่ผิวบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ถ้าการดูดซับของสารปนเปื้อนบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่แข็งแรงเมื่อนำไปลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิอาจทำให้เกิดการคายซับของสารปนเปื้อน ทำให้สามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่หากถ้าการดูดซับของสารปนเปื้อนบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบบแข็งแรง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเสื่อมสภาพแบบถาวร

2. การเกาะตัวของเขม่าบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Coking)

เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbons) เนื่องจากปฏิกิริยานี้มักเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) ที่ควบคุมได้ยาก ทำให้เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้สภาวะที่มีความดันและอุณหภูมิสูง อาจทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมบนพื้นที่ผิว หรืออุดตันบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

3. การเกิดกระบวนการเผาผนึกจากความร้อนในปฏิกิริยา (Sintering)

เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นอาจทำให้เกิดการโลหะเกิดการรวมกลุ่มกัน เมื่อลดอุณหภูมิลงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ส่งผลให้สูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

4. การเกิดสารประกอบของโลหะที่ระเหยได้ (Volatile metal)

เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสูญเสียโลหะที่ว่องไว กล่าวคือ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปอาจทำให้เกิดสารประกอบคาร์บอนิลของโลหะ ซึ่งเกิดจากการรวมตัวระหว่างโลหะกับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เช่น $\text{Ni}(\text{CO})_4$ และ $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [14-16,21]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยากรดสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.1.3.1 วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

วิธีตกตะกอนร่วมเป็นการเตรียมสารละลายเกลือของโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป (Precursor) โดยสารละลายที่นิยมใช้จะอยู่ในรูปของ เกลือไนเตรต เกลือซัลเฟต เกลือคลอไรด์ เป็นต้น และเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitating agent) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ และ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นต้น นำมาตกตะกอนร่วมกันโดยควบคุมสภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอน ที่สภาวะหนึ่ง ๆ เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอน ค่าความเป็ยกรด-เบส (pH) ความเข้มข้น เป็นต้น ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีวิธีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากและได้ผลผลิตสูง

2.1.3.2 วิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

วิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกับวิธีตะกอนร่วม โดยในขั้นตอนการตกตะกอนจะทำการหยดสารละลายเกลือของโลหะและสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอนลงบนตัวรองรับ โดยควบคุมสภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอนเช่นกัน

2.1.3.3 วิธีโซล-เจล (Sol-gel)

วิธีโซล-เจลเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งที่อุณหภูมิต่ำ ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีขั้นตอนที่ยุ่งยาก โดยนำสารละลายโลหะที่ต้องการตกตะกอนมาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม และนำมาตกตะกอนร่วมกับสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน ซึ่งคล้ายคลึงกับวิธีการตกตะกอนร่วมแต่จะทำให้อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้ได้สารละลายผสมที่มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล (Hexanol) เพื่อให้สารละลายผสมนั้นตกตะกอน

วิธีโซล-เจลมักใช้สารละลายโลหะเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) ซึ่งเมื่อตกตะกอนเสร็จจะได้โลหะออกไซด์ที่มีขนาดเล็กถึงระดับนาโน โดยการเตรียมวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูง แต่มีข้อเสียคือ โลหะอัลคอกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีราคาสูง ว่องไวต่อความชื้นและแสง ทำให้การเก็บรักษายุ่งยาก

2.1.3.4 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมในปัจจุบัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดของอนุภาค สามารถทำได้ภายในขั้นตอนเดียว ไม่ต้องผ่านขั้นตอนการเผา (Calcine) และมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่ต่ำ (Sintering Temperature) มีการควบคุมสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้เช่นเดียวกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่น ๆ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ทั้งแบบผงและฟิล์มบาง

2.1.3.5 วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก (Wet-impregnation)

วิธีเอ็บซุ่มแบบเปียกเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการจุ่มตัวรองรับ (Support) ลงในสารละลายเกลือของโลหะ (Precursor) เพื่อให้โลหะที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะบนพื้นผิวของตัวรองรับ

2.1.3.6 วิธีเอ็บซุ่มเปียกแบบพอดี้ (Incipient Wetness Impregnation)

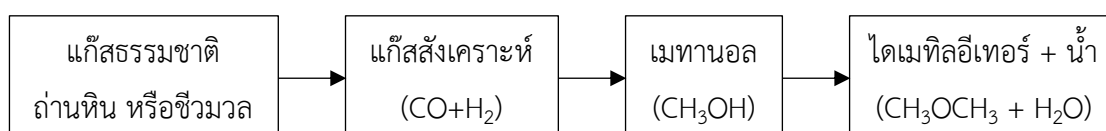
วิธีเอ็บซุ่มเปียกแบบพอดี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมสารละลายเกลือของโลหะลงไปบนตัวรองรับที่มีรูพรุน โดยปริมาตรของสารละลายโลหะที่ใช้จะต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) ของตัวรองรับ

2.1.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [4,8,15,18-20]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตได้จาก ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยสามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์ได้ออกเป็น 2 วิธี ได้แก่

2.1.4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม (Indirect DME synthesis)

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อมเป็นวิธีที่ใช้โดยทั่วไป โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์ คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ของถ่านหินหรือชีวมวล หรือกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Process) ของแก๊สธรรมชาติ นำมาผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตเป็นเมทานอล จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม (Indirect DME synthesis) [4]

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์โดยผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2 ขั้นตอน (Two-step process) ซึ่งสามารถเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

ขั้นตอนแรกสามารถสังเคราะห์เมทานอลได้จากแก๊สสังเคราะห์โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal Catalyst)

Methanol synthesis from CO (CO Hydrogenation) :



ขั้นตอนที่สองเมทานอลจะผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalyst) ได้ผลิตภัณฑ์คือไดเมทิลอีเทอร์

Methanol dehydration :



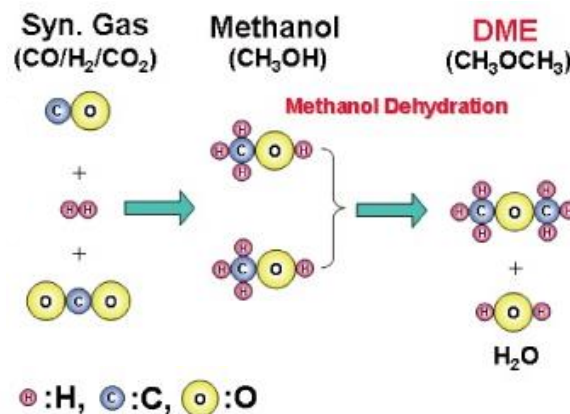
นอกจากนี้ในขณะที่สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์อาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยา water gas shift (2.3) ซึ่งคาร์บอนมอนอกไซด์จากแก๊สสังเคราะห์ (สารตั้งต้น) ทำปฏิกิริยากับ น้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาข้างต้นน้ำออกจากเมทานอล (2.2) เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน

Water gas shift (WGS) :

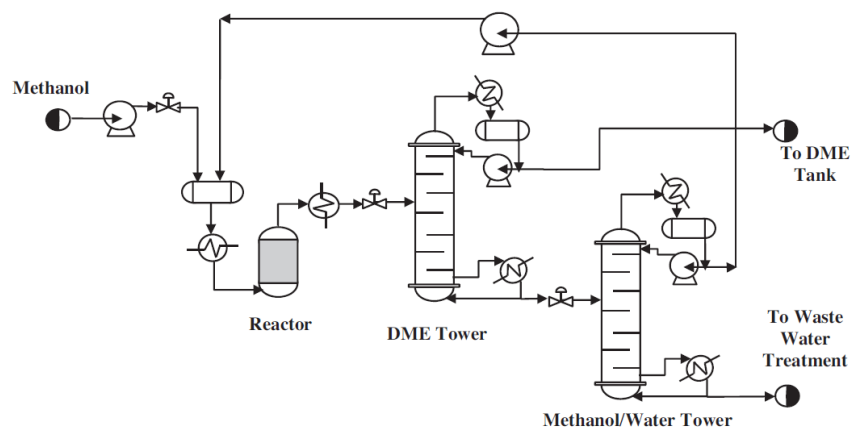


เมื่อปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นสามารถเกิดเป็นเมทานอลได้ โดยผ่านปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน (CO_2 Hydrogenation) ดังสมการที่ 2.4

Methanol synthesis from CO_2 (CO_2 Hydrogenation) :



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [20]

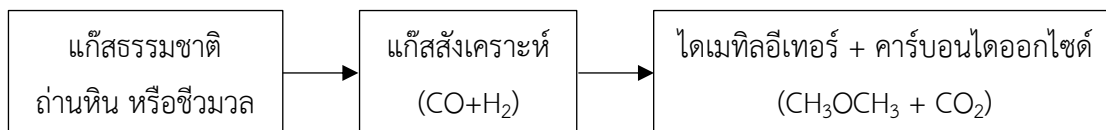


รูปที่ 2.4 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม [8]

2.1.4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง

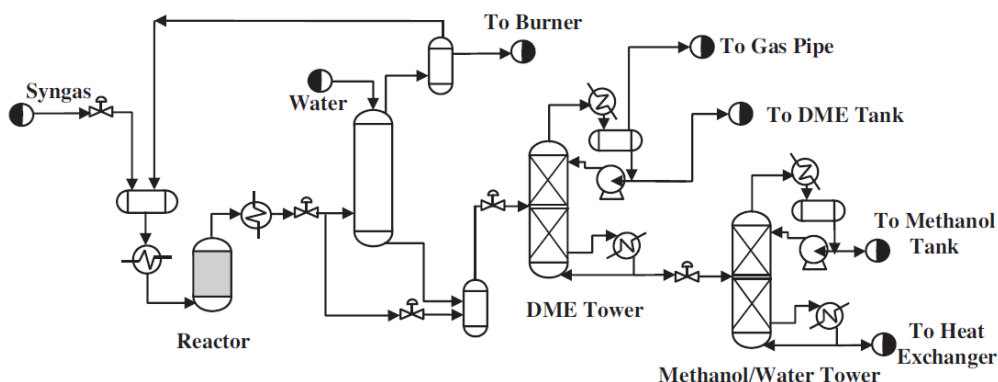
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการนี้แก๊สสังเคราะห์จะไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแบบ bi-functional catalyst และเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



รูปที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง (Direct DME synthesis) [4]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจะใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) หรือ กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Process) มาผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเกิดผ่านเมทานอลและขจัดน้ำออกจากโมเลกุลเมทานอลได้ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เดียว ดังแสดงในสมการ 2.5 และ 2.6 ซึ่งมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1:1 และ 2:1 ตามลำดับ (H_2/CO mole ratio = 1:1 และ 2:1) โดยมีกระบวนการสังเคราะห์ดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ทางตรง [8]

2.1.5 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [8]

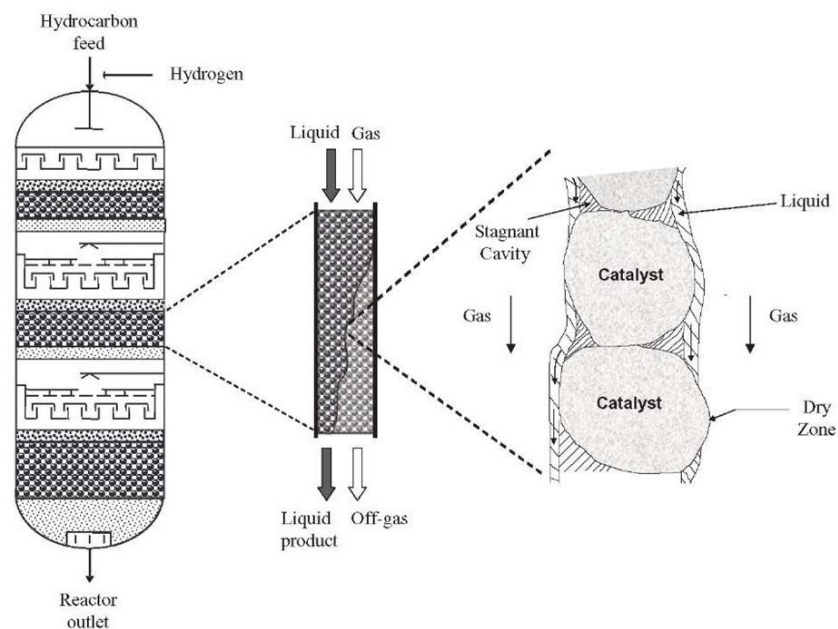
เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ มีรูปแบบต่างดังนี้

2.1.5.1 เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง (Fixed-beds reactor)

เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่งเป็นที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการ (Laboratory) หรือระดับนำร่อง (pilot scale) เนื่องจากเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีราคาถูกและมีขั้นตอนการใช้งานที่ง่ายไม่ซับซ้อน แต่ยังมี

ข้อจำกัดในด้านการแพร่ระหว่างเฟสของแก๊สและของแข็ง (gas-solid contractor) นอกจากนี้เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่งยังเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์มีความเหมาะสม

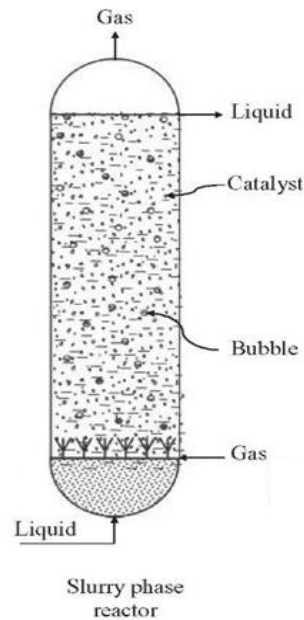
เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่งถูกออกแบบให้มีความง่ายในการใช้งาน โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์และปล่อยให้สารตั้งต้นไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาขึ้น จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งในขณะที่ทำปฏิกิริยานั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เคลื่อนที่ เมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่งแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) [22]

2.1.5.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Slurry phase reactor)

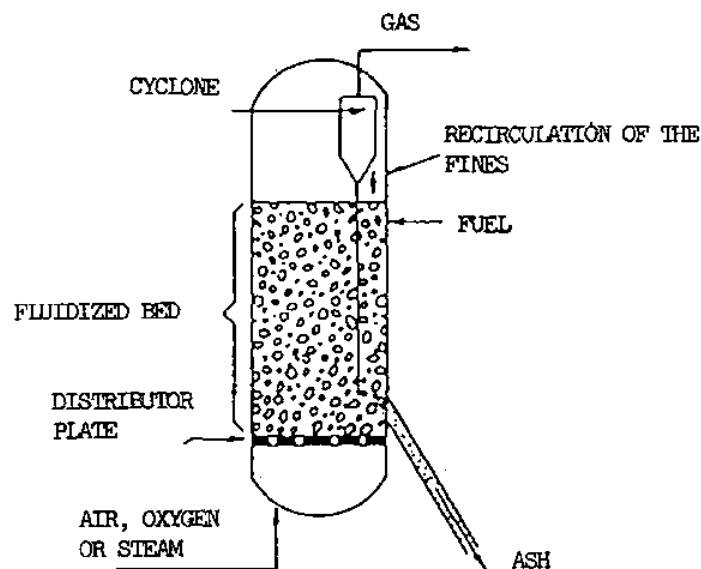
เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาคเป็นเครื่องปฏิกรณ์อีกหนึ่งชนิดที่นิยมใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค แก๊สสังเคราะห์จะกระจายตัวอยู่ในรูปแบบฟอง (bubble) ในตัวทำละลายที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งแขวนลอยอยู่ โดยข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค คือ ต้นทุนในการลงทุนต่ำ การถ่ายโอนความร้อนดี (Heat transfer) และใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ขนาดใหญ่ แต่มีข้อจำกัดคือการถ่ายโอนมวลสารระหว่างเฟส (Mass transfer) ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่ง เนื่องจากความจุความร้อนของตัวทำละลายสูง



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 ภูมิภาค (Slurry phase reactor) [22]

2.1.5.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชน์ (Fluidized-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชน์เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีองค์ประกอบที่สมบูรณ์ที่สุดในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้สามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ดีและได้ไดเมทิลอีเทอร์ในปริมาณมาก และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ แต่ที่ข้อจำกัดคือการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังของเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้สูญเสียตัวเร่งไปบางส่วน



รูปที่ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชน์ (Fluidized-bed reactor) [23]

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [8]

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์	ลักษณะและการทำงาน	ประโยชน์ต่อโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์	ข้อควรระวัง
เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้งานง่ายและราคาถูก - เหมาะกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) ในเฟสของแก๊ส - เหมาะกับปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิต่ำถึงปานกลาง - การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (Conversion) สูงขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ 	-	<ul style="list-style-type: none"> - ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ - ปริมาณแก๊สสังเคราะห์ที่นำกลับไปใช้ใหม่ (Recycle) มาก - การลงทุนในการผลิตสูง - ความดันตกคร่อม (Pressure drop) สูง
เครื่องปฏิกรณ์แบบ 3 วัฏภาค (Slurry phase reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - เหมาะกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) ในเฟสของแก๊ส 	<ul style="list-style-type: none"> - สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดีกว่า - การถ่ายโอนความร้อน (Heat transfer) ดีกว่า 	<ul style="list-style-type: none"> - เครื่องมือมีความซับซ้อน - สูญเสียอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา
เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ (Fluidized-bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> - เหมาะกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) ในเฟสของแก๊ส 	<ul style="list-style-type: none"> - การถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) ระหว่างแก๊สและของแข็งสามารถทำได้ดี - สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดี - การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (Conversion) สูงขึ้น และไม่จำเป็นต้องมีระบบหมุนเวียน - ใช้ความดันปานกลาง 	<ul style="list-style-type: none"> - เกิดการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังของเครื่องปฏิกรณ์ - สูญเสียอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.6 การใช้งานไคเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [15-17]

การใช้งานไคเมทิลอีเทอร์ในปัจจุบัน แบ่งออกเป็น 2 รูปแบบสำคัญ คือ

2.1.6.1 การใช้งานไคเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อน

การใช้งานไคเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนเป็นรูปแบบการใช้งานส่วนใหญ่ เนื่องจากไคเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สหุงต้ม (Liquefied Petroleum Gas, LPG) ดังนั้นจึงสามารถนำมาผสมกับแก๊สหุงต้มเพื่อใช้ในครัวเรือนได้ และทำให้การเผาไหม้มีประสิทธิภาพดีขึ้น โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมของไคเมทิลอีเทอร์ที่ผสมลงไปอยู่ที่ประมาณ ร้อยละ 20 โดยปริมาตร ซึ่งสามารถใช้ได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องครัว เตาเผา อุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุขนส่ง หรือเก็บรักษา

2.1.6.2 การใช้งานไคเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการเริ่มนำไคเมทิลอีเทอร์มาใช้ในภาคการขนส่ง โดยสามารถประยุกต์ใช้งานได้กับเครื่องยนต์ชนิดต่าง ๆ ดังนี้

1. เครื่องยนต์เบนซิน

เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊สแอลพีจีผสมกับไคเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้ และข้อจำกัดในการใช้ไคเมทิลอีเทอร์ในเครื่องยนต์เบนซินคือ ไคเมทิลอีเทอร์มีค่าออกเทนที่ต่ำ ดังนั้นอัตราส่วนผสมสูงสุดของไคเมทิลอีเทอร์อยู่ที่ประมาณ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ถ้าหากมีการผสมไคเมทิลอีเทอร์มากเกินไปอาจทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

2. เครื่องยนต์ดีเซล

เนื่องจากไคเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูงใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ดังนั้นจึงสามารถนำไคเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยอาจต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ในส่วนของระบบฉีดเชื้อเพลิงเล็กน้อย และอัตราส่วนผสมของไคเมทิลอีเทอร์สูงสุดที่จะไม่ทำให้น้ำมันมีความหนืดที่ต่ำมากเกินไปจะอยู่ที่ประมาณ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

3. เครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่

ปัจจุบันมีผู้ผลิตเครื่องยนต์หลายรายได้ทำการคิดค้นและพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ไคเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ได้แก่ นิสสัน อีซูซุ มิทซูบิชิ ฮีโน่ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.2 คอปเปอร์ออกไซด์ [25-26]

คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper (II) Oxide) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า คิวปริกออกไซด์ (Cupric Oxide) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ ลักษณะเป็นผงสีดำ ดังรูปที่ 2.10 พบได้ในธรรมชาติ มีสูตรเคมีคือ CuO ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์ชนิดต่าง ๆ เช่น เซรามิก ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น



รูปที่ 2.10 ผงคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper Oxide) [24]

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper (II) Oxide) [25]

Property	Property value
Chemical name	Copper (II) Oxide, Cupric Oxide
Molecular Formula	CuO
Molecular weight (g/mol)	79.545
Color	Black to brownish-black powder
Melting Point (°C)	1326
Specific gravity	6.40

2.3 ซิงค์ออกไซด์ [28-29]

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ ลักษณะเป็นผงสีขาว ดังรูปที่ 2.11 มีสูตรเคมี คือ ZnO ไม่ละลายน้ำ สามารถนำไปใช้เป็นสารเติมแต่งในวัสดุจำนวนมาก เช่น ยาง พลาสติก เซรามิก แก้ว ซีเมนต์ น้ำมันหล่อลื่น เป็นต้น



รูปที่ 2.11 ผงซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) [29]

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) [26]

Property	Property value
Chemical name	Zinc Oxide
Molecular Formula	ZnO
Molecular weight (g/mol)	81.379
Color	White or yellowish-white powder
Melting Point (°C)	1975
Specific gravity	5.61

2.4 อะลูมิเนียมออกไซด์ [30-34]

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) มีสูตรเคมี คือ Al_2O_3 พบได้ในธรรมชาติในรูปของแร่คอร์ันดัม (Corundum) โดยปกติจะมีสีขาว แต่หากมีแร่อื่นมาเจือปนเล็กน้อยจะทำให้เกิดสีต่าง ๆ เช่น โครเมียมเจือปนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมิเนียมทำให้เกิดสีแดง หรือ เกิดเป็นอัญมณี คือ ทับทิม โครงสร้างของอะลูมินาประกอบด้วยพันธะระหว่างอะลูมิเนียมและออกซิเจนมีความแข็งแรงมาก ทำให้อะลูมินามีความแข็งแรงรองจากเพชร นอกจากนี้ยังไม่ละลายน้ำ ทนความร้อนและการกัดกร่อนจากสารเคมี และยังเป็นฉนวนไฟฟ้าอีกด้วย



รูปที่ 2.12 ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) [32]

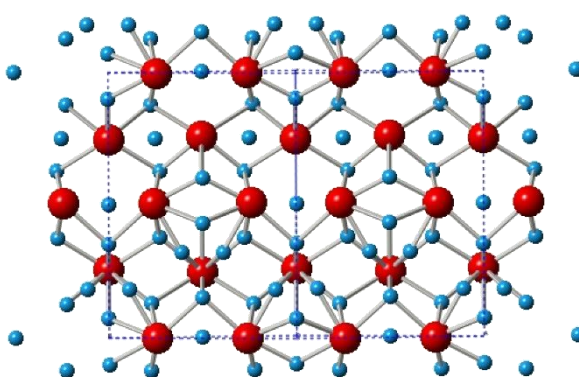
ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) [31]

Property	Property value
Chemical name	Aluminum Oxide, Alumina
Molecular Formula	Al_2O_3
Molecular weight (g/mol)	101.96
Color	White powder

Property	Property value
Melting Point (°C)	2054
Specific gravity	4.00

อะลูมิเนียมออกไซด์มีหลากหลายเฟสด้วยกัน เช่น beta (β), eta (η), delta (δ), theta (θ) และ แกมมา (γ) ซึ่งใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ แตกต่างกันไป

แกมมาอะลูมินาเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนลลูกบาศก์ (Cubic Spinel) มีการจัดเรียงตัวแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) และทรงแปดหน้า (Octahedral) เป็นวัสดุที่มีรูปทรงสูง มีพื้นที่ผิวสูงถึงประมาณ 100 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเทียบกับแอลฟาอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวเพียง 5 ตารางเมตรต่อกรัม



รูปที่ 2.13 โครงสร้างแกมมาอะลูมินาในระนาบ 110 [35]

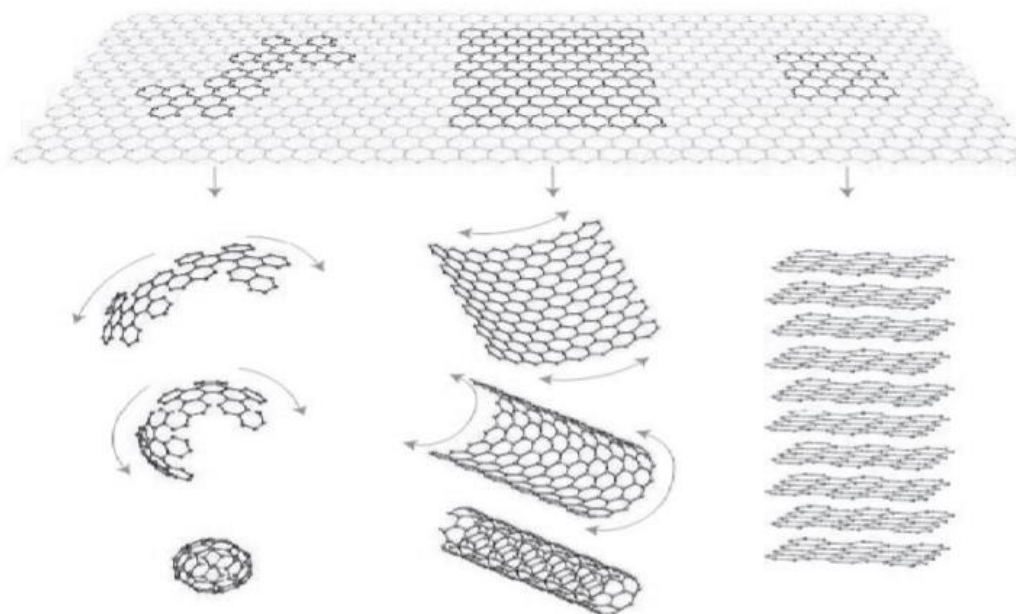
2.5 กราฟีน

2.5.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับกราฟีน [36-37]

กราฟีนเป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอน มีลักษณะเป็น 1 ชั้นของอะตอมคาร์บอนที่จับกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) เรียงต่อกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม จัดเรียงตัวแบบ sp^2 -hybridized หากนำกราฟีนมาวางซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้นจะได้กราฟไฟต์นั่นเอง เนื่องจากกราฟีนมีความหนาเพียงคาร์บอน 1 อะตอม ทำให้มีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างออกไปจากคาร์บอนอีกรูปอื่น ๆ

ก่อนการค้นพบกราฟีน นักวิทยาศาสตร์มีความเชื่อว่าวัสดุสองมิติไม่มีความเสถียรมากพอที่จะแยกออกมาให้มีความหนาเพียงหนึ่งอะตอมได้ ดังนั้นกราฟีนจึงเป็นวัสดุใหม่ที่หักล้างความคิดที่มีอยู่เดิม กราฟีนเป็นวัสดุคาร์บอนแบบ 2 มิติ (Two-Dimensional, 2D) ซึ่งถือได้ว่าเป็นต้นกำเนิดของวัสดุคาร์บอน 0 มิติ 1 มิติ และ 3 มิติ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 หากกราฟีนห่อตัวกลายเป็นทรงกลมจะได้เป็นวัสดุคาร์บอน 0 มิติ หรือ ฟูลเลอร์รีน (Fullerene) เมื่อม้วนกราฟีนเป็นทรงกระบอกจะได้วัสดุคาร์บอน 1 มิติ คือ ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) และเมื่อนำกราฟีนมาซ้อนทับกันเป็นชั้นและแต่ละ

ชั้นมีแรงกระทำระหว่างกัน คือ แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals force) จะได้เป็นวัสดุคาร์บอน 3 มิติ คือ กราไฟต์ (Graphite)



รูปที่ 2.14 กราฟีน วัสดุคาร์บอนแบบ 2 มิติ (Two-Dimensional, 2D) ต้นกำเนิดของวัสดุคาร์บอน 0 มิติ (Fullerene), 1 มิติ (Carbon nanotube) และ 3 มิติ (Graphite) [37]

2.5.2 สมบัติของกราฟีน [37-39]

2.5.2.1 สมบัติทางไฟฟ้า

โครงสร้างของกราฟีนมีลักษณะเป็นแผ่นคาร์บอน (Carbon sheet) ประกอบด้วยพันธะคู่สลับเดี่ยว (Conjugated system) ดังนั้นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในระนาบ 2 มิติ ได้ทั่วทั้งแผ่น ทำให้กราฟีนมีสมบัตินำไฟฟ้าได้

2.5.2.2 สมบัติทางความร้อน

กราฟีนนำความร้อนได้ดี เมื่อนำไปทดสอบวัดค่าการนำความร้อนจำเพาะของกราฟีน พบว่าค่าการนำความร้อนเพราะของกราฟีนสูงกว่าโลหะชนิดอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 แสดงค่าการนำความร้อนของกราฟีนเทียบกับวัสดุชนิดอื่น ๆ [37]

Materials	Thermal Conductivity (W/cm K)
Graphene	~ 50
Carbon Nanotube	~ 35
Diamond	10~ 22

Materials	Thermal Conductivity (W/cm K)
Silicon (Si)	1.4
Germanium (Ge)	0.6
Silicon carbide (SiC)	4.1

2.5.2.3 สมบัติเชิงกล

เนื่องจากกราฟีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (Hexagonal) ด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเชื่อมต่อกันมีลักษณะคล้ายรังผึ้ง จึงทำให้กราฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชร และแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าถึง 200 เท่า โดยกราฟีนมีน้ำหนักเบากว่า เหนียวกว่า ยืดหยุ่นกว่า โดยสามารถยืดหยุ่นได้ถึงร้อยละ 20 ของความยาว นอกจากนี้กราฟีนยังสามารถ บิดงอ ม้วน หรือพับได้ โดยไม่ทำให้โมเลกุลเสียหาย

2.5.2.4 สมบัติทางแสง

ความโปร่งแสงและความทึบแสงของกราฟีนสามารถทดสอบได้โดยการเปรียบเทียบค่าร้อยละที่แสงส่องผ่านได้ พบว่ากราฟีนที่มีความหนาของอะตอมคาร์บอนเพียงหนึ่งชั้นจะมีค่าการดูดกลืนแสงขาวที่ประมาณ ร้อยละ 2.3 ของแสงขาวเท่านั้น เมื่อนำไปทดลองทางสเปกโตรสโกปี (Spectroscopy) พบว่าค่าความทึบแสงของกราฟีนจะไม่ขึ้นกับค่าความยาวคลื่น แสดงให้เห็นว่ากราฟีนมีค่าความโปร่งแสงสูงถึงร้อยละ 97-98 ในทุกความยาวคลื่น จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้อุปกรณ์เชิงแสงต่าง ๆ

2.5.3 การสังเคราะห์กราฟีน [36-37]

การสังเคราะห์กราฟีนที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมแบ่งออกเป็น 2 วิธี ดังนี้

2.5.3.1 การสังเคราะห์กราฟีนโดยวิธี Chemical Vapor Deposition (CVD)

วิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) เป็นการจัดเรียงของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะ โดยเริ่มต้นจากการปล่อยแก๊สมีเทนเข้าไปในเตาเผาที่มีแก๊สไฮโดรเจนเล็กน้อย เมื่อแก๊สมีเทนสัมผัสกับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ทองแดง (Cu) หรือ นิกเกิล (Ni) ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัว (Decompose) เหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่บนแผ่นโลหะ และจัดเรียงโครงสร้างเป็นกราฟีนในสภาวะที่เหมาะสม จากนั้นเคลือบผลิกราฟีนที่อยู่บนโลหะด้วย Poly(methyl methacrylate) (PMMA) และกำจัดโลหะโดยใช้กระบวนการกัดกรด (Etching) และนำแผ่นกราฟีนที่เตรียมได้ไปวางบนวัสดุหรือชิ้นงานที่ต้องการ และละลายเอา PMMA ออกจากชิ้นงาน

กราฟีนที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิค CVD เป็นกราฟีนที่มีคุณภาพสูง สามารถควบคุมจำนวนชั้นของกราฟีนได้ และมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี เหมาะในการนำไปใช้งานในด้านอิเล็กทรอนิกส์

2.5.3.2 การสังเคราะห์กราฟีนโดยกระบวนการทางเคมี (Chemical synthesis)

การสังเคราะห์กราฟีนโดยกระบวนการทางเคมี (Chemical synthesis) เริ่มต้นจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันเข้าไปแทรกระหว่างชั้นของกราฟไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (Exfoliation) และเรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่ากราฟไฟต์ออกไซด์หรือกราฟีนออกไซด์ จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) เพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้น ซึ่งวิธีการสังเคราะห์กราฟีนนี้มีข้อดีคือ สามารถผลิตกราฟีนได้ในปริมาณมากและต้นทุนต่ำ

2.5.4 การประยุกต์ใช้กราฟีน [38,40]

2.5.4.1 อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่โค้งงอได้ (Flexible electronics)

ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ในเครื่องใช้ไฟฟ้าหรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางชนิด เช่น หน้าจอทีวีหรือแผงเซลล์สุริยะ (Solar cells) หน้าจอสัมผัสของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ และอุปกรณ์เปล่งแสงอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) เป็นอุปกรณ์ที่ต้องการความโปร่งแสงมากกว่าร้อยละ 90 และความต้านทาน (resistance) ต่ำ ดังนั้นกราฟีนจึงเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมในการนำมาพัฒนาอุปกรณ์ต่าง ๆ ให้มีความทันสมัยมากขึ้น เนื่องจากกราฟีนมีสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้า มีความทนต่อสารเคมีและการกัดกร่อน สมบัติเชิงกลที่ดีกว่าและมีความยืดหยุ่นสูง สามารถผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่โค้งงอและม้วนได้

2.5.4.2 ทรานซิสเตอร์ (Transistor)

ทรานซิสเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ขยายสัญญาณไฟฟ้า โดยถูกบรรจุอยู่ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น คอมพิวเตอร์ เครื่องซักผ้า เป็นต้น นักวิทยาศาสตร์มีความพยายามในการนำกราฟีนมาใช้เป็นทรานซิสเตอร์เพื่อเพิ่มความถี่ให้กับทรานซิสเตอร์ โดยคำนึงถึงปัจจัยที่สำคัญคือ อิเล็กตรอนบนแผ่นกราฟีนสามารถเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งแผ่น และยังมี การเคลื่อนของอิเล็กตรอนแบบบอลลิสติก (Ballistic movement) ซึ่งเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนแนวเส้นตรงทำให้มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำและความร้อนในวงจรมีน้อยกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ

2.5.4.3 วัสดุเก็บพลังงาน (Energy storage materials)

ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการนำกราฟีนมาใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนอย่างกว้างขวาง โดยปกติแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมักพบปัญหาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าที่ไม่ดีสามารถแก้ไขได้โดยเพิ่มปริมาณกราฟไฟต์และคาร์บอนแบล็คในขั้วอิเล็กโทรด เนื่องจากกราฟีนสามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีพื้นที่ผิวสูง อีกทั้งยังมีโครงสร้างเป็นแผ่นซึ่งสามารถเกิดการแทรกชั้น (Intercalation) ได้ ดังนั้นกราฟีน จึงถูกเลือกมาใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุอื่น ๆ ได้

2.5.4.4 วัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต (Polymer nanocomposite materials)

กราฟีนถูกนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางความร้อน เนื่องจากกราฟีนมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อการนำไปปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ได้

2.5.4.5 เซ็นเซอร์ (Sensor)

กราฟีนเป็นวัสดุ 2 มิติที่มีความบาง แต่แข็งแรง นำไฟฟ้าได้ดี มีความบกพร่องในโครงสร้างผลึก (Defect) ต่ำมาก กราฟีนจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ที่ความไวสูงและตรวจวัดได้ละเอียดมาก สาเหตุที่กราฟีนมีความไวสูงมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนแผ่นกราฟีนมีความเร็วสูง ดังนั้นการถ่ายเทหรือแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างกราฟีนและสารตัวอย่างที่นำมาตรวจวัดจึงมีความไวสูงนั่นเอง นอกจากนี้กราฟีนยังมีพื้นที่ผิวสูงทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารตัวอย่างที่นำมาตรวจวัดมากขึ้นไปด้วย

2.5.4.6 การใช้งานทางชีวภาพ (Bio-applications)

เนื่องจากการกราฟีนมีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก ทำให้สามารถเติมหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ (Functionalized graphene) ลงไปได้ และมีพายอิเล็กตรอน (π -electrons) เคลื่อนที่อยู่ที่ทั่วแผ่น (Delocalized electrons) ดังนั้นกราฟีนจึงสามารถรวมตัวกับโมเลกุลของยาเพื่อทำหน้าที่ระบบนำส่งยาได้ นอกจากนี้ยังมีแผนการพัฒนาที่อาจนำไปสู่การใช้เป็นกล้ามเนื้อเทียมในอนาคตได้อีกด้วย

2.5.4.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

กราฟีนถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงค์ออกไซด์ สำหรับการสังเคราะห์เอทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 hydrogenation) โดยการเติมโลหะโคบอลต์และเหล็กลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเติมโลหะโคบอลต์และเหล็กลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1GO-CuZnZr พบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นและค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์คือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 Co/1GO-CuZnZr ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเอทานอลสูงสุด

2.6 ซีโอไลต์

2.6.1 ความเป็นมาของซีโอไลต์ [41-42]

ซีโอไลต์ เป็นแร่ธรรมชาติที่อยู่ในกลุ่มของ ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (Hydrated Aluminosilicates) ค้นพบโดยผู้เชี่ยวชาญด้านแร่ชาวสวีเดน โดยมาจากภาษากรีก “ซีโอ (Zeo)” แปลว่า เตือด และ “ลิธอส (Lithos)” แปลว่า หิน เมื่อรวมเป็นคำว่า ซีโอไลต์ (Zeolite) จึงมีความหมายว่า หินที่เตือดได้ เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะเกิดการปลดปล่อยน้ำออกมา และสามารถดูดน้ำกลับได้ง่าย กล่าวคือ เป็นกระบวนการที่สามารถผันกลับได้ พบได้ทั้งในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ ซึ่งซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างที่ต้องการได้ โดยควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังสามารถพบซีโอไลต์ในรูปผลึกอื่น ๆ ได้ เช่น อะลูมิโนฟอสเฟต (Aluminophosphates) หรือ เมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates) เป็นต้น โดยซีโอไลต์สามารถจำแนกตามการเกิดได้ 2 วิธี ดังนี้

1. ซีโอไลต์ที่เกิดตามธรรมชาติ (Mineral Zeolites or Naturally Occurring Zeolites) ค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโนหรือไดวาเลนต์เบส (mono or divalent base) อาจมีการสูญเสียน้ำในโครงผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น Erionite และ Modernite เป็นต้น

2. ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (Synthetic Zeolites) โดยการทำให้ปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำ เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีน้ำในโครงผลึก และการสังเคราะห์ที่ทำได้ทั้งที่เป็นเจล (Gelation) เป็นรูพรุน (Porous) และลักษณะคล้ายเม็ดทราย (Sandlike) เช่น Zeolite A, X และ Y

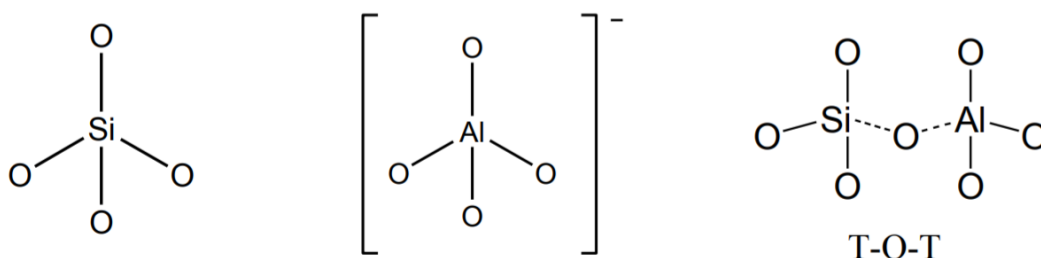
2.6.2 องค์ประกอบ โครงสร้างรูพรุน และ บทบาทการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ [41]

2.6.2.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์ (Zeolite compositions)

สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์คือ $M_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$

เมื่อ	n	คือ	ประจุของไอออนบวก M
	x+y	คือ	จำนวนหน่วยเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ต่อหน่วยเซลล์
	y/x	คือ	อัตราส่วน Si/Al มีค่าระหว่าง 1 ถึง ∞

ประกอบด้วยโครงสร้างหน่วยปฐมภูมิเตตระฮีดรอล (Tetrahedral Structure) ของ TO_4 เมื่อ TO_4 แทน SiO_4 หรือ AlO_4 เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจนเขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย TO_4 หลายหน่วยจัดเรียงตัวซ้ำ ๆ จะก่อตัวเป็น ผลึกพอลิเมอร์ (Polymeric crystalline) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างเริ่มจาก TO_4 ก่อตัวเป็นหน่วยย่อย (Subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้นเป็นแลตทิซ (Lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็กที่สุด หรือเรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell) ได้เป็นผลึกสมบูรณ์ที่มีโครงสร้างสองมิติ หรือ สามมิติ



รูปที่ 2.15 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ TO_4 (SiO_4 และ AlO_4^-) และ T-O-T [41]

2.6.2.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (Pore Structure)

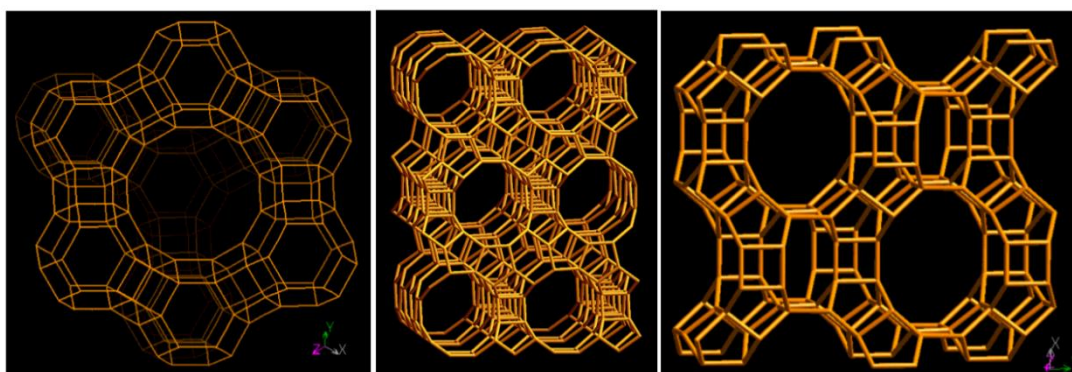
การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับหรือการเร่งปฏิกิริยา ต้องอาศัยหลักการแพร่ของโมเลกุลของสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ ซึ่งขนาดของรูพรุนหาได้จากการพิจารณา โพรงเปิด (Aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้างเตตระฮีดรอล (Tetrahedral Structure) TO_4 โดยขนาดของโพรง

เปิดที่เล็กที่สุด สารสามารถแพร่ผ่านได้ต้องประกอบด้วย 8-membered ring (8MR) โดยโครงสร้างซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุนได้ 3 ชนิด ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดของรูพรุน [41]

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

การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งกำหนดโดย Commission of the International Zeolite Association (IZA) โครงสร้างซีโอไลต์เขียนแทนด้วยอักษรภาษาอังกฤษ 3 ตัว เช่น โครงสร้าง Faujasite เขียนแทนด้วย FAU ได้แก่ ซีโอไลต์ X และ Y โครงสร้าง Beta แทนด้วย BEA และ โครงสร้าง Mordenite แทนด้วย MOR เป็นต้น โครงข่ายของ FAU BEA และ MOR แสดงในรูปที่ 2.16



FAU (Faujasite (X,Y)): <111>

BEA (Beta): <100>

MOR (Mordenite): <001>

รูปที่ 2.16 โครงข่ายรูพรุน (Porous Network) ของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR [41]

2.6.2.3 ขนาดและลักษณะของรูพรุนของซีโอไลต์ [43-44]

1. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดเล็ก (Microporous)

เป็นซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 5 อังสตรอม (Å) ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 8 อะตอม เช่น ซีโอไลต์เอ (Zeolite A)

2. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous)

เป็นซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนระหว่าง 5-6 อังสตรอม (Å) ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 10 อะตอม เช่น ZSM-5

3. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดกลาง (Macroporous)

เป็นซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนระหว่าง 7-8 อังสตรอม (Å) ซึ่งเกิดจากวงแหวนออกซิเจน 12 อะตอม เช่น ฟุจาไซต์ (Faujasite)

ความแตกต่างของขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ส่งผลให้ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่จะสามารถดูดซับน้ำได้ปริมาณมากกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก แต่อันตรกิริยาของน้ำกับพื้นผิวภายในของซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะเกิดได้ไม่ดี ทำให้การยึดติดของน้ำไม่แข็งแรงเท่ากับซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจากแรงดึงของน้ำในช่องขนาดเล็ก (Capillary force) นอกจากนี้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ cage จะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับน้ำได้ดีกว่าแบบ channel

2.6.2.4 ซีโอไลต์กับบทบาทการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [45]

1. ตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) เป็นกรด

ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูง (มีซิลิกอนอยู่ในปริมาณมาก) โปรตอนสามารถเข้ามาโปรตอนเนต (Protonate) ที่ตำแหน่งของออกซิเจนในโครงผลึก เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ด้วยไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุสูง (Hard cation) จะได้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งว่องไวเป็นกรด

2. ตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) เป็นเบส

ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำ (มีซิลิกอนอยู่ในปริมาณน้อย) จะทำให้โครงผลึกของซีโอไลต์มีความเป็นลบ เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุต่ำ (Soft cation) เช่น ซีเซียมไอออน (Cs^+) หรือไอออนของอัลคิลแอมโมเนียมไอออน (Alkylammonium ion) จะได้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งว่องไวเป็นเบส

3. ตำแหน่งว่องไวเป็นโลหะอยู่ในโครงผลึกของซีโอไลต์ (Zeotype)

ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งว่องไวเป็นโลหะอยู่ในโครงผลึก (Framework metal sites) อาจเตรียมจากการสังเคราะห์หรือทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งในภายหลังโดยให้มีโลหะประจุสาม (Trivalent) เข้าไปแทนที่อะลูมิเนียม เรียกซีโอไลต์ชนิดนี้ว่า เมทัลโลอะลูมิเนต (Metalloaluminates) หรือ อาจมีการใส่โลหะออกไซด์ เช่น โคบอลต์ เหล็ก แมงกานีส แกลเลียมในโครงผลึกซีโอไลต์

4. ตำแหน่งที่ว่างไวเป็นโลหะ หรือโลหะทรานซิชันอยู่ในโพรงของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งว่างไวเป็นโลหะหรือโลหะทรานซิชันอยู่ในโพรงของซีโอไลต์ (Incorporated metal or Transition-metal sites) ทำการเตรียมได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออนหรือการฝังตัวของโลหะในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งโลหะนี้อาจเข้าไปแทนในตำแหน่งที่ทำหน้าที่ดูดซับหรืออยู่ในรูพรุนด้วยแรงอันตรกิริยา

5. ตำแหน่งว่างไวที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในโพรงของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งว่างไวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในโพรงของซีโอไลต์ (Encapsulated transition-metal complexes) เตรียมได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้ล้อมรอบสารประกอบเชิงซ้อนที่สนใจหรือทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนภายในรูพรุนของซีโอไลต์

2.6.3 คุณสมบัติของซีโอไลต์ [41]

1. มีโครงสร้างผลึกที่สามารถกำหนดขนาดผลึกได้
2. สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่างทางเรขาคณิตได้
3. มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล
4. มีสมบัติความเป็นกรดที่แรงและสามารถปรับค่าความแรงของกรดได้
5. มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

2.6.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์ [42]

ปัจจุบันซีโอไลต์มีประโยชน์และบทบาทในอุตสาหกรรมหลากหลายด้าน ดังต่อไปนี้

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking reaction) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนเมทานอล (Methanol) เป็นแก๊สโซลีน (Gasoline) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีน (Polyethylene) ให้มีสมบัติเฉพาะเจาะจงเพิ่มมากขึ้น

2. ใช้เป็นส่วนผสมในผงซักฟอก เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการผลิตผงซักฟอก (Detergent builder) คือมีค่าความจุ (Capacity) และจลศาสตร์ (Kinetics) สูงทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก (Cation) ได้มากและเร็วขึ้น นอกจากนี้ยังใช้ซีโอไลต์แทนฟอสเฟตได้ ซึ่งฟอสเฟตจะทำให้ฟิซน้ำและแพลงก์ตอนพืช เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดปัญหาในการกำจัด เมื่อเวลาผ่านไปส่งผลให้เกิดปัญหาน้ำเน่าเสีย และสัตว์น้ำขาดออกซิเจนได้

3. ใช้เป็นสารลดความกระด้างของน้ำ (Water Softener) ได้เนื่องจากซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน และแมกนีเซียมไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำกระด้าง

4. ใช้เป็นสารดูดซับ ซึ่งใช้ในการแยกและทำให้สารบริสุทธิ์ในกระบวนการอุตสาหกรรมทางเคมี เช่น การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากแก๊สธรรมชาติ รวมทั้งการแยกแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจนไดออกไซด์ซึ่งอาจก่อให้เกิดมลพิษออกจากอากาศ เนื่องจากซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูงมากจึงสามารถดูดซับโมเลกุลอื่น ๆ ได้ดี โดยอาศัยความแตกต่างของขนาดและรูปร่างของโมเลกุล (Shape selectivity)

2.7 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.7.1 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) [46-49]

เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือการวิเคราะห์ที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) อาศัยหลักการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบกับชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่าง ๆ กัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึกซึ่งผลที่ได้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของสารประกอบที่มีอยู่สารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดและความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) มีประโยชน์ทั้งในด้านการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณ นั่นคือสามารถวัดขนาดอนุภาคของวัสดุได้ถึงระดับนาโนเมตรอีกด้วย



รูปที่ 2.17 เครื่อง X-ray Diffractometer [50]

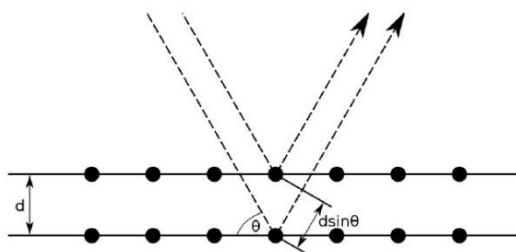
2.7.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. Powder X-ray Diffraction เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้จากการหักเห (Diffraction) ของรังสีเอ็กซ์ โดยผลที่ได้จะเป็นสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะของสารประกอบแต่ละชนิด สามารถบอกความเป็นผลึกหรืออสัณฐาน และระนาบของผลึกได้ เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) เพราะสามารถบอกขนาดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาได้

2. Single Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สารตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว ซึ่งสามารถศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล การจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ โดยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ขนาดของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์จะต้องอยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างของอะตอมในผลึกของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.18 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [51]

2.7.1.2 หลักการทำงานของรังสีเอ็กซ์โดยอาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

กฎของแบรกก์ (Bragg's law) อาศัยหลักการทางฟิสิกส์ที่เรียกว่า การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เพื่อใช้อธิบายโครงสร้างของผลึก เมื่อรังสีเอ็กซ์มีค่าความยาวคลื่น (λ) ค่าหนึ่ง ตกกระทบเข้ากับสารตัวอย่างด้วยมุมตกกระทบ (θ) ที่แตกต่างกัน โดยแต่ละผลึกจะมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (D-spacing) เฉพาะตัว ดังสมการ

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.7)$$

โดย	n	คือ	อันดับของการสะท้อน (จำนวนเต็ม)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้
	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (D-spacing)
	θ	คือ	มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [52-56]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นการศึกษาวัตถุที่มีขนาดเล็กมาก โดยใช้คุณสมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นกว่าแสงปกติ ทำให้สามารถมองเห็นวัตถุขนาดเล็กได้ และมีกำลังขยายประมาณ 20-800,000 เท่า นอกจากนี้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) เพื่อให้ข้อมูลด้านองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างได้อีกด้วย

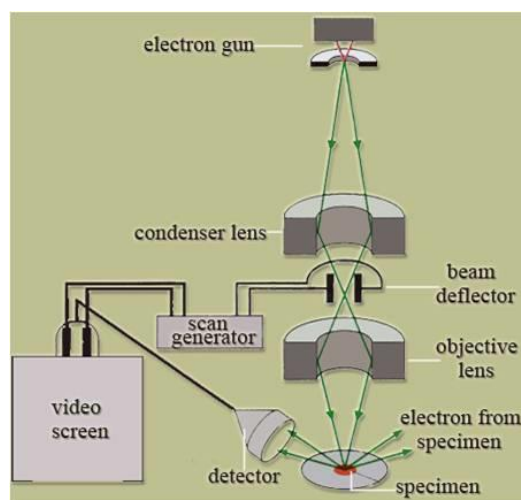


รูปที่ 2.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [55]

2.7.2.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การสร้างภาพสามารถทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่เกิดการสะท้อนจากผิวหน้าของสารตัวอย่างที่ทำการตรวจวัด โดยภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาชั้นฐานวิทยาศาสตร์และลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ในการปรับปรุงและพัฒนา งานวิจัย หรืองานควบคุมคุณภาพของวัสดุได้อย่างดี

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ดังแสดงในรูปที่ 2.18 ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิด จะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ที่มีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) และควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lens) และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมด้วยช่องเปิด (Aperture) ซึ่งมีขนาดแตกต่างกันออกไปตามลักษณะการใช้งาน



รูปที่ 2.20 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [57]

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกเรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser Lens) เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดในภาคควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (Electron Optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้มีพื้นที่หน้าตัดเล็กลง นอกจากนี้ยังมีเลนส์ชุดสุดท้าย คือ เลนส์วัตถุ (Objective Lens) จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ตกกระทบบนผิวของสารตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan Coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนลงบนผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนจะเกิดสัญญาณ (Signal) หลายชนิดในเวลาเดียวกัน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) และประมวลผลแสดงบนจอภาพต่อไป โดยสัญญาณที่เกิดขึ้นมี 2 ชนิดหลัก ๆ คือ

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron, SE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่นำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด

2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electron, BSE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง แสดงให้เห็นถึงความสูงต่ำของพื้นผิว

นอกจากสัญญาณ 2 ชนิดที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วยังมีสัญญาณอื่น ๆ อีกหลายชนิด เช่น รังสีเอ็กซ์ (X-ray), คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic wave), โอลิอิเล็กตรอน (Auger Electron) เป็นต้น ซึ่งแต่ละสัญญาณจะทำให้ได้ข้อมูลที่แตกต่างกันออกไป

2.7.3 อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) [58-59]

อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเป็นอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบและการมีอยู่ของธาตุนบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งจะต้องติดตั้งร่วมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยจะทำให้การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานมีความละเอียดและได้ข้อมูลที่สมบูรณ์มากขึ้น

2.7.3.1 หลักการของการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS)

หลักการวิเคราะห์คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L และเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของชั้นโคจร อิเล็กตรอนจึงหลุดจากวงโคจรทำให้เกิดที่ว่างขึ้น หลังจากนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เป็นที่ว่างของอิเล็กตรอน โดยจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเป็นค่าเฉพาะของธาตุนั้น ๆ

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS สามารถทำได้ 3 วิธี คือ

1. การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (Area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เอ็กซ์เรย์แมปปิง (X-ray mapping) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่าง โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุนบนพื้นผิวนั้น ๆ

2. การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (Line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดตามแนวบนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจ เพื่อความเข้มของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวนิยมใช้ในการหาขอบเขตของรอยต่อของเฟสหรือโครงสร้าง

3. การวิเคราะห์เฉพาะจุด เป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับพื้นผิวของตัวอย่าง ตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ตรงจุดที่ต้องการ

2.7.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจนด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) [60]

การหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และปริมาตรของรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) อาศัยการใช้สมการจากทฤษฎีที่เหมาะสมมาคำนวณ ซึ่งจะได้มาจากข้อมูลดิบของกราฟไอโซเทอม (Isotherm) โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) กับปริมาตรหรือน้ำหนักของก๊าซที่ดูดซับ (Adsorption) และคายซับ (Desorption) ของวัสดุนั้น ๆ

2.7.4.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบอยู่บนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.20 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เรียกว่าสมการ BET ดังแสดงในสมการที่ 2.8

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \left[\left(\frac{C-1}{W_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \quad (2.8)$$

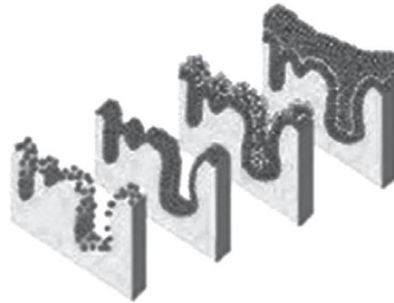
โดย	W	คือ	ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0
	W_m	คือ	ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
	P	คือ	ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท
	P_0	คือ	ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท
	C	คือ	ค่าคงที่ ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.21 มีความชัน (Slope, S) ดังสมการ

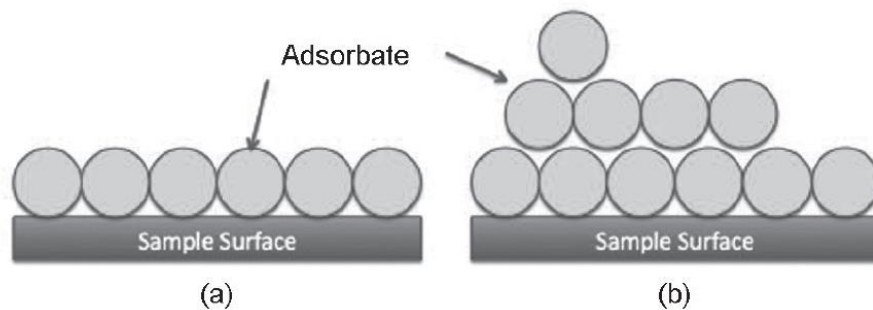
$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.9)$$

และจุดตัดแกน y (y-interception, i) ดังสมการ

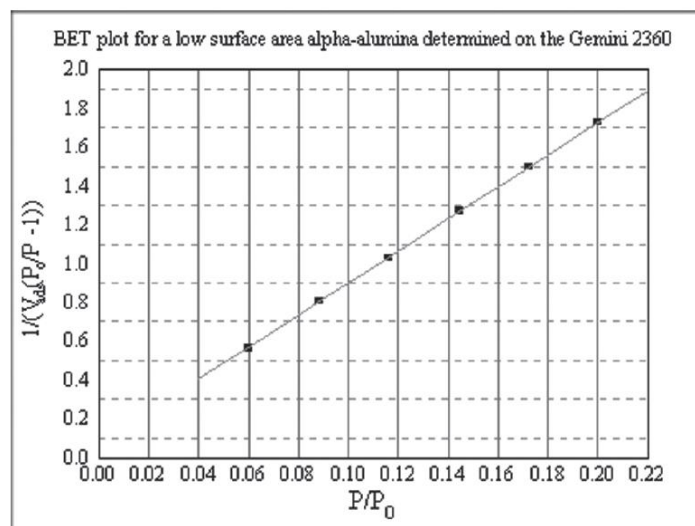
$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.10)$$



รูปที่ 2.21 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [61]



รูปที่ 2.22 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ [61]



รูปที่ 2.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [61]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) สามารถคำนวณได้โดยนำ S และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = \frac{1}{S+i} \quad (2.11)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ สามารถคำนวณได้โดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m N A_{CS}}{M} \quad (2.12)$$

โดย	S_t	คือ	พื้นที่ผิวของวัสดุ หน่วยเป็นตารางเมตร
	N	คือ	เลขอวอกาโดร 6.02×10^{23} โมเลกุลต่อโมล
	M	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน 28 กรัมต่อโมล
	A_{CS}	คือ	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ 16.2×10^{-23} ตารางเมตร



รูปที่ 2.24 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน [62]

2.7.5 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer) [63-65]

UV-Vis Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่าน หรือ ดูดกลืนของสารตัวอย่าง โดยความยาวคลื่นแสงที่วัดได้จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง

2.7.5.1 ทฤษฎีและหลักการเบื้องต้น

กฎของเบียร์ (Beer's Law) กล่าวว่า “ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้นค่าการดูดกลืนแสงของสารจะมากขึ้นตามเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น ในทางกลับกันถ้าสารละลายความเข้มข้น

ลดลง ค่าการดูดกลืนแสงจะลดลงอย่างเป็นสัดส่วนเช่นกัน” สรุปคือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย

กฎของแลมเบิร์ต (Lambert’s Law) กล่าวว่า “ถ้าเพิ่มกว้างของระยะทางที่แสงเดินทางผ่านสารละลาย ค่าการดูดกลืนแสงจะมากขึ้นตามอย่างเป็นสัดส่วน” สรุปคือ ค่าการดูดแสงของสารละลายแปรผันตามความกว้างของสารละลายที่แสงผ่าน

นอกจากนี้ยังมีนิยามของค่าต่าง ๆ เช่น ค่าการส่องผ่านและค่าการดูดกลืนแสง

ค่าการส่องผ่าน (Transmittance, T) คือ สัดส่วนระหว่างความเข้มพลังงานหลังผ่านสารละลายต่อความเข้มพลังงานแสงก่อนผ่านสารละลาย ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\frac{I}{I_0}$ สัดส่วนนี้มีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ จึงนิยมรายงานค่าเป็นร้อยละการส่องผ่าน (%Transmittance, %T)

ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) คือ ตัวเลขที่ใช้บอกระดับการดูดกลืนแสงของสารละลายโดยคำนวณได้จากสูตร

$$\begin{aligned} \text{Absorbance (A)} &= -\log T \\ &= \log \frac{1}{T} \\ &= 2 - \log \%T \\ &= \epsilon bC \end{aligned}$$

โดย	A	คือ	ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)
	ϵ	คือ	ค่าคงที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorptivity)
	b	คือ	ความกว้างของสารละลายที่แสงเดินทางผ่าน มีหน่วยเป็นเซนติเมตร (cm)
	C	คือ	ค่าความเข้มข้นของสารละลาย มีหน่วยเป็น กรัม%



รูปที่ 2.25 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer) [66]

2.7.5.2 ประโยชน์ของกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

ใช้ในการวัดปริมาณความเข้มข้นของสาร โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย ถ้าพิจารณาจากสมการ $A = \epsilon bc$ ถ้านำสารละลายที่ทราบค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมาวัดค่าการดูดกลืนแสง จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นได้

2.7.5.3 ข้อกำหนดของกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

1. แสงที่ใช้ต้องเป็นแสงเอกรงค์
2. ช่อง slit ต้องแคบจึงจะทำให้การวัดที่มีประสิทธิภาพ
3. ต้องไม่มีแสงหลงมาจากแหล่งอื่น
4. สารละลายที่ใช้จะต้องเจือจาง
5. สารละลายที่นำไปวัดต้องเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่ขุ่น ไม่เป็นตะกอน ไม่เป็นคอลลอยด์

2.7.6 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer) [67-70]

รามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) เป็นเทคโนโลยีทาง vibrational spectroscopy อาศัยการกระเจิงของแสงเมื่อชนกับโมเลกุลของสาร ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของแสงหลังการชน

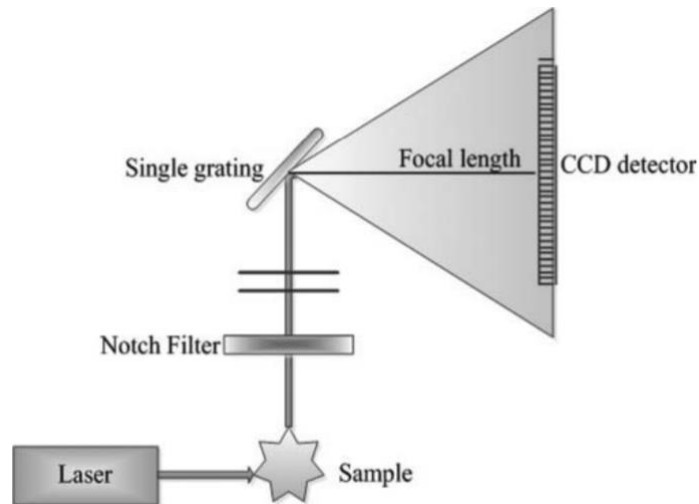
2.7.6.1 หลักการทำงานของรามานสเปกโตรมิเตอร์

การวิเคราะห์โดยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) อาศัยการกระเจิงของแสงเข้าชนโมเลกุลของสาร โดยให้แสงเลเซอร์ (Laser) ความยาวคลื่นหนึ่งผ่านของเหลวโปร่งแสง จะมีอนุภาคของแสงจำนวนหนึ่งที่ทะลุผ่านไป บางส่วนจะชนเข้ากับโมเลกุลของสารแล้วเปลี่ยนทิศทาง ในการชนกันส่วนมากพลังงานของแสงจะไม่เปลี่ยนแปลง เป็นการชนแบบยืดหยุ่น เรียกว่า Rayleigh Scattering แต่จะมีอนุภาคของแสงส่วนน้อยที่พลังงานหลังการชนเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างอนุภาคของแสงและโมเลกุลของสาร โดยการเปลี่ยนแปลงหลังการชน เรียกว่า Raman Scattering

2.7.6.2 เทคนิคของรามานสเปกโตรสโคปี

เทคนิคของรามานสเปกโตรสโคปี สามารถแบ่งได้ 2 เทคนิค ตามลักษณะการวัด ดังนี้

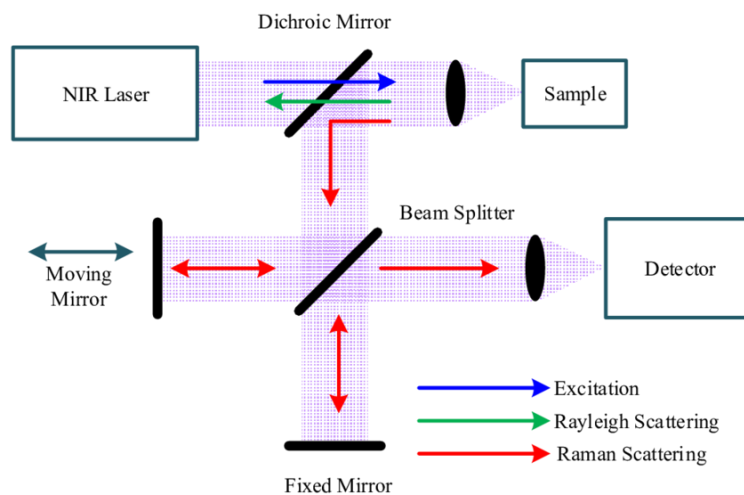
1. Dispersive Raman ใช้หลักการโพกัสสัญญาณแสงรามานบนเกรตติง (Grating) ซึ่งเป็นอุปกรณ์แยกลำแสงที่มีความยาวคลื่นต่างกัน ลำแสงเหล่านี้จะถูกส่งต่อไปยังตัวตรวจจับ ที่เรียกว่า Charge Coupled Device หรือ CCD โดยปกติจะเป็นสารประกอบซิลิกอนที่มีความไวสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.26 แบบจำลองเทคนิค Dispersive Raman [69]

ข้อจำกัดของเทคนิคนี้ คือ การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งมีค่าสูงกว่าสัญญาณของรามานที่ตรวจวัดได้ โดยอาจไปรบกวนสัญญาณของรามานได้

2. FT-Raman เป็นวิธีที่มีการพัฒนามาจากเทคนิค Dispersive Raman ซึ่งมีปัญหาในเรื่องฟลูออเรสเซนซ์ดังกล่าว โดยใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นสูง ซึ่งจะทำให้มีพลังงานค่อนข้างต่ำในการไปกระตุ้นสารเพื่อเลี่ยงการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ โดยการทานจะมีอุปกรณ์สำคัญ คือ interferometer เพื่อทำการแยกลำแสงรามานที่ตรวจวัดได้เป็นสองส่วน ส่วนหนึ่งจะเคลื่อนผ่านตัวแยกลำแสง ออกไปยังกระจกที่เลื่อนได้ ส่วนลำแสงอีกส่วนหนึ่งจะถูกสะท้อนไปยังกระจกที่อยู่กับที่ โดยลำแสงทั้งสองจะกลับมารวมกันอีกครั้งหนึ่ง โดยใช้ชุดแยกแสงชุดเดิม และเนื่องจากสัญญาณทั้งสองส่วนเคลื่อนที่ไม่เท่ากันจึงทำให้สัญญาณที่ได้รวมกันและหักล้างกันไปด้วย โดยอาศัยการคำนวณจากคอมพิวเตอร์ แปลงเป็นสัญญาณสเปกตรัมออกมา



รูปที่ 2.27 แบบจำลองเทคนิค FT-Raman [70]

2.7.6.3 การนำเทคนิครามานไปใช้งาน

1. Dispersive Raman จะมีการนำไปใช้มากในอุตสาหกรรมเคมีคอนดักเตอร์และไมโครอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่มีการใช้ซิลิกอนจำนวนมาก โดยสามารถตรวจวัดข้อมูลต่าง ๆ ที่จำเป็นในการควบคุมคุณภาพ โดยสามารถนำมาตรวจวิเคราะห์สารที่มีสีดำหรือสารตัวอย่างที่มีสีเข้มๆ ได้ดี
2. FT-Raman จะนำมาใช้ในตัวอย่างที่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งจะส่วนใหญ่จะนำมาใช้ในการอุตสาหกรรมยา เนื่องจากเป็นสารประกอบที่สามารถทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้

2.7.7 เครื่องตรวจสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD) [71-72]

เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตัวดูดซับ (adsorbent) คือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารตัวอย่างที่ใช้ตรวจวัดมีสภาพเป็นกรดจะใช้ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) คือ แอมโมเนีย โดยเริ่มที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียสจากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิ และใช้เครื่องตรวจวัด (Detector) ชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยตรวจวัดเป็นตำแหน่งของอุณหภูมิที่มีการคายซับของแอมโมเนีย



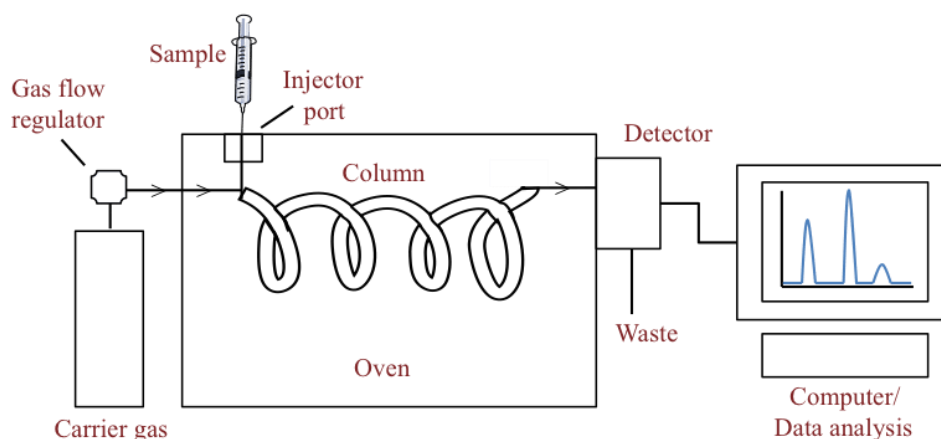
รูปที่ 2.28 เครื่องตรวจสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับของแอมโมเนีย [73]

2.7.8 เครื่องวิเคราะห์สารผสมด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) [74]

เครื่องวิเคราะห์สารผสมด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) และ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ปานกลาง (Semi-Volatile Organic Compounds)

2.7.8.1 หลักการเบื้องต้นของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) คือสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) คือแก๊สฮีเลียม เมื่อแก๊สผสมที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจะเกิดการแยกสารผสม (Separation) ภายในคอลัมน์ โดยอาศัยการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม



รูปที่ 2.29 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี [75]

การแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้นอาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีในการเกิดอันตรกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ สารแต่ละชนิดจะถูกแยกออกเป็นส่วน ๆ โดยจะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และ แปรผลออกมาในรูปของโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยวจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, R_T) เฉพาะตัว

การวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม (Chromatogram) ของสารแต่ละตัวที่ได้มาคำนวณเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) จะทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2. 8. 1 Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper / zinc / aluminium oxides, precipitated at different pHs and temperatures. [76]

J.-L. Li และ T.Inui (1995) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล วิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยใช้ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และ อุณหภูมิในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน กำหนดให้อัตราส่วนของอะตอม Cu:Zn:Al เท่ากับ 6:3:1 จากนั้นนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Infrared Spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), Thermal analysis, Temperature-programmed oxidation (TPO) และ BET surface measurement นำตัวเร่งที่เตรียมได้มาสังเคราะห์เมทานอล โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 ทำการทดลองหาค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ในการตกตะกอนที่เหมาะสม โดยใช้ อุณหภูมิในการตกตะกอนคงที่ที่ 70 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-เบสที่ใช้ในการตกตะกอนร่วม คือ 5, 6, 7 และ 8 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ค่าความเป็นกรด-เบสในการตกตะกอนเท่ากับ 7 จะมีความว่องไวและมีค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงที่สุด เนื่องจากเกิดการก่อตัวของเฟส malachite ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตอนที่ 2 ทำการทดลองหาอุณหภูมิในการตกตะกอนที่เหมาะสม โดยใช้ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ในการตกตะกอนคงที่ที่ 7 อุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนร่วม คือ 30, 50, 70 และ 90 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด

2. 8. 2 Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ ZnO/ Al_2O_3 in methanol synthesis from CO_2 hydrogenation [77]

Ki-Won Jun และคณะ (1998) ศึกษาผลของโซเดียมไอออน (Na^+ ion) ที่ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของโซเดียมไนเตรต (NaNO_3) หลังจากทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่า ผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ส่งผลให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu -dispersion) ลดลง พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ลดลงเช่นกัน นอกจากนี้หากมี NaNO_3 ตกค้างอยู่จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสมากขึ้น ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความเป็นกรดเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ได้แข็งแรงขึ้น ทำให้เมทานอลที่ได้จะลดลง จากการศึกษาพบว่า การล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จำนวน 10 ครั้ง จะสามารถกำจัดโซเดียมไอออนที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาได้หมด

2. 8. 3 Direct synthesis of dimethyl ether from carbon- monoxide- rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions [78]

Miriam Stiefel และคณะ (2011) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการขจัดน้ำออกจากเมทานอลในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ได้แก่ γ - Al_2O_3 , HMOR-90 และ HMFI-400 จากการศึกษาด้วยเทคนิค NH_3 Temperature-Programmed Desorption (NH_3 -TPD) พบว่า γ - Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของ strong acid น้อยที่สุด และมีปริมาณของ weak acid มากที่สุด เมื่อนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยกำหนดปริมาณและชนิดของโลหะคงที่ พบว่าปฏิกิริยาที่ใช้ γ - Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ คือ 1:1 จะได้ค่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือปริมาณของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด

2. 8. 4 Bifunctionality of Cu/ ZnO catalysts for alcohol- assisted low-temperature methanol synthesis from syngas: Effect of copper content [79]

Ilho Kim และคณะ (2016) ศึกษาผลของปริมาณคอปเปอร์ที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบ คือ 0.3-0.7 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบเท่ากับ 0.5 จะได้ผลผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด เนื่องจากการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่ดีที่สุด

2.8.5 Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol [80]

Thongthai Witoon และคณะ (2018) ศึกษาปริมาณของกราฟีนออกไซด์เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-เซอร์โคเนีย ที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO hydrogenation) เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บาร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-เซอร์โคเนียที่เติมกราฟีนออกไซด์ลงไปร้อยละ 1 โดยน้ำหนักจะให้ผลผลิตเป็นเมทานอลสูงที่สุด

2. 8. 6 A reactivity test of Cu- Zn-based catalysts prepared with various precursors and precipitates for the direct synthesis of DME [81]

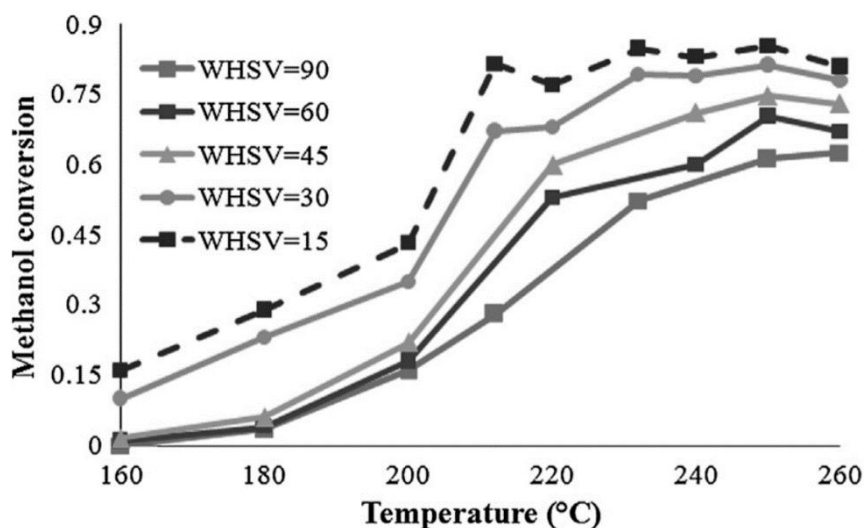
E. J. Kim และคณะ (2006) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn (Cu-Zn-based) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยกำหนดอัตราส่วนของโลหะและสารที่ช่วยในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 240-290 องศาเซลเซียส ช่วงความดัน 30-70 บรรยากาศ และอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (H_2 :CO) 0.5-2.0 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันจะทำให้ได้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่างกัน เนื่องจากพื้นที่ผิว รวมไปถึงการกระจายตัวของคอปเปอร์แตกต่างกัน

2.8.7 Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst [82]

Reza khoshbin และ Mohammad Haghghi (2013) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ ในอัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งต่าง ๆ พบว่า การตกตะกอนร่วมและผสมทางกายภาพให้พื้นที่ผิวสูงสุด (S_{BET}) 171.2 ตารางเมตรต่อกรัม และ ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กที่สุด เท่ากับ 10.7 นาโนเมตร

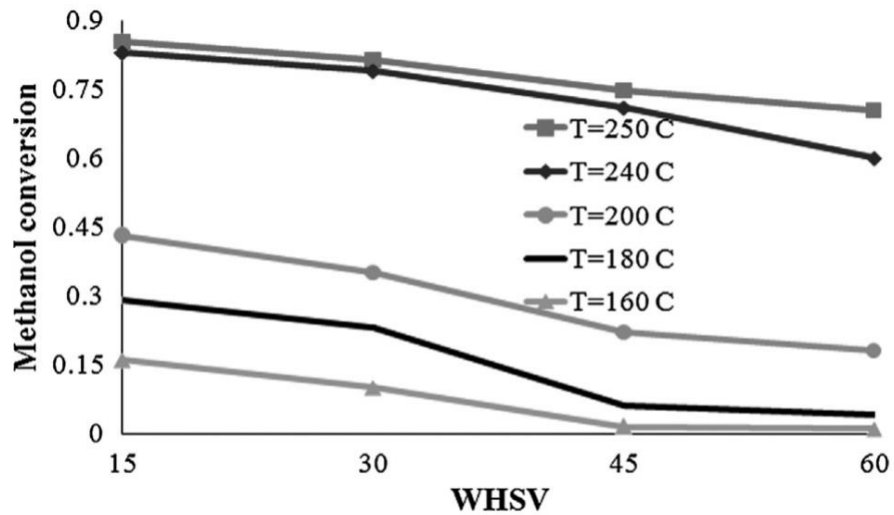
2.8.8 Two practical equations for methanol dehydration reaction over HZSM-5 catalyst – Part I: Second order rate equation [83]

Yadollah Tavan และ Behzad Bayramloo (2015) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Methanol Dehydration) เมื่อนำ HZSM-5 มาทำปฏิกิริยาที่ WHSV และ อุณหภูมิที่แตกต่างกันพบว่า WHSV เท่ากับ 15 h⁻¹ ได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล (Methanol conversion) สูงที่สุด ดังรูปที่ 2.24



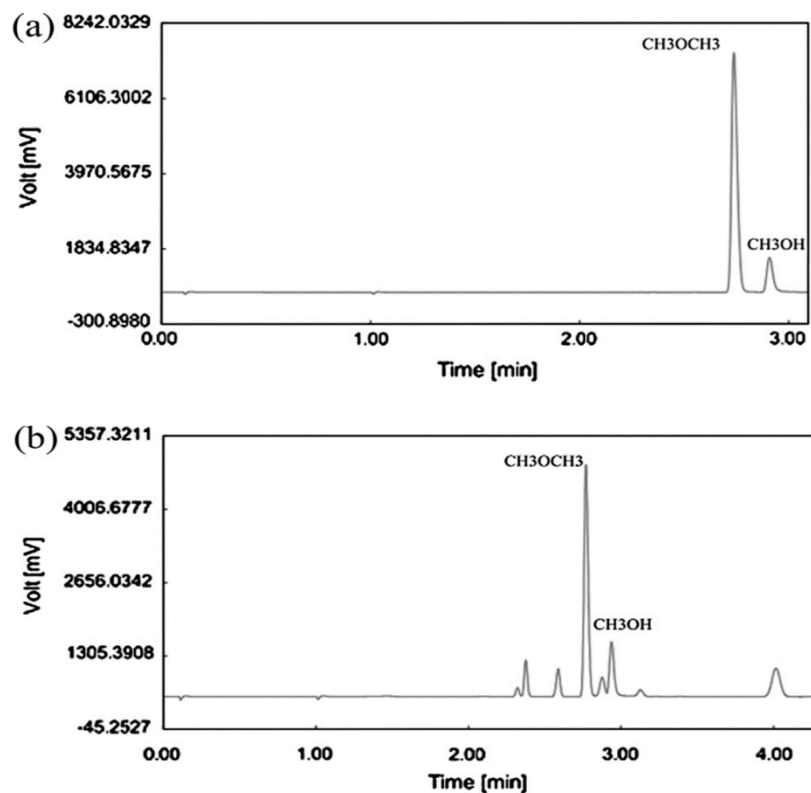
รูปที่ 2.30 ผลของ WHSV ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน บนตัวเร่งปฏิกิริยา

และทำการทดลองที่ WHSV เท่ากับ 20 h⁻¹ พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 250 องศาเซลเซียส เนื่องจากได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล (Methanol conversion) สูงที่สุด ดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.31 ผลของอุณหภูมิเมื่อ WHSV เท่ากับ 20 h^{-1} บนตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่สูงกว่า 272 องศาเซลเซียสจะได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการเพิ่มมากขึ้น ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณลดลง ดังรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.32 โครมาโทแกรมของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (a) อุณหภูมิต่ำกว่า 270 องศาเซลเซียส และ (b) อุณหภูมิสูงกว่า 272 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีอัตราส่วนแตกต่างกัน และสนใจที่จะศึกษาผลของการใช้แก๊สมาอะลูมินาและกราฟีนออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว (Pyrex)
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo, Me-204)
3. เครื่องปั่นกวน (Stirrer) (NITRA, EURO-STD 01.439439)
4. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) (Memmert Model WNB Basic)
5. พีเอชมิเตอร์ (pH meter) (Denver Instrument, UB-10)
6. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) (Millipore, WP6122050)
7. กระดาษกรองเบอร์ 42 (Whatman, Cat no 1442 090)
8. โกร่งบดสาร (Mortar)
9. เตาอบ (Oven) (MEMMERT, Modell 100-800)
10. เตาเผา (Furnace) (As One 1-5921-01, RP-001)
11. เครื่องโซนิเคชัน (Sonication)
12. เครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอน (Centrifuge) (HERAEUS MAGAFUGE 8R CENTRIFUGE)
13. โถดูดความชื้น (Desicator)
14. เครื่องดูดจ่ายสารละลายไมโครปิเปตขนาด 100-1000 ไมโครลิตร (Micropipette 100-1000 μ L) บริษัท Witeg Laboptechnik GMBH ประเทศเยอรมนี
15. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
16. ตะแกรงร่อนขนาดมาตรฐาน (Sieve) (Misumi Vona, 5-3294-33)
17. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)
18. ฉนวนใยแก้ว (Glass wool) เกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Chem-Supply Pty,Ltd ประเทศออสเตรเลีย
19. ทรายแก้ว (Quartz sand) เกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Wako Pure Chemical Industries,Ltd. ประเทศญี่ปุ่น

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD), Bruker AXS, D8 Advance ประเทศเยอรมัน
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM), LEO 1455 VP ประเทศเยอรมัน
3. อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS), Oxford, ISIS 300 ประเทศอังกฤษ
4. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET), Quantachrome Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer), Model 8100C, LabTech, Inc ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer), DXR Smart, Thermo Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. เครื่องตรวจสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD)
8. เครื่องวิเคราะห์สารผสมด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC), Varian CP-3800

3.3 สารเคมีและแก๊ส

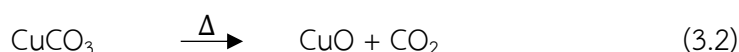
1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent S.A.S ประเทศฝรั่งเศส
2. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Zn(NO₃)₂·6H₂O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chemie PVT,Ltd. ประเทศอินเดีย
3. อะลูมิเนียมไนเตรทโนนะไฮเดรต (Al(NO₃)₃·9H₂O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba Chemie PVT,Ltd. ประเทศอินเดีย
4. โซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Fisher scientific. ประเทศอังกฤษ
5. แกมมาอะลูมินา (γ-Al₂O₃) เกรดการค้า
6. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เกรดการค้า (SiO₂/Al₂O₃ = 1500 mol/mol) บริษัท Tosoh corporation ประเทศญี่ปุ่น

7. น้ำปราศจากไอออน (Deionization water)
8. ผงกราไฟท์ (Graphite) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich Pte,Ltd ประเทศสหรัฐอเมริกา
9. โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) ความบริสุทธิ์ 99.995 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ Sigma-Aldrich Pte,Ltd ประเทศสหรัฐอเมริกา
10. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ความบริสุทธิ์ 99.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Thermo Fisher Scientific ประเทศออสเตรเลีย
11. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96% (Conc. H_2SO_4) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent S.A.S ประเทศฝรั่งเศส
12. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30% โดยมวล ในน้ำ (30% m/m H_2O_2 in water) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent S.A.S ประเทศฝรั่งเศส
13. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% (Conc. HCl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher scientific ประเทศอังกฤษ
14. น้ำกลั่น (Distilled water)
15. แก๊สไนโตรเจน (N_2) ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Praxair (Thailand), Ltd. ประเทศไทย
16. แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์ 5.00 เปอร์เซ็นต์ ในแก๊สไนโตรเจน (N_2) บริษัท Praxair (Thailand), Ltd. ประเทศไทย
17. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) อัตราส่วน $\text{H}_2 : \text{CO}$ เท่ากับ 1:1 โดยโมล บริษัท Thai-Japan Gas Co.,Ltd. ประเทศไทย

3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation)

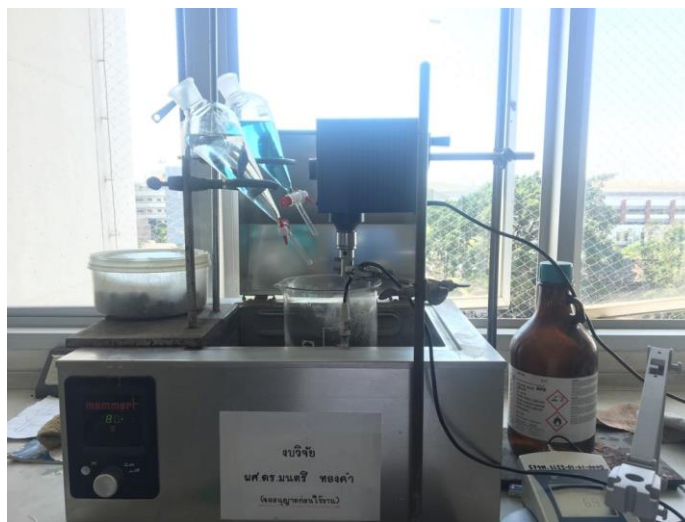
จากปฏิกิริยา



ขั้นตอนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ใส่ลงในบีกเกอร์ ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และ 250 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโลหะ ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
4. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
5. เติมน้ำปราศจากไอออน 300 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตรจากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายโลหะผสม และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในบีกเกอร์แบบหยดต่อหยด (Drop by drop) พร้อมทั้งปั่นกวนด้วยความเร็ว 600 รอบต่อนาที ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และพีเอชประมาณ 7 โดยจัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1

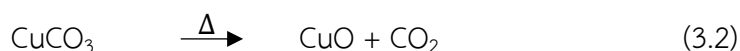


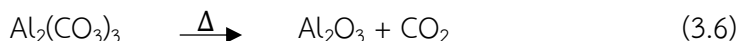
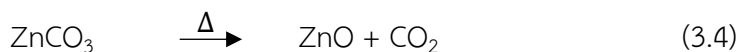
รูปที่ 3.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

6. เมื่อหยดสารละลายโลหะผสมจนหมด ให้หยุดหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และทำการปั่นกวนต่อ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำบีกเกอร์มาปิดด้วยฟอยล์อะลูมิเนียม ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน
8. นำตะกอนที่ได้กรองแบบสุญญากาศ และล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 10 ครั้ง
9. นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
10. นำตะกอนที่ผ่านการอบใส่ลงในครุชีเบิล นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

3.4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

จากปฏิกิริยา





ขั้นตอนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ อะลูมิเนียมไนเตรทโนนนะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ใส่ลงในปิกเกอร์ ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร

2. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ใส่ลงในปิกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และ 250 มิลลิลิตร

3. ทำการตกตะกอนเช่นเดียวกับข้อ 3-10 ในหัวข้อ 3.4.1

4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนที่แตกต่างกันคือ คอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 โดยโมล, คอปเปอร์ออกไซด์ : ซิงค์ออกไซด์ : อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล โดยทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-10

3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกมมาอะลูมินาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

1. นำแกมมาอะลูมินาเกรดการค้ามาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2. นำแกมมาอะลูมินาที่ผ่านการเผาแล้วมาบดให้ละเอียด

3. ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์, คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 โดยโมล, คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล ด้วยวิธีการผสมแบบกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

3.4.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ บนเอชซีเอสเอ็มไฟร์ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

1. นำเอชซีเอสเอ็มไฟร์เกรดการค้ามาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2. นำเอชซีเอสเอ็มไฟร์ที่ผ่านการเผาแล้วมาบดให้ละเอียด

3. ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล ด้วยวิธีการผสมแบบกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

3.4.5 การสังเคราะห์สารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์

3.4.5.1 การเตรียมกราฟต์ออกไซด์ โดยการใช้กระบวนการปรับปรุงวิธีของฮัมเมอร์ (Modified Hummer's method)

1. ชั่งกราฟต์ (graphite) 2 กรัม, โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) 1 กรัม และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) 6 กรัม

2. ผสมกราฟต์ (graphite) และ โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) ลงในปิกเกอร์ ผสมให้เข้ากัน จากนั้นเทลงในขวดก้นกลม และวางขวดก้นกลมลงในอ่างน้ำแข็ง ดังแสดงในรูป 3.2



รูปที่ 3.2 การเตรียมกราไฟต์ออกไซด์

3. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96% (Conc. H_2SO_4) 46 มิลลิลิตร ปั่นกวนให้เข้ากัน ค่อย ๆ เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) จากนั้นปั่นกวนต่ออีก 15 นาที
4. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ในอ่างน้ำร้อน เป็นเวลา 30 นาทีพร้อมปั่นกวน
5. ค่อย ๆ เติมน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร ภายใต้การหล่อเย็น จากนั้นปั่นกวนต่อที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 90 นาที
6. เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 6 มิลลิลิตร ปั่นกวนต่ออีก 5 นาที เติม กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (10% v/v HCl) 5 มิลลิลิตร
7. ล้างตะกอนโดยเทของผสมลงในบีกเกอร์ขนาด 2000 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนเกือบเต็มบีกเกอร์ รอให้ตกตะกอนจากนั้นเทน้ำออก ทำซ้ำ 2-3 ครั้ง

3.4.5.2 การเตรียมสารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์

1. นำกราไฟต์ออกไซด์ที่เตรียมได้ ไปทำการโซนิเคชัน (Sonication) โดยใช้การสั่น 25 วินาที หยุด 5 วินาที และแอมพลิจูดรอยละ 40 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.3
2. นำสารแขวนลอยมาปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 7000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์สีน้ำตาล ดังรูปที่ 3.4
3. หาความเข้มข้นสารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์ โดยปิเปตมา 1 mL จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศา จนแห้งสนิท นำมาชั่งและบันทึกความเข้มข้นที่ได้



รูปที่ 3.3 เครื่องโซนิเคชัน



รูปที่ 3.4 สารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์

3.4.6 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ บนกราฟีนออกไซด์

1. ซังคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล จำนวน 1 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออน (DI water) 50 มิลลิลิตร และปั่นกวนให้เข้ากัน

2. ตวงกราฟีนออกไซด์ (ความเข้มข้น 15.3 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร) ประมาณ 32.68 มิลลิลิตร เทลงในปิกเกอร์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์
3. ปั่นกวนให้เข้ากัน ใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง และนำตะกอนที่ได้กรองแบบสุญญากาศ
4. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. บดตะกอนให้ละเอียด

3.5 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

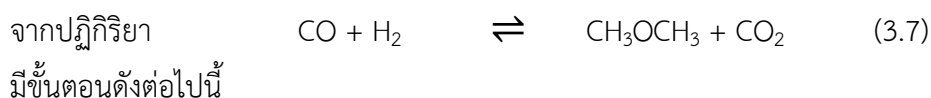
3.5.1 การอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาอัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด ดังรูปที่ 3.5 โดยใช้ความดันประมาณ 2000 psi ทิ้งไว้เป็นเวลาประมาณ 1-2 นาที
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดเม็ดแล้วมาบดด้วยโกร่งบดสาร
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาร้อนผ่านตะแกรงมาตรฐานขนาด 500 ไมโครเมตร



รูปที่ 3.5 ชุดเครื่องอัดเม็ด

3.5.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์



1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการอัดเม็ดแล้ว ประมาณ 0.50 กรัม ผสมกับ Quartz sand ประมาณ 0.50 กรัม จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพ็คลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

2. เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ตรวจวิเคราะห์สารผสมด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา

3. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อกำจัดแก๊สออกซิเจนและสารตกค้างอื่น ๆ

4. เพิ่มอุณหภูมิจนถึง 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราความร้อน (Heating rate) 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 24 นาที และให้อุณหภูมิกึ่งที่เป็นเวลา 30 นาที

5. เปลี่ยนจากแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจน โดยเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราความร้อน (Heating rate) 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 34 นาที และให้อุณหภูมิกึ่งที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

6. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ อัตราส่วน $H_2 : CO$ เท่ากับ 1:1 ด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเริ่มปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ควบคุมความดันด้วย Back Pressure Gage ให้มีความดันเท่ากับ 40 บาร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

7. เก็บตัวอย่างแก๊สผลิตภัณฑ์ไปตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ทุก ๆ 1 ชั่วโมง

8. ทำซ้ำข้อ 1-7 โดยเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐาน

เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อาศัยหลักการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบกับชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่าง ๆ กัน ผลการวิเคราะห์จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เพื่อระบุองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้ Cu K α ความยาวคลื่น 1.54 Å ความเข้มที่ 2 θ ในช่วง 10-80 องศา

การหาขนาดของผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลางของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM) จากสมการของ Scherrer (Scherrer's equation) (3.8)

$$\text{Crystalline size} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_B} \quad (3.8)$$

เมื่อ	K	คือ	ค่าคงที่ของเครื่องมือ
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของ Cu K α
	$\beta_{1/2}$	คือ	ค่าความสูงกึ่งกลางของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM)
	θ_B	คือ	Bragg angle

3.6.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาในระดับจุลภาคของสารตัวอย่าง (Scanning Electron Microscope, SEM) อาศัยการยิงลำอิเล็กตรอนลงไปยังพื้นที่ผิวสารตัวอย่าง จากนั้นเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่างทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพสามมิติ โดยใช้กำลังขยาย 2,500 5,000 และ 10,000 เท่า

3.6.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (EDS) เป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณของธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดแสงจะเข้าไปชนสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่ และเกิดการคายพลังงาน โดยสารแต่ละชนิดจะให้ค่าพลังงานเฉพาะตัว และคำนวณหาปริมาณธาตุองค์ประกอบทางทฤษฎีเปรียบเทียบกับปริมาณธาตุที่พบบนพื้นผิว โดยใช้สมการที่ 3.9 ในการคำนวณ [84]

$$\text{ร้อยละของธาตุองค์ประกอบ} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารประกอบ}} \times \text{ร้อยละของน้ำหนักสารประกอบ} \quad (3.9)$$

3.6.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน

การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธี Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis (BET) อาศัยเทคนิคการดูดซับ และการคายซับ ของแก๊สไนโตรเจน และนำค่าที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ผิว

3.6.5 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง

การวัดค่าการดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ โดยใช้วิธี UV-VIS Spectrometer วัด ตรวจสอบค่าการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ที่ความยาวคลื่นคงที่ (230 nm)

3.6.6 การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง

การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง เป็นการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพมีลักษณะใกล้เคียงกับเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR) แต่สามารถวัดโมเลกุลที่ไม่มีขั้วและไม่สามารถดูดกลืนแสงช่วงอินฟราเรดได้ โดยอาศัยการกระเจิงแสงของสาร ซึ่งสารแต่ละชนิด การกระเจิงแสงแตกต่างกัน

3.6.7 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อาศัยเทคนิคการดูดซับและการคายซับ ของแก๊สแอมโมเนีย เพื่อเปรียบเทียบความเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบการสังเคราะห์ ไตเมทิลอีเทอร์

3.6.8 การวิเคราะห์แยกสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์แยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสมโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) โดยใช้เครื่องตรวจวัด (Detector) 2 ชนิดด้วยกัน คือ

3.6.8.1 Thermal Conductivity Detector (TCD)

การวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แก๊สอาร์กอน (Ar) และแก๊สไฮโดรเจน (H₂) โดยมีแก๊สนำพา (Carrier gas) คือ แก๊สฮีเลียม (He) ใช้คอลัมน์ CP-Molsieve 5 Å ความยาวคอลัมน์ 25 เมตร ความกว้างคอลัมน์ 0.53 มิลลิเมตร ใช้อุณหภูมิในการตรวจวัดสารผสม 120 องศาเซลเซียส เพื่อนำพื้นที่ใต้กราฟโดยใช้อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และอาร์กอนมาคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถคำนวณได้ดังสมการ 3.9

$$\%CO \text{ conversion} = \frac{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in} - \left(\frac{CO}{Ar}\right)_{out}}{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in}} \times 100 \quad (3.9)$$

เมื่อ	$\left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{in}}$	คือ	อัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น
	$\left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{out}}$	คือ	อัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

3.6.8.2 Flame Ionization Detector (FID)

การวิเคราะห์แก๊สที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยา คือ ไดเมทิลอีเทอร์ (CH_3OCH_3), เมทานอล (CH_3OH) และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ (Hydrocarbons) โดยมีแก๊สนำพา (Carrier gas) คือ แก๊สฮีเลียม (He) ใช้คอลัมน์ HP-PLOT/Q ความยาวคอลัมน์ 30 เมตร ความกว้างคอลัมน์ 0.53 มิลลิเมตร ใช้อุณหภูมิในการตรวจวัดสารผสม 250 องศาเซลเซียส เพื่อนำพื้นที่ใต้กราฟมาคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ สามารถคำนวณได้ดังสมการ 3.10

$$\% \text{DME selectivity} = \frac{2\text{DME}}{\text{MeOH} + 2\text{DME} + \text{CO}_2 + \text{Hydrocarbons}} \times 100 \quad (3.10)$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

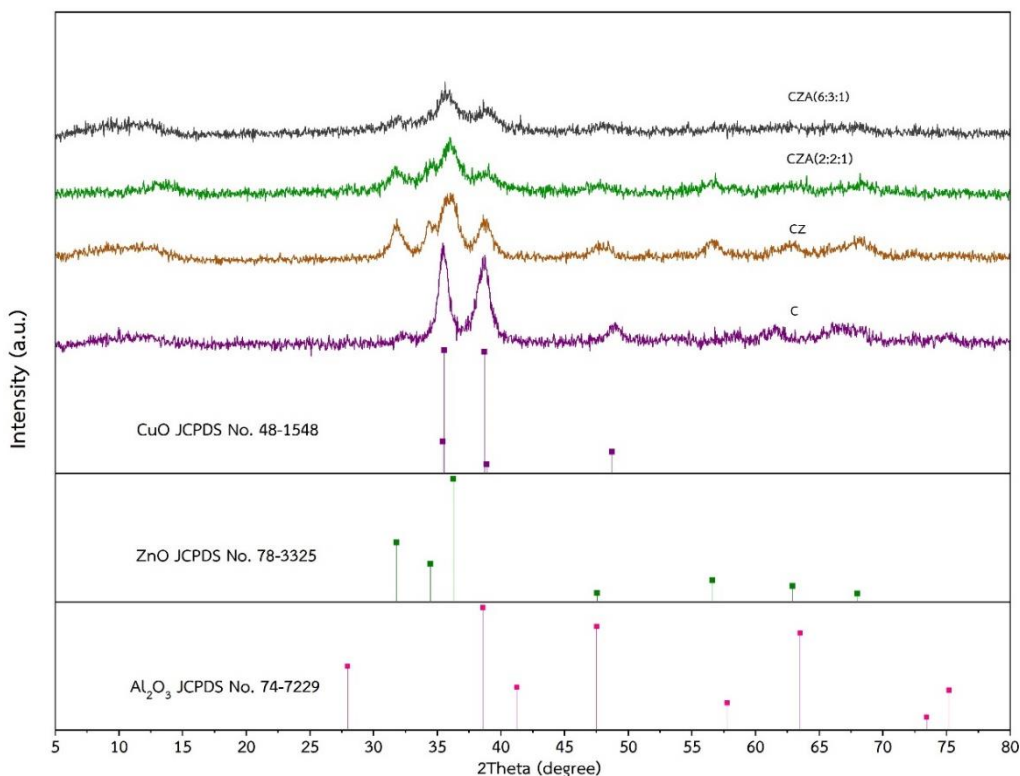
งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ต่อขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ โดยได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เตรียมอัตราส่วนของโลหะออกไซด์แตกต่างกัน และนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่แตกต่างกัน ได้แก่ แกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3), ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และ กราฟีนออกไซด์ (GO) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เมื่อนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) หาพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) การวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer) เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) ทดสอบความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) และทดสอบผลจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ สามารถวิเคราะห์ผลดังนี้

4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

4.1.1.1 ความเป็นผลึกและการคำนวณหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน

การทดสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า มีพีคที่สอดคล้องกับรูปแบบผลึกของสารตัวอย่างดังนี้ พีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS No. 48-1548) ที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 35.42° , 35.54° และ 38.71° ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS No.78-3325) ที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 31.78° , 34.45° และ 36.27° อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3 , JCPDS No.74-7229) ที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 38.59° , 47.50° และ 63.48°



รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

เมื่อนำมาคำนวณหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ตามสมการของ Scherrer (Scherrer's equation) โดยคำนวณจากองศาเลี้ยวเบน (2Theta) ของคอปเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่า ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกใหญ่ที่สุด และเมื่อทำการเจือซิงค์และอะลูมิเนียมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนที่ต่างกันส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กลง

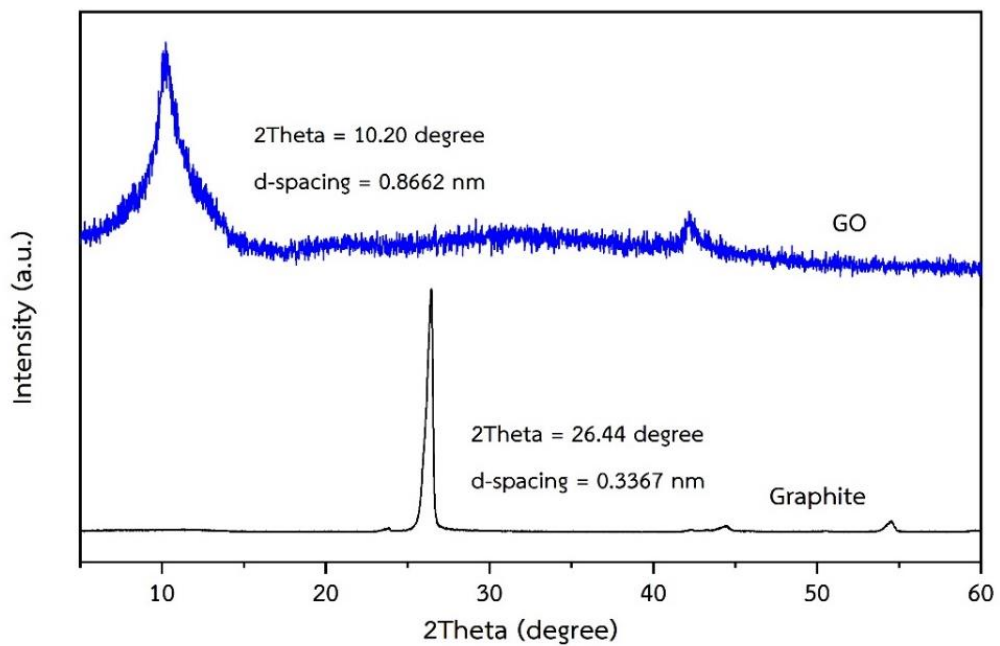
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

Catalysts	CuO particle size (nm)
C	8.97
CZ	7.80
CZA(2:2:1)	6.30
CZA(6:3:1)	7.00

4.1.1.2 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากราฟีนออกไซด์

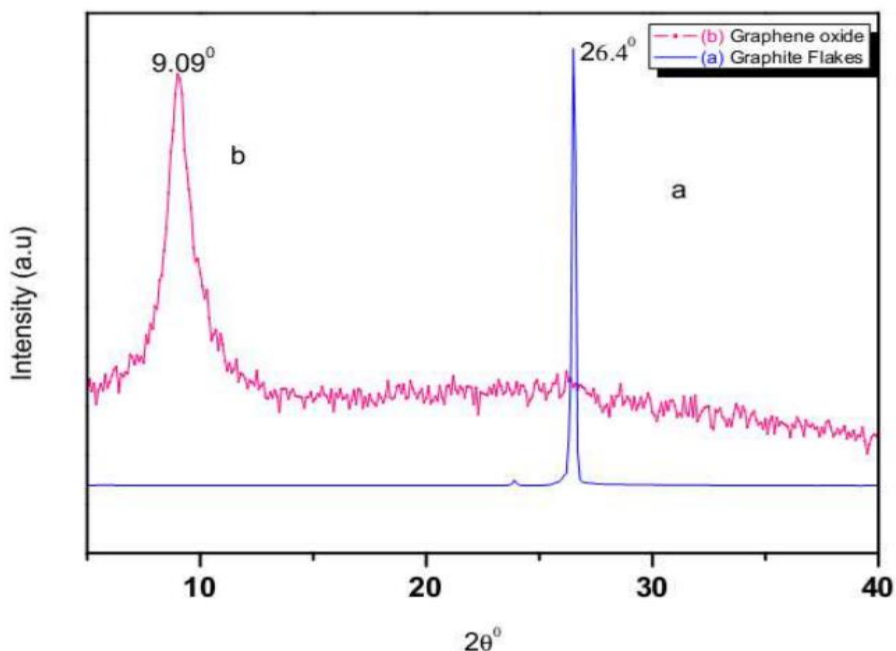
ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เพื่อยืนยันโครงสร้างของกราฟไฟต์ก่อนผ่านกระบวนการปรับปรุงวิธีของฮัมเมอร์และกราฟีนออกไซด์ ดังรูปที่ 4.2 พบว่ากราฟไฟต์ที่นำมาใช้เป็น

สารตั้งต้นในการเตรียมกราฟีนออกไซด์มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบและมีความเป็นผลึกสูง เนื่องจากได้พิกที่มีความเข้ม (Intensity) สูงที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 26.44° และมีระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) เท่ากับ 0.3367 นาโนเมตร ที่ระนาบ (002) จากนั้นเมื่อผ่านกระบวนการปรับปรุงวิธีของฮัมเมอร์ โดยทำการดัดแปลงให้กราฟไฟต์มีหมู่ฟังก์ชันมาเกาะติด เช่น หมู่คาร์บอนิล หมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น และนำมาโซนิคเคชันเพื่อให้ได้กราฟีนออกไซด์ จะพบพิกที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 10.20° และมีระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) เท่ากับ 0.8662 นาโนเมตร ที่ระนาบ (001) โดยกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะมีความเป็นระเบียบและผลึกลดลงจึงทำให้พิกที่พบมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง เนื่องจากกราฟีนออกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันเข้าไปแทรกระหว่างชั้นของกราฟไฟต์ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นของกราฟไฟต์มีความห่างกันมากขึ้น แรงแวนเดอร์วาลส์ที่ยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นของกราฟไฟต์มีแรงลดลง



รูปที่ 4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของกราฟไฟต์และแผ่นกราฟีนออกไซด์

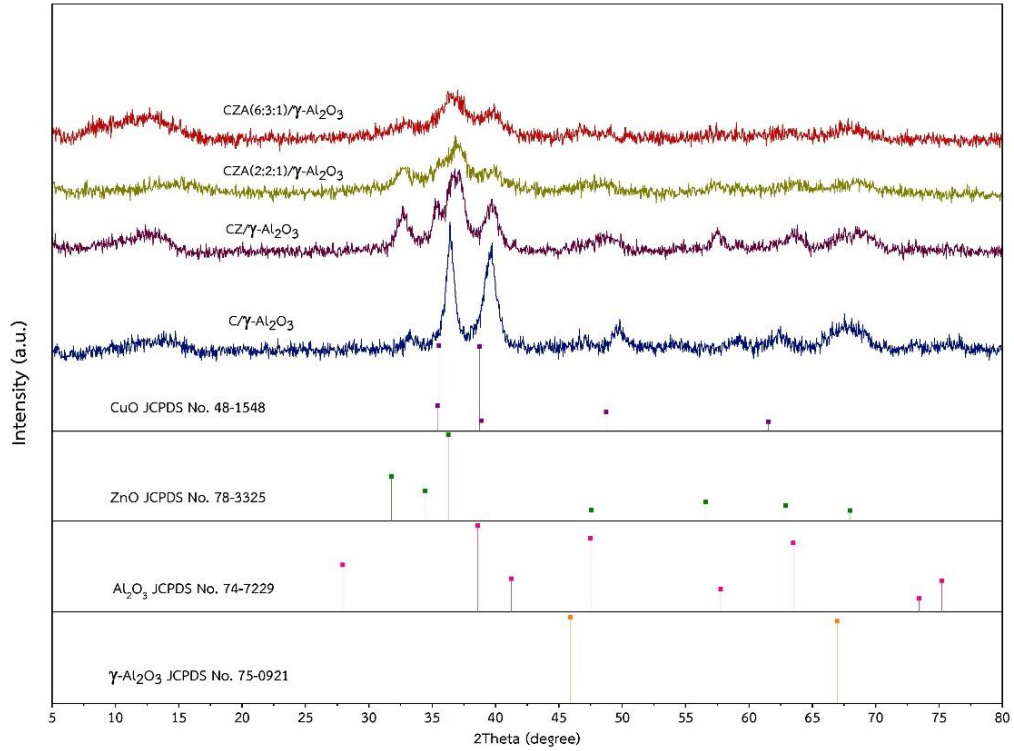
ผลของ XRD ที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Satish Bykkam และคณะ [84] ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบองศาเลี้ยวเบนของกราฟไฟต์ที่ 26.4° โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) เท่ากับ 0.3340 นาโนเมตร ที่ระนาบ (002) ในทางกลับกันกราฟีนออกไซด์จะพบองศาเลี้ยวเบนที่ 9.09° มีระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) อยู่ที่ 0.9610 นาโนเมตร ที่ระนาบ (001)



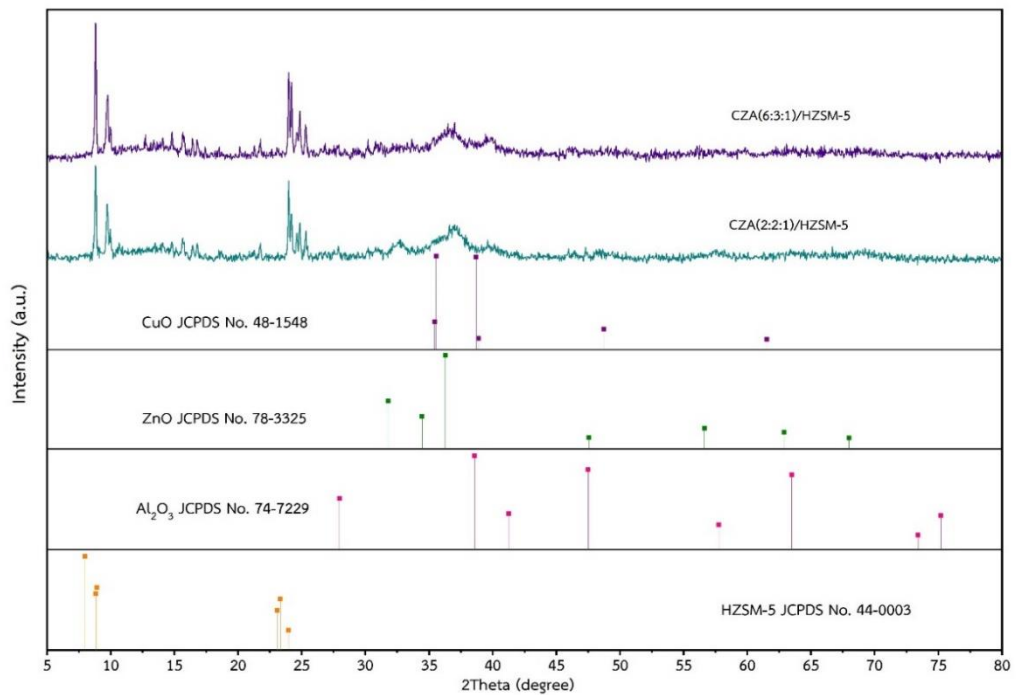
รูปที่ 4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (a) แผ่นกราฟีนออกไซด์และ (b) กราไฟต์ จากงานวิจัยของ Satish Bykkam และคณะ [85]

4.1.1.3 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรด

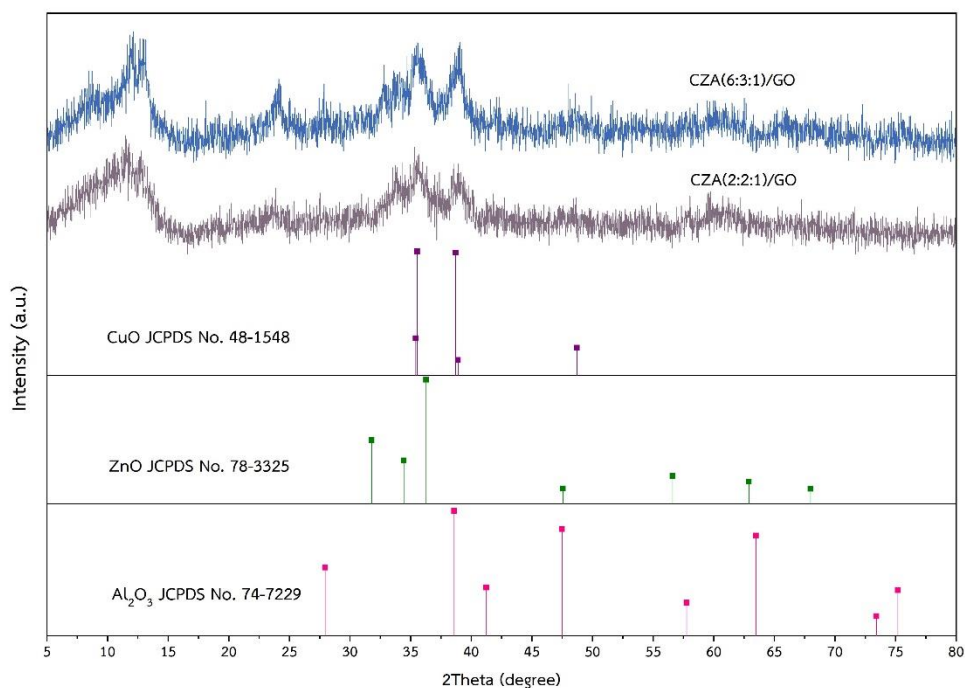
การทดสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่อัตราส่วนแตกต่างกันนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และกราฟีนออกไซด์ (GO) พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นดังรูปที่ 4.4-4.6 แสดงให้เห็นว่า มีพีคที่สอดคล้องกับรูปแบบผลึกของสารตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS No. 75-0921) ที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 45.91° และ 66.95° ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5, JCPDS No. 44-0003) ที่องศาเลี้ยวเบน (2Theta) เท่ากับ 7.972° , 8.818° , 8.917° , 23.08° , 23.32° และ 23.95° และพบพีคของตัวเร่งปฏิกิริยากรดกราฟีนออกไซด์ (GO) ตรงกับองศาเลี้ยวเบน (2Theta) ของรังสีเอ็กซ์ในรูปที่ 4.2 คือที่องศาเลี้ยวเบนประมาณ 10.20°



รูปที่ 4.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃)



รูปที่ 4.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5)



รูปที่ 4.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดกราไฟนออกไซด์ (GO)

จากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม พบว่า เมื่อทำการเติมโลหะตัวอื่น ๆ ลงไป คือ ซิงค์และอะลูมิเนียม จะส่งผลให้ความเข้มฟลัก (Intensity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังเกิดการเลื่อนของฟลักไปทางองศาเลี้ยวเบนที่สูงขึ้นในทุก ๆ ตัวอย่าง เนื่องจากเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ชอบของระนาบผลึก (Preferential orientation) มีสาเหตุจากข้อผิดพลาดในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์

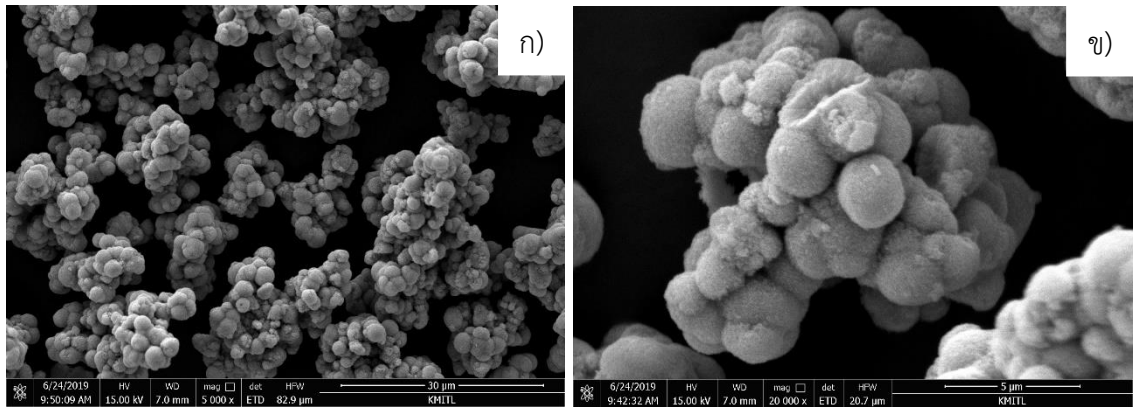
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) สามารถอธิบายลักษณะพื้นผิวและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรด

4.1.2.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

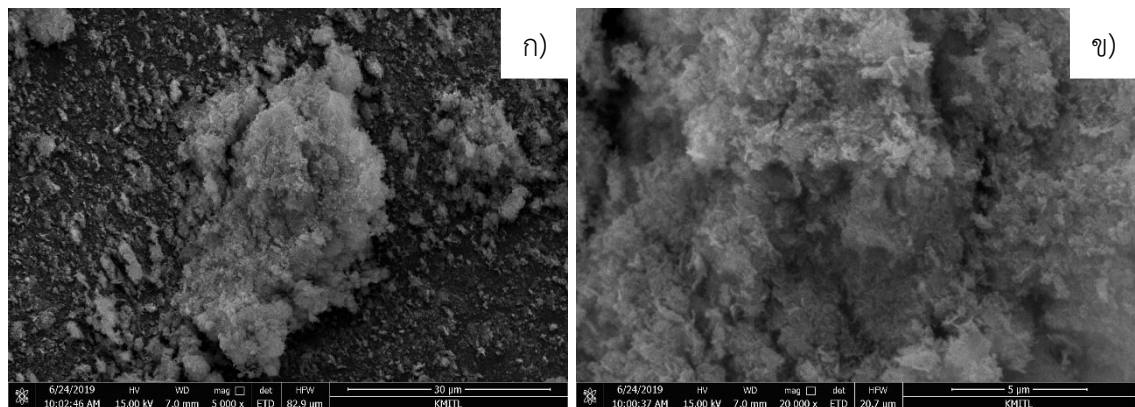
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ เมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบโลหะแตกต่างกันจะมีลักษณะ

แตกต่างกันไปดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เป็นผลึกที่มีลักษณะทรงกลม ขนาดแตกต่างกัน รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน และมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 4.7



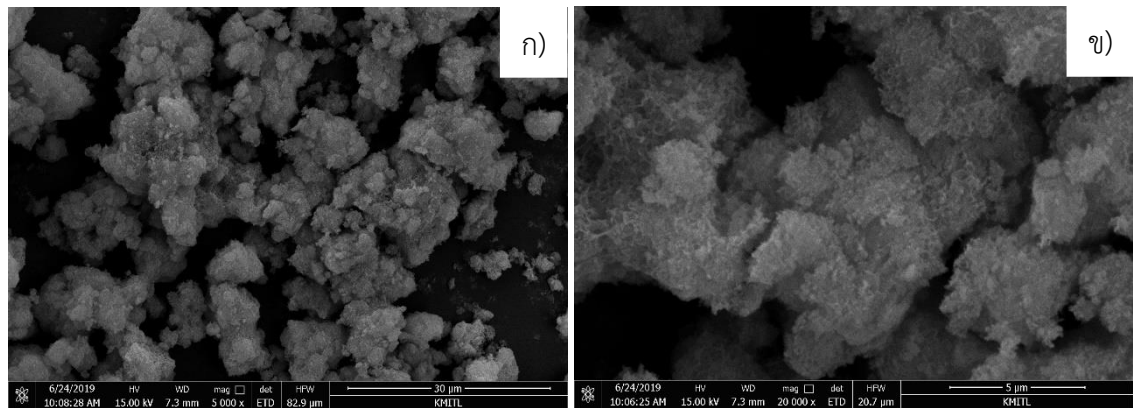
รูปที่ 4.7 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ (C) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 20000 เท่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเป็นผลึกที่มีรูปร่างไม่ชัดเจน รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน อีกทั้งยังมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนวิวัฒนาการเป็นโลหะผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.8

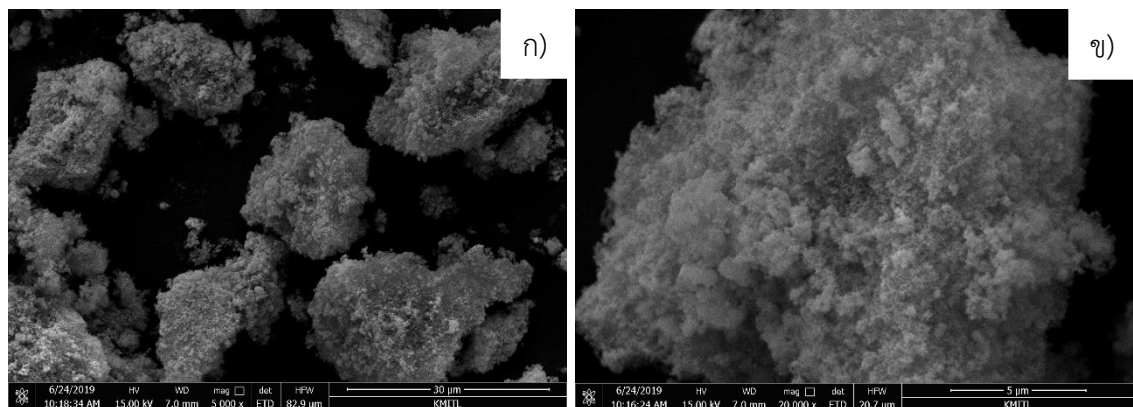


รูปที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CZ) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 20000 เท่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล (CZA(2:2:1) และ CZA(6:3:1)) ที่เตรียมได้มีตะกอนสีน้ำตาลและดำตามลำดับ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีลักษณะเป็นผลึกที่มีรูปร่างไม่ชัดเจน รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนวิวัฒนาการเป็นโลหะผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.9 และ รูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล (CZA(2:2:1)) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 20000 เท่า

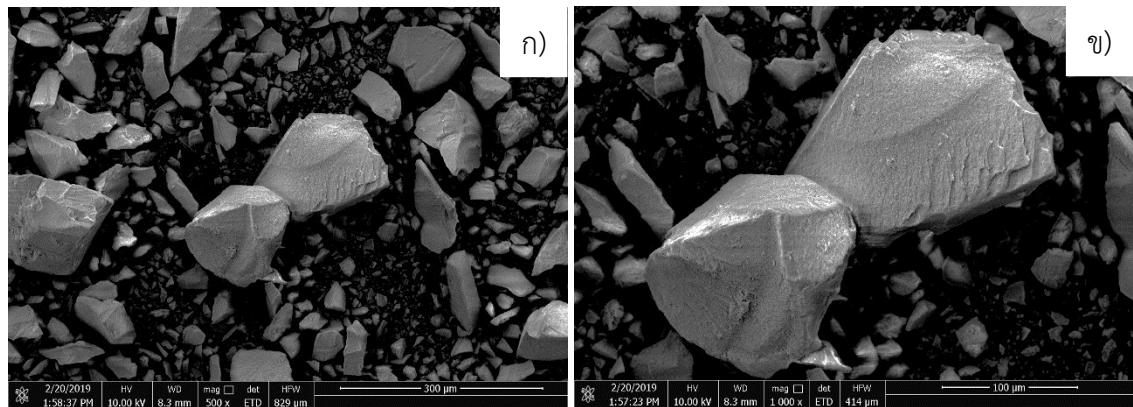


รูปที่ 4.10 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล (CZA(6:3:1)) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 20000 เท่า

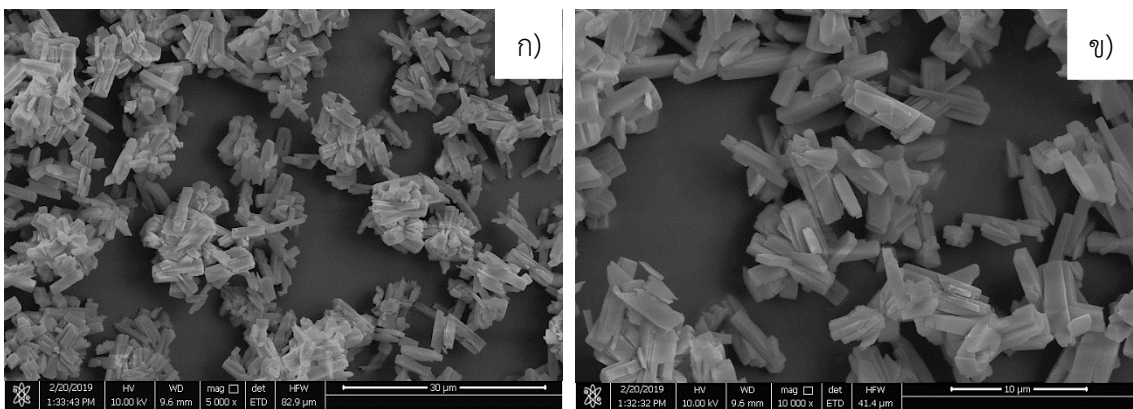
4.1.2.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ได้แก่ แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และ กราฟีนออกไซด์ (GO) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดแต่ละชนิดมีลักษณะรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกันออกไป โดยแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) มีรูปร่างที่ไม่แน่นอนและมีขนาดผลึกที่ใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) มีรูปร่างที่แน่นอนคือมีลักษณะเป็นแท่งรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ขนาดผลึกเล็กกว่าแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และ กราฟีนออกไซด์ (GO) มีลักษณะเป็นแผ่น กระจายตัว แต่ละแผ่นแยกจากกันอย่างชัดเจน มีรอยยับและพื้นผิวขรุขระ เนื่องจากกราฟีนออกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ อยู่ในโครงสร้าง โดยเมื่อเวลาผ่านไป

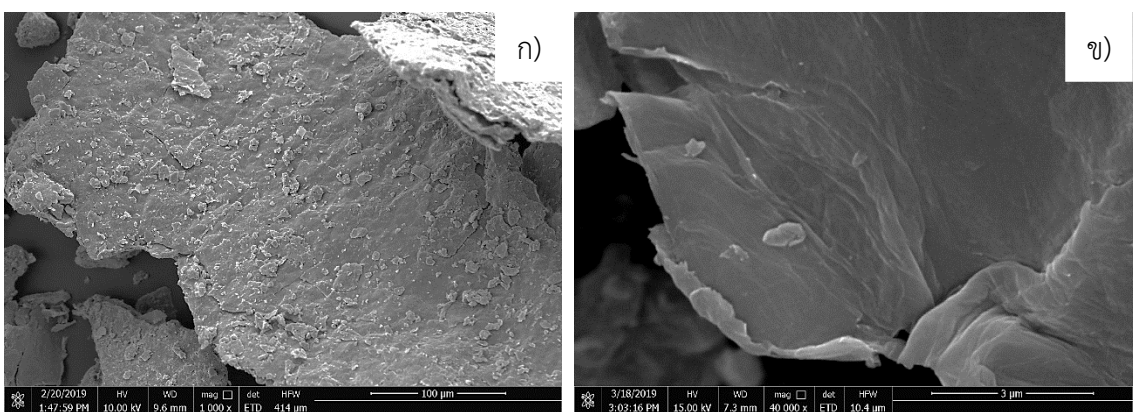
กราฟีนออกไซด์สามารถกลับมารวมตัวกันได้ เนื่องจากเกิดพันธะระหว่างระนาบของแผ่นกราฟีนออกไซด์ [40,86] ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.11 ลักษณะสัณฐานวิทยาของแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3) ที่กำลังขยาย ก) 500 เท่า และ ข) 1000 เท่า



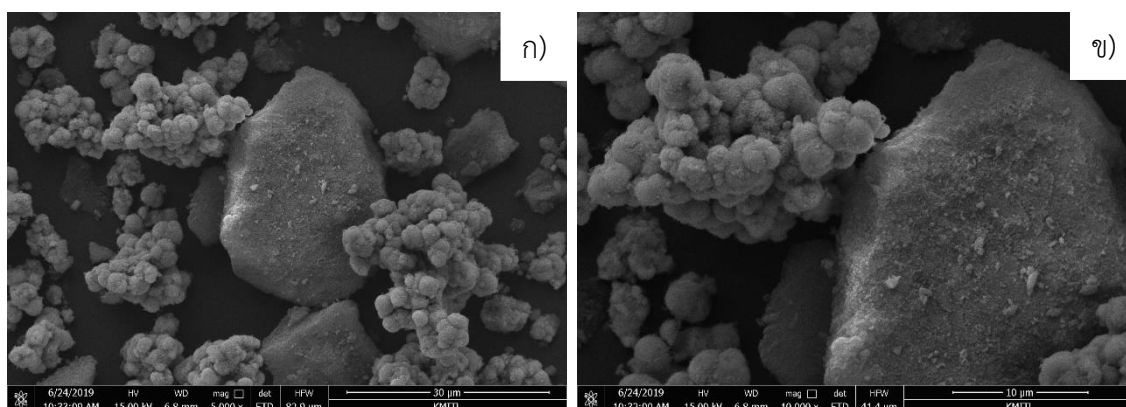
รูปที่ 4.12 ลักษณะสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า และ ข) 10000 เท่า



รูปที่ 4.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของกราฟีนออกไซด์ (GO) ที่กำลังขยาย ก) 1000 เท่า และ ข) 40000 เท่า

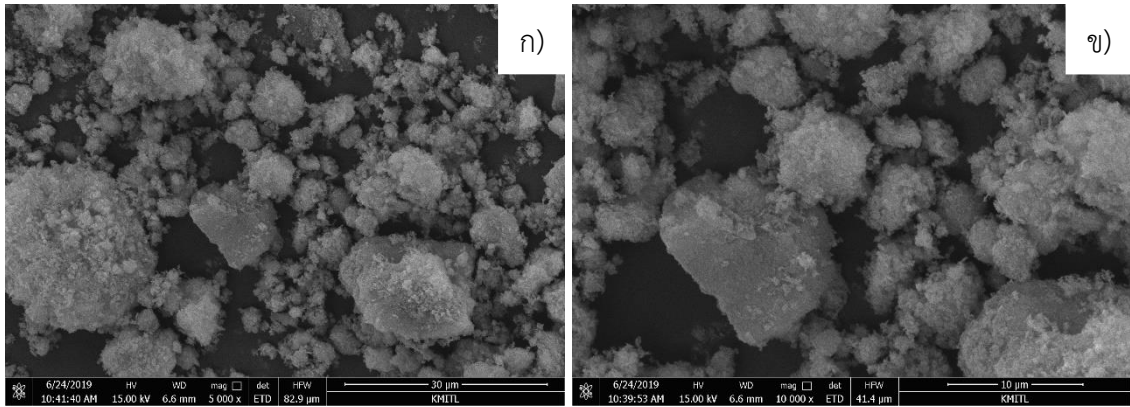
4.1.2.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่อัตราส่วนแตกต่างกันและตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดและนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะแยกวิธภาคกันอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ก) และ 4.14 ข) เป็นการผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และแกมมาอะลูมินาพบว่า สามารถสังเกตตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม และแกมมาอะลูมินาที่มีลักษณะทรงเหลี่ยมมีรูปร่างไม่แน่นอน แยกจากกันได้อย่างชัดเจน

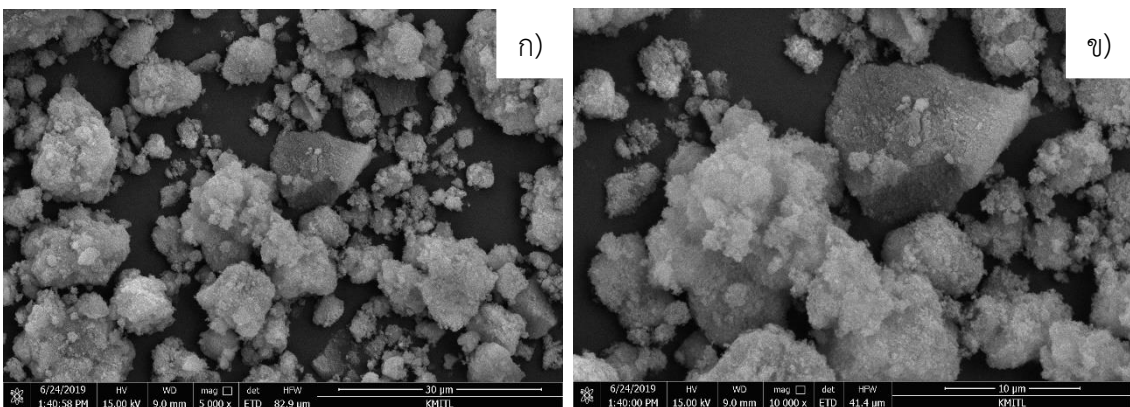


รูปที่ 4.14 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา ($C/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า

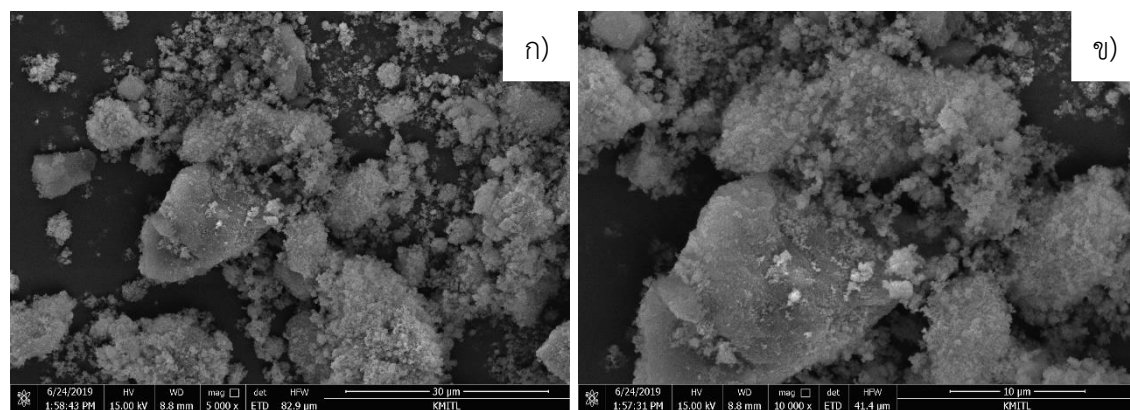
นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน และแกมมาอะลูมินาที่มีลักษณะทรงเหลี่ยมมีรูปร่างไม่แน่นอน แยกจากกันได้อย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.15-4.17



รูปที่ 4.15 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์บนแกมมาอะลูมินา (CZ/ γ - Al_2O_3) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า

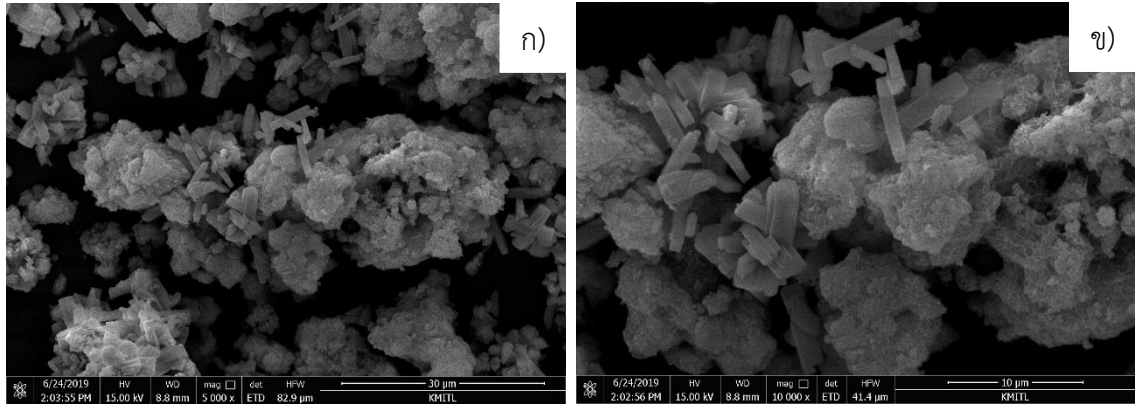


รูปที่ 4.16 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนแกมมาอะลูมินา (CZA(2:2:1)/ γ - Al_2O_3) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า

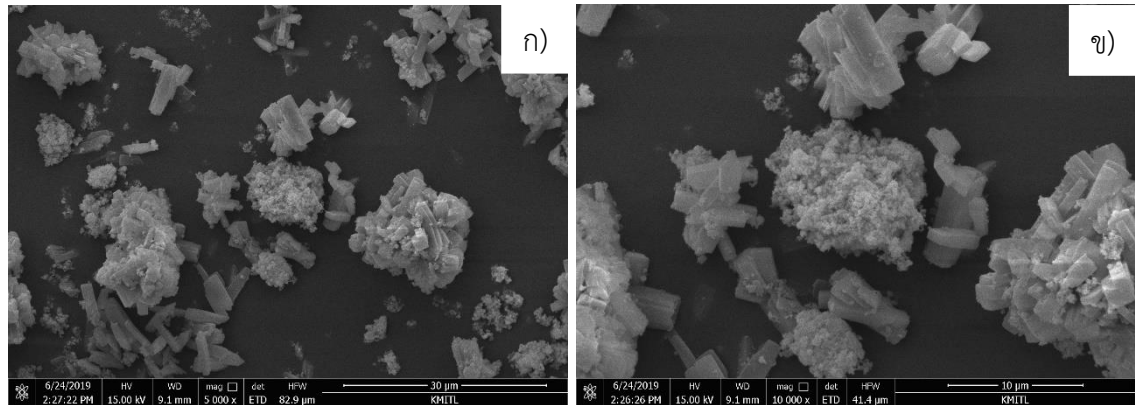


รูปที่ 4.17 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนแกมมาอะลูมินา (CZA(6:3:1)/ γ - Al_2O_3) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมลผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดเอซซีเอสเอ็มไพร์ เกิดการแยกวัฏภาคกันอย่างชัดเจน ทำให้สามารถทราบได้ว่ามีการผสมทางกายภาพระหว่างวัฏภาคของโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา กรดอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.18-4.19

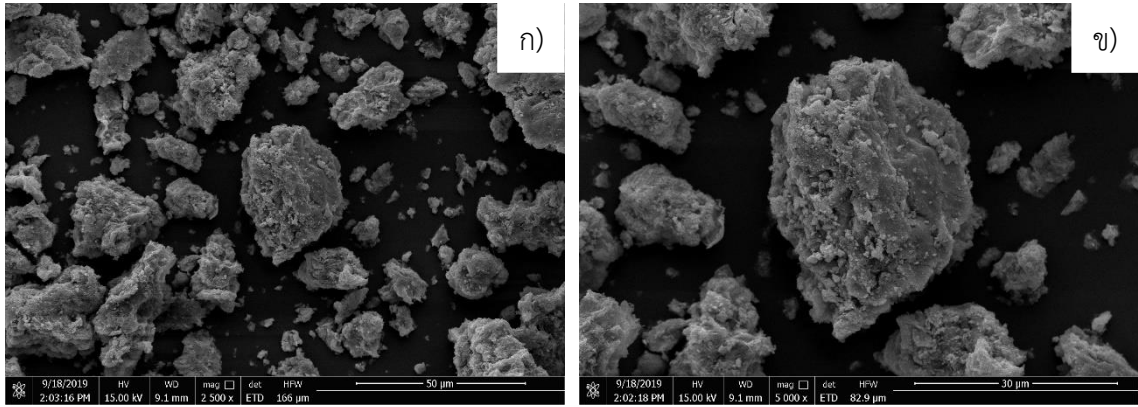


รูปที่ 4.18 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนเอซซีเอสเอ็มไพร์ (CZA(2:2:1)/HZSM-5) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า

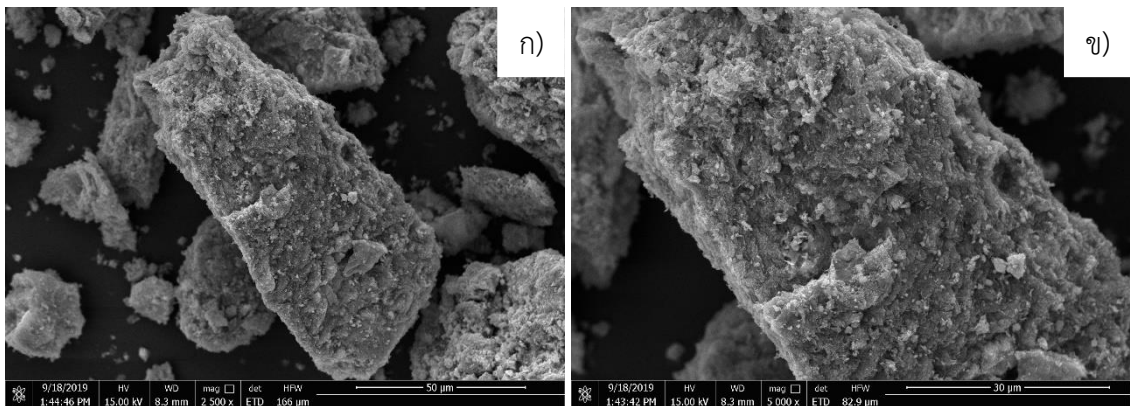


รูปที่ 4.19 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนเอซซีเอสเอ็มไพร์ (CZA(6:3:1)/HZSM-5) ที่กำลังขยาย ก) 5000 เท่า ข) 10000 เท่า

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมลผสมกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก (CZA(2:2:1)/GO และ CZA(6:3:1)/GO) มาตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา พบว่าแผ่นกราฟีนรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่ทั่วไป มีโลหะออกไซด์จะกระจายตัวอยู่บนแผ่นกราฟีนออกไซด์ และมีรูปร่างไม่ชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.20-4.21



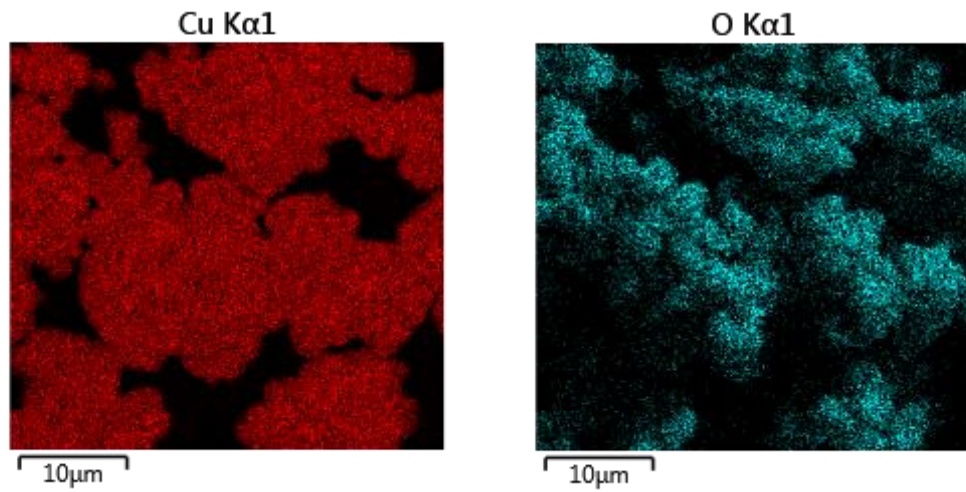
รูปที่ 4.20 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล บนกราฟีนออกไซด์ (CZA(2:2:1)/GO) ที่กำลังขยาย ก) 2500 เท่า ข) 5000 เท่า



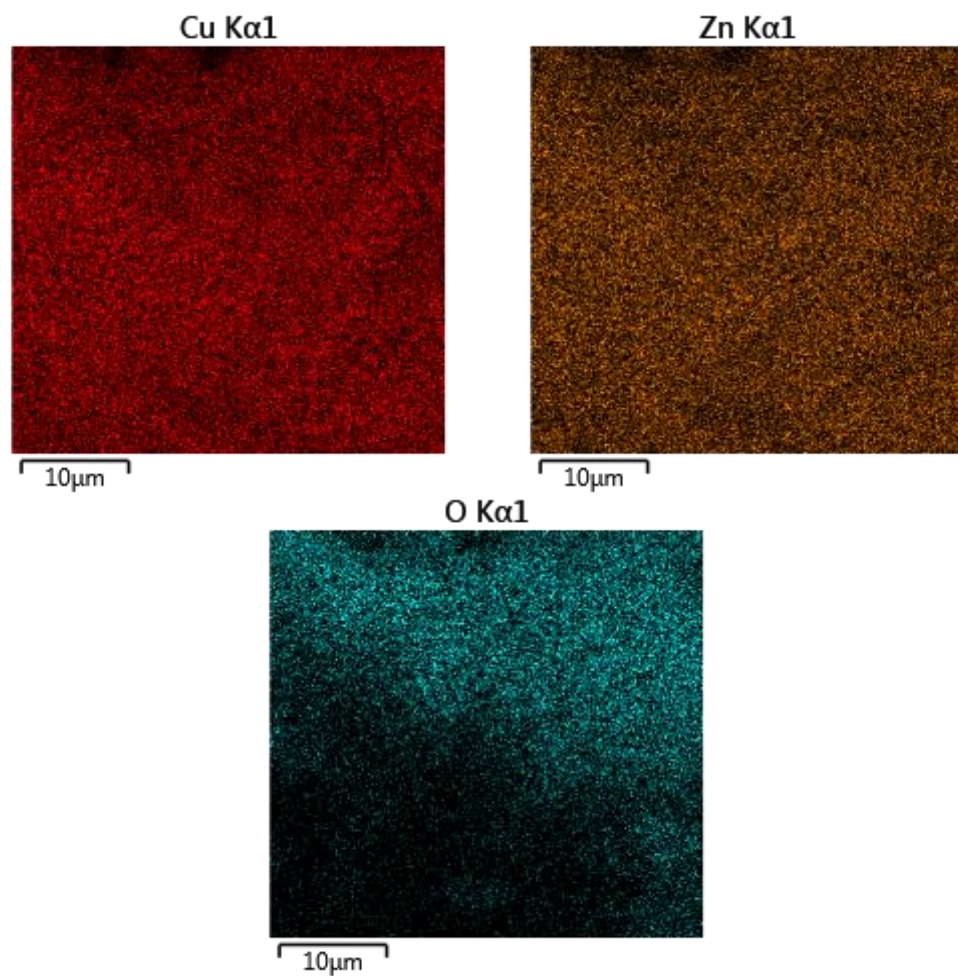
รูปที่ 4.21 ลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล บนกราฟีนออกไซด์ (CZA(6:3:1)/GO) ที่กำลังขยาย ก) 2500 เท่า ข) 5000 เท่า

4.1.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)

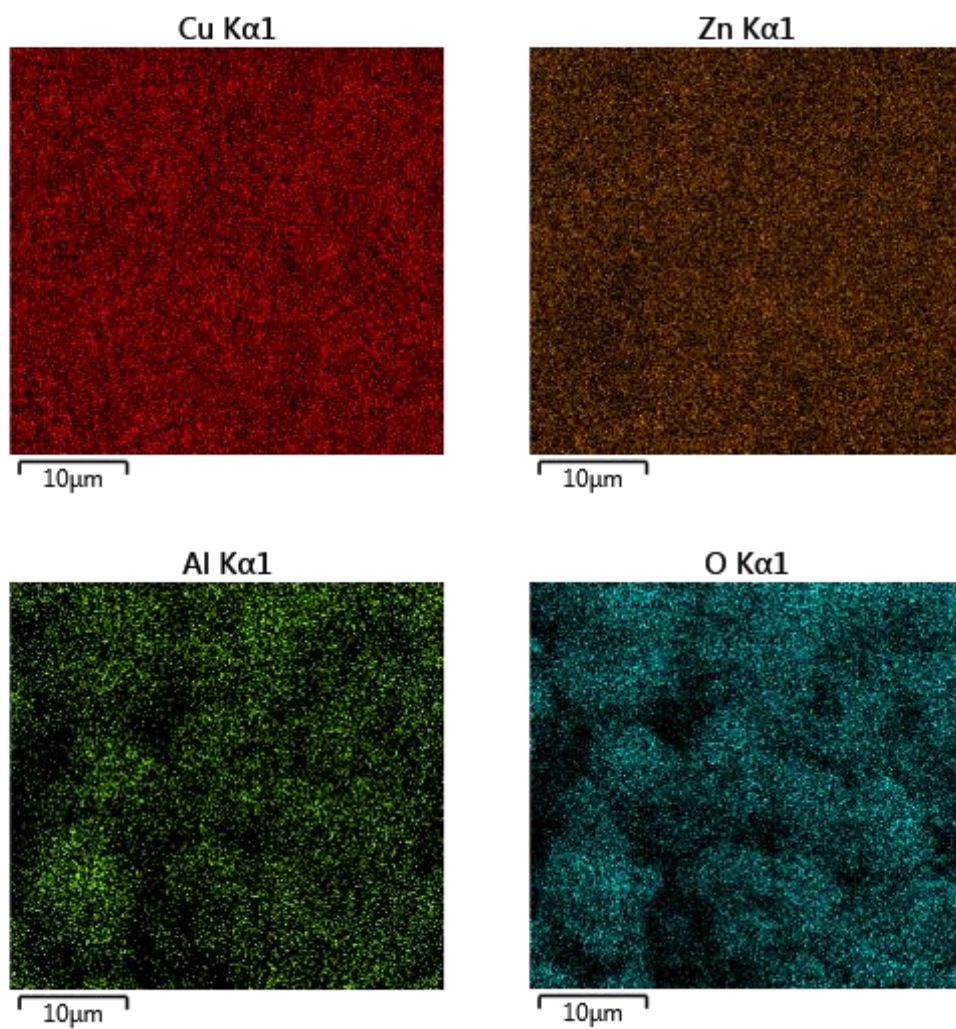
การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เป็นการยืนยันอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากทางทฤษฎี ดังแสดงในรูปที่ 4.22-4.25 เมื่อนำค่าที่ได้จากเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) มาเปรียบเทียบกับ การคำนวณอัตราส่วนของโลหะออกไซด์ทางทฤษฎี พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีอัตราส่วนของโลหะออกไซด์ใกล้เคียงกับทฤษฎี แสดงในตารางที่ 4.2



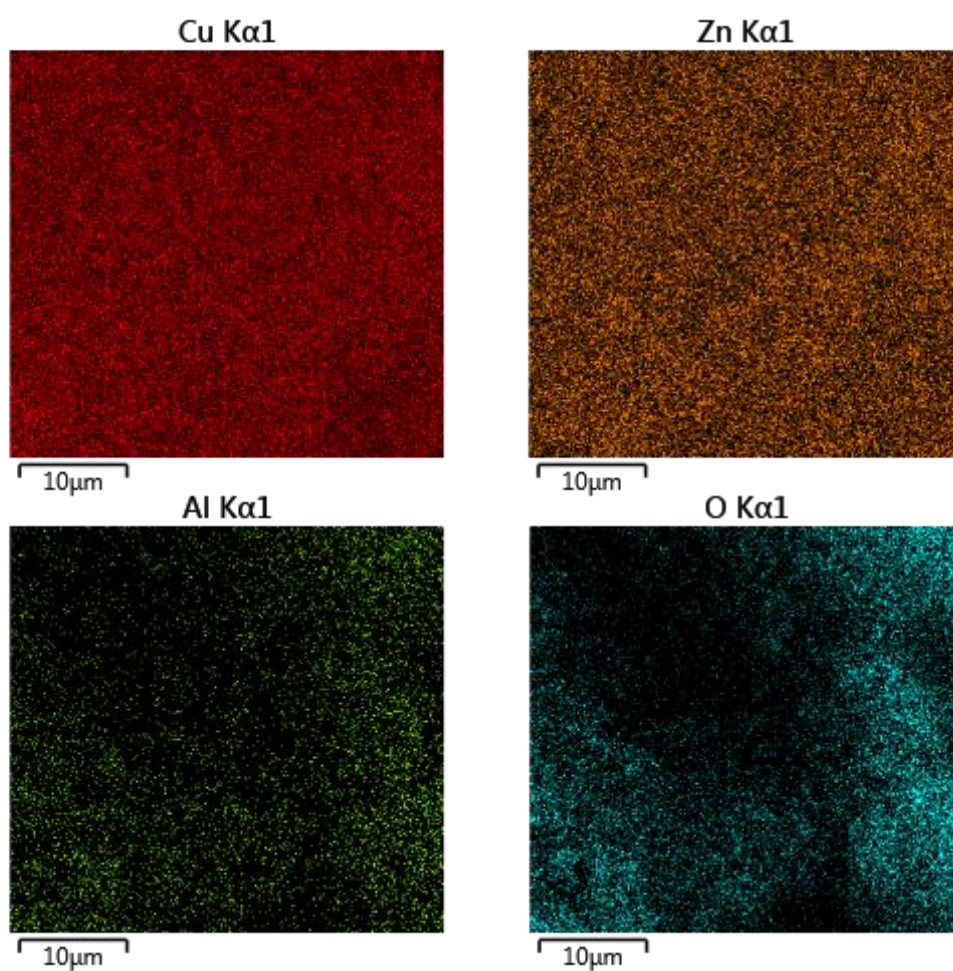
รูปที่ 4.22 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์



รูปที่ 4.23 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.24 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล



รูปที่ 4.25 แผนภาพวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงซ้อนออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล

ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนของโลหะออกไซด์ที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) และการคำนวณทางทฤษฎี [84]

Catalysts	เทคนิค EDS (wt%)			การคำนวณทฤษฎี (wt%)		
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
C	83.15	-	-	79.89	-	-
CZ	41.01	39.51	-	39.94	40.17	-
CZA (2:2:1)	36.21	37.25	3.77	31.95	32.14	5.29
CZA (6:3:1)	58.23	28.26	1.84	47.93	24.10	2.65

4.1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET)

การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมแกมมาอะลูมินา ซึ่งโลหะออกไซด์มีอัตราส่วนที่ต่างกัน จะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน โดย C/ γ -Al₂O₃ มีพื้นที่ผิวน้อยสุด คือ 137.6 m²/g เมื่อมีการเติมเชิงค้ำลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น CZ/ γ -Al₂O₃ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 183.9 m²/g และเมื่อเจืออะลูมิเนียมลงไป จะทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้น โดย CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃ มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด คือ 209.8 m²/g ซึ่งสูงกว่าพื้นที่ผิวของ CZA(6:3:1)/ γ -Al₂O₃ คือ 195.2 m²/g

นอกจากนี้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ผสม HZSM-5 และ GO ได้แก่ CZA(2:2:1)/HZSM-5 และ CZA(2:2:1)/GO คือ 297.8 m²/g และ 195.2 m²/g มีพื้นที่ผิวสูงกว่า CZA(6:3:1)/HZSM-5 และ CZA(6:3:1)/GO คือ 221.4 m²/g และ 207.6 m²/g ตามลำดับ

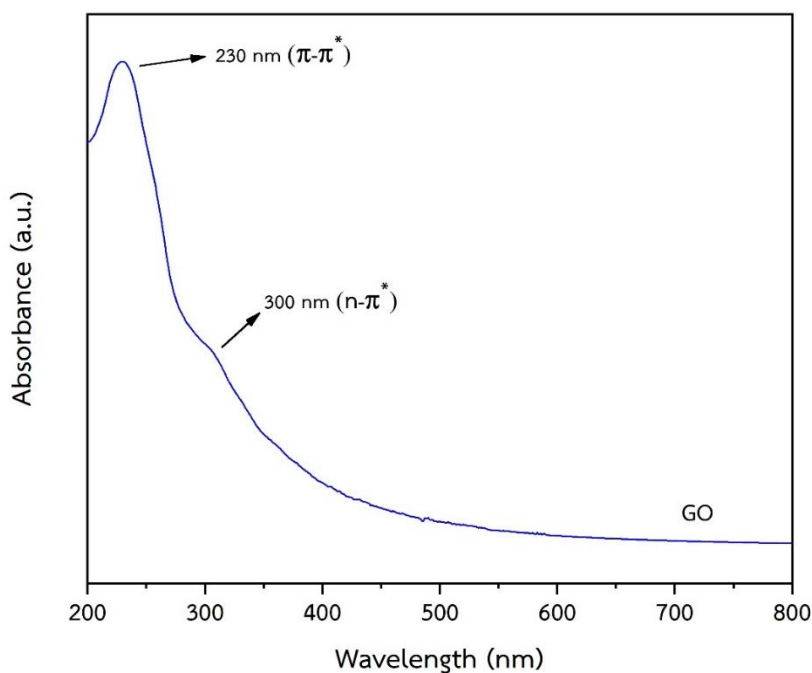
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)	Pore Diameter (nm)
γ -Al ₂ O ₃	355.0	1.01	17.68
HZSM-5	376.0	0.2264	24.09
GO	120.6	0.1318	10.04
C/ γ -Al ₂ O ₃	137.6	0.3654	17.42
CZ/ γ -Al ₂ O ₃	183.9	0.6314	22.52
CZA(2:2:1)/ γ -Al ₂ O ₃	209.8	0.9077	27.97
CZA(6:3:1)/ γ -Al ₂ O ₃	195.2	0.6595	22.02
CZA(2:2:1)/HZSM-5	297.8	0.5924	12.47
CZA(6:3:1)/HZSM-5	273.0	0.2991	67.29
CZA(2:2:1)/GO	221.4	0.3200	10.28
CZA(6:3:1)/GO	207.6	0.3939	12.41

4.1.5 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometry)

การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงเป็นเทคนิคการพิสูจน์เอกลักษณ์ที่สะดวกและรวดเร็ว โดยกราฟีนออกไซด์จะมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 2 ช่วง ดังแสดงในรูปที่ 4.26

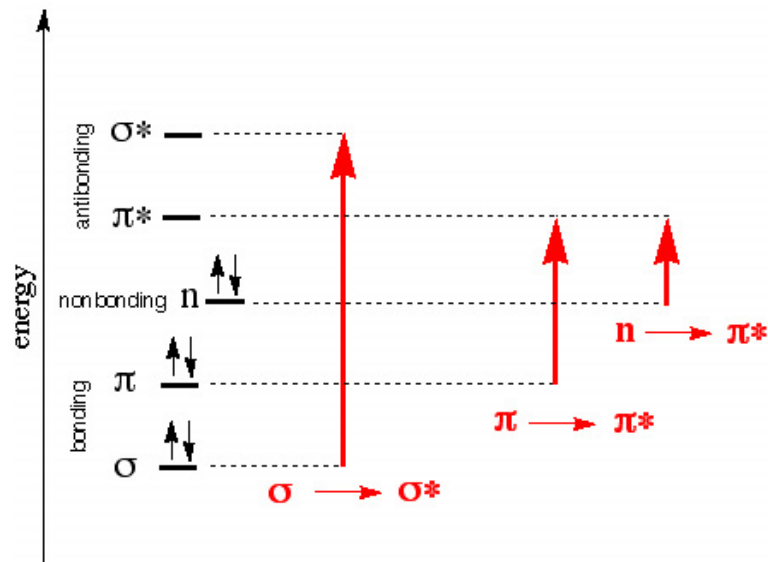
การดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ 2 ช่วง จะประกอบด้วย ช่วงแรกจะเห็นการดูดกลืนแสงอย่างชัดเจนที่ความยาวคลื่นประมาณ 235 นาโนเมตร เป็นการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากชั้น π ไปยัง π^* แสดงถึง ไฮบริดเซชันแบบ sp^2 หรือพันธะ $C=C$ ($C=C$ conjugated) ที่อยู่โครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ และยังพบไหล่ฟิคกว้างที่บริเวณความยาวคลื่นประมาณ 290-320 นาโนเมตร เป็นการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากชั้น n ไปยัง π^* แสดงถึงการมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ภายในโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ (GO) เช่น หมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล ($-C=O$ bonds) คาร์บอกซิล ($-COOH$ bonds) อีพอกไซด์ (Epoxide; $C-O-C$ bonds) และ เปอร์ออกไซด์ (Peroxide; $R-O-O-R$) โดยอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวสามารถเคลื่อนที่ไปยังพันธะคู่ที่อยู่ข้างเคียงได้ [86-87]



รูปที่ 4.26 ค่าการดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ (GO)

การเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานจาก n ไปยัง π^* ใช้พลังงานน้อยกว่าชั้น π ไปยัง π^* เนื่องจากระยะห่างระหว่างชั้น n และชั้น π^* น้อยกว่า π ไปยัง π^* ดังแสดงในรูปที่ 4.27 โดย n เป็นชั้นที่บรรจุอิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ (non-bonding) เมื่อถูกกระตุ้นไปยังชั้น π^* อิเล็กตรอนที่บรรจุในชั้น n จะกระโดดขึ้นไปยัง π^* เมื่อนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงสามารถนำความยาวคลื่น (λ) ที่วัดได้มาคำนวณหาพลังงาน (E) โดยใช้สมการของพลังค์ (Planck's equation) สมการที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าความยาวคลื่นแปรผกผันกับพลังงาน เมื่อความยาวคลื่นมากขึ้นจะส่งผลให้พลังงานน้อยนั่นเอง

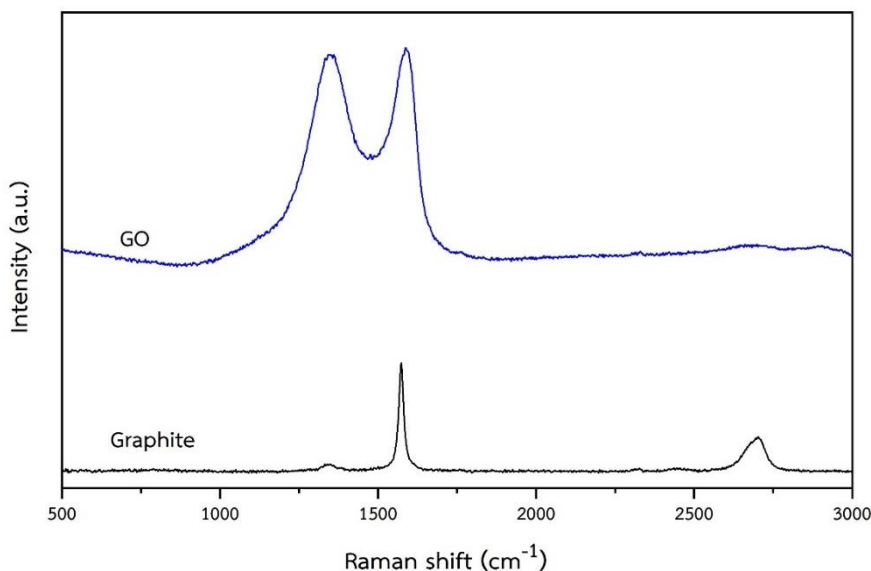
$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$



รูปที่ 4.27 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจากชั้น σ ไปยัง σ^* , n ไปยัง π^* และ π ไปยัง π^* [87]

4.1.6 การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง (Raman Spectrometry)

การวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้างเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟไฟต์และกราฟีนออกไซด์โดยใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) ดังแสดงในรูปที่ 4.28 แสดงการสั่นของ กราไฟต์และแผ่นกราฟีนออกไซด์ด้วยเลขคลื่นรามาน (Raman shift, cm^{-1}) โดยพบช่วงการสั่นของกราฟไฟต์ที่บริเวณเลขคลื่น 2 ตำแหน่ง คือ บริเวณเลขคลื่นรามาน $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง G band (E_{2g}) หมายถึงความเป็นระเบียบของกราฟไฟต์ และ บริเวณเลขคลื่นรามาน $2700\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง D^* ซึ่งเป็นย่านความถี่ที่มากกว่า G band (Graphitic carbon band) โดยสอดคล้องกับการพับงอของกราฟไฟต์ในดำนยาว (longitudinal) [88-89] และการสั่นของแผ่นกราฟีนออกไซด์ที่บริเวณเลขคลื่น 2 ตำแหน่ง คือ $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง D band (Defected graphitic carbon band) และ $1550\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง G band และอัตราส่วนระหว่าง D band และ G band (I_D/I_G) เท่ากับ 0.96 [90]

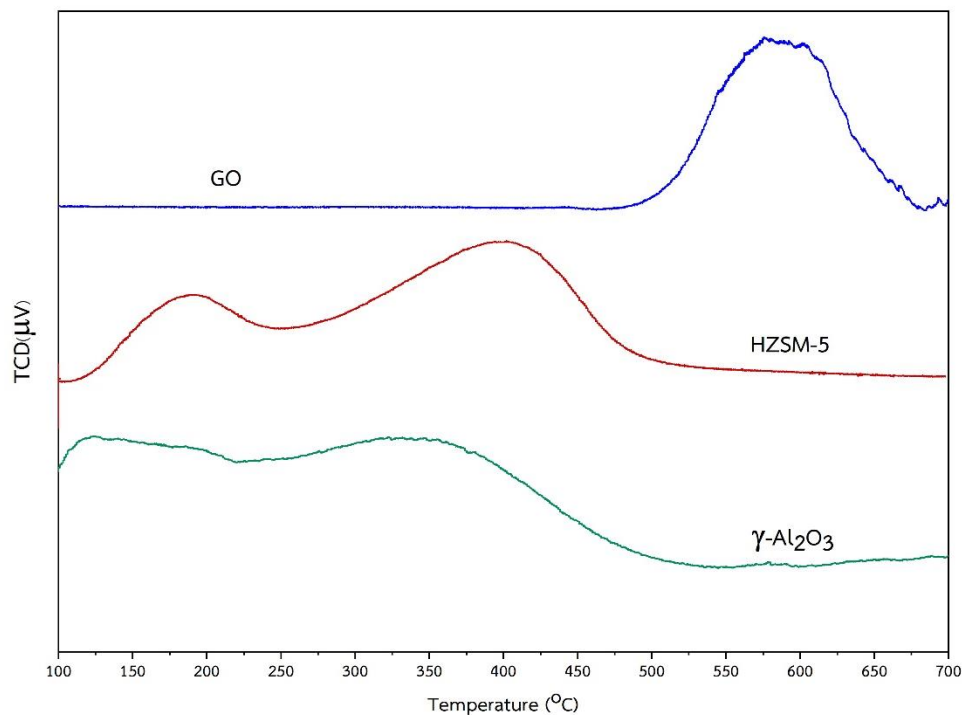


รูปที่ 4.28 รามานสเปกตรัมเปรียบเทียบโหมดการสั่นของกราฟไฟต์และแผ่นกราฟีนออกไซด์

4.1.7 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ammonia Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD)

การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃), เอซซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และกราฟีนออกไซด์ (GO) ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเมทานอล (Methanol Dehydration) จากการคายซับของแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิ 100-700 องศาเซลเซียส โดยแบ่งความแรงของกรดได้ 2 ประเภท คือ ค่าความแรงของกรดต่ำถึงกลางอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 100-450 องศาเซลเซียส และ ค่าความแรงของกรดสูงอยู่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 450 องศาเซลเซียส เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากรด γ -Al₂O₃ มีค่าความเป็นกรดรวม 0.960 mmolNH₃/gcat โดยมีค่าความแรงกรดต่ำถึงกลาง เท่ากับ 0.326 mmolNH₃/gcat ค่าความแรงกรดสูง เท่ากับ 0.634 mmolNH₃/gcat ตัวเร่งปฏิกิริยากรด HZSM-5 มีค่าความเป็นกรดรวม 1.095 mmolNH₃/gcat โดยมีค่าความแรงกรดต่ำถึงกลาง เท่ากับ 0.264 mmolNH₃/gcat ค่าความแรงกรดสูง เท่ากับ 0.831 mmolNH₃/gcat และตัวเร่งปฏิกิริยากรด GO มีค่าความเป็นกรดรวม 0.915 mmolNH₃/gcat โดยมีค่าความแรงกรดสูงทั้งหมด

อ้างอิงผลจากงานวิจัยของ Gang Bian และคณะ [91] พบว่า การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดของกราฟีนออกไซด์ (GO) โดยใช้เทคนิคการคายซับของแอมโมเนีย จะมีค่าความแรงกรดต่ำถึงกลางอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 100-400 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่ตรงกับผลงานวิจัยที่ได้ จึงสามารถคาดคะเนได้ว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดของ GO ที่มีพีคขึ้นที่ประมาณ 500 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป อาจเกิดจากการสลายตัวของกราฟีนออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เครื่องมือสามารถตรวจจับแก๊สที่เกิดขึ้นได้



รูปที่ 4.29 การคายซับของแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยากรดแกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3), เอชซีเอสเอ็ม ไฟว์ (HZSM-5) และกราฟีนออกไซด์ (GO)

จากข้อมูลค่าความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากรดแต่ละชนิดมีค่าแรงของกรดที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความแรงของกรดบนพื้นผิวสูงส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ และจะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงหรือจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ได้ง่าย ได้แก่ C_1 , C_2 , C_3 , $n\text{-C}_4$, $i\text{-C}_4$, $n\text{-C}_5$ และ $i\text{-C}_5$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวต่ำส่งผลดีต่อปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

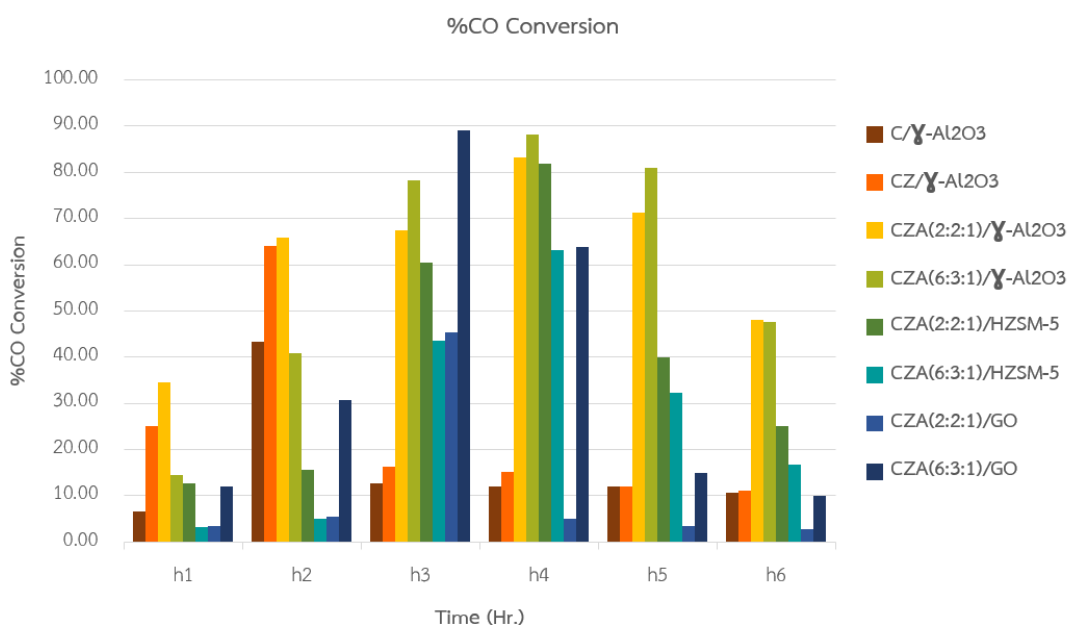
ตารางที่ 4.4 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคการคายซับของแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)

Catalysts	Acidity (mmol NH_3 /g cat.)			
	Weak to moderate	Strong	Weak/Strong	Total
γ - Al_2O_3	0.326	0.634	0.514	0.960
HZSM-5	0.264	0.831	0.318	1.095
GO	-	0.915	-	0.915

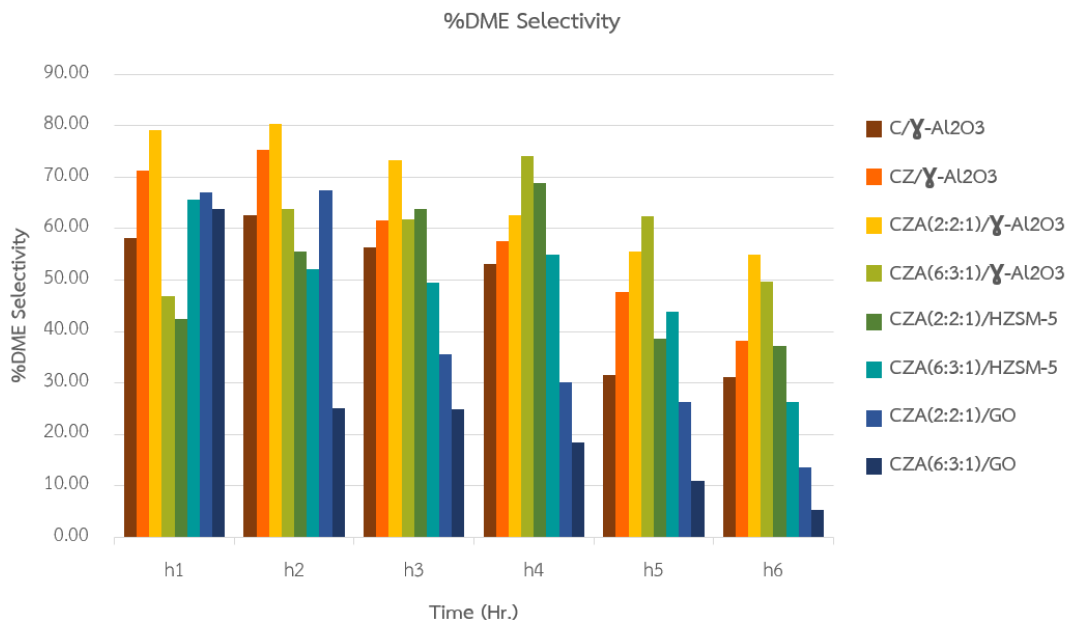
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่แตกต่างกันด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2:CO$) เท่ากับ 1:1 โดยโมล อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ คือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยจะเก็บตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์แยกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทุก ๆ 1 ชั่วโมงด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

การศึกษาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องตรวจวัด (Detector) ชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) มีแนวโน้มสูงขึ้นในทุก ๆ ชั่วโมงของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาผ่านไปประมาณชั่วโมงที่ 3-4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลงและการศึกษาค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) กับเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องตรวจวัด (Detector) ชนิด Flame Ionization Detector (FID) พบว่า ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มลดลงในทุก ๆ ชั่วโมง โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลที่แตกต่างออกไป ดังแสดงในรูปที่ 4.30 และ 4.31



รูปที่ 4.30 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.31 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา

จากการทดสอบประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4.5 หากพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโลหะออกไซด์แตกต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดเดียวกัน คือ γ -Al₂O₃ พบว่า C/ γ -Al₂O₃ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำที่สุด คือ 16.23% และ 48.81% ตามลำดับ เมื่อทำการเจือจางและอะลูมิเนียมลงไปให้อัตราส่วนที่ต่างกันมีผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในตารางที่ 4.1 โดยการเจือจางและอะลูมิเนียมส่งผลให้ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เล็กลง ทำให้พื้นที่ผิวที่ว่างในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) มากขึ้น นอกจากนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโลหะออกไซด์และ γ -Al₂O₃ ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพแล้วจึงนำไปอัดเม็ดก่อนนำไปทดสอบประสิทธิภาพ อาจทำให้เกิดการสัมผัสกันระหว่างโลหะออกไซด์และ γ -Al₂O₃ ที่บริเวณผิวหน้าระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด จึงทำให้มีโอกาสเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มมากขึ้น [92]

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยากรดแตกต่างกัน พิจารณาโดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนต่างกันคือ 2:2:1 และ 6:3:1 โดยโมล มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิดกันคือ γ -Al₂O₃ HZSM-5 และ GO พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิดกันมีผลต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Methanol dehydration) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด คือ CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃

คือ 61.72% และ 67.69% ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีปริมาณความแรงกรดต่ำถึงกลาง ซึ่งมีความเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำออก จากเมทานอลมากกว่าความแรงกรดสูงเนื่องจากค่าความแรงกรดสูงส่งผลให้เกิดกระบวนการแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ทำให้เมื่อได้ผลิตภัณฑ์คือ ไดเมทิลอีเทอร์ จะอาศัยความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกตัวต่อได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนลดลง เช่น C_1 หรือ C_2 และยังเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) คือคาร์บอนที่แตกตัวจากไดเมทิลอีเทอร์รวมตัวกันเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้น เช่น C_3 n- C_4 i- C_4 n- C_5 และ i- C_5 เป็นต้น

การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิดกัน นอกจากจะทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์แตกต่างกันแล้ว ยังส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์แตกต่างกันอีกด้วย เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) จะทำให้ผลึกโลหะออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ HZSM-5 นอกจากนี้บางส่วนจะสามารถเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยากรดได้ โดยสามารถพิจารณาได้จากปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในตารางที่ 4.3 จะสังเกตได้ว่า ปริมาตรรูพรุนของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ สูงกว่า HZSM-5 และขนาดรูพรุนของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีขนาดเล็กกว่า HZSM-5 โดยการที่ HZSM-5 มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ อาจทำให้ผลึกโลหะออกไซด์เข้าอยู่ภายในรูพรุนได้มาก โดยอาจเรียงตัวซ้อนกันหลายชั้น (Multilayer) จะทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยา (Active site) ซึ่งจะทำให้การดูดซับของสารตั้งต้นลดลง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงลดลง จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของ CZA(2:2:1)/HZSM-5 และ CZA(6:3:1)/HZSM-5 มีค่าน้อยกว่า CZA(2:2:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ CZA(6:3:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

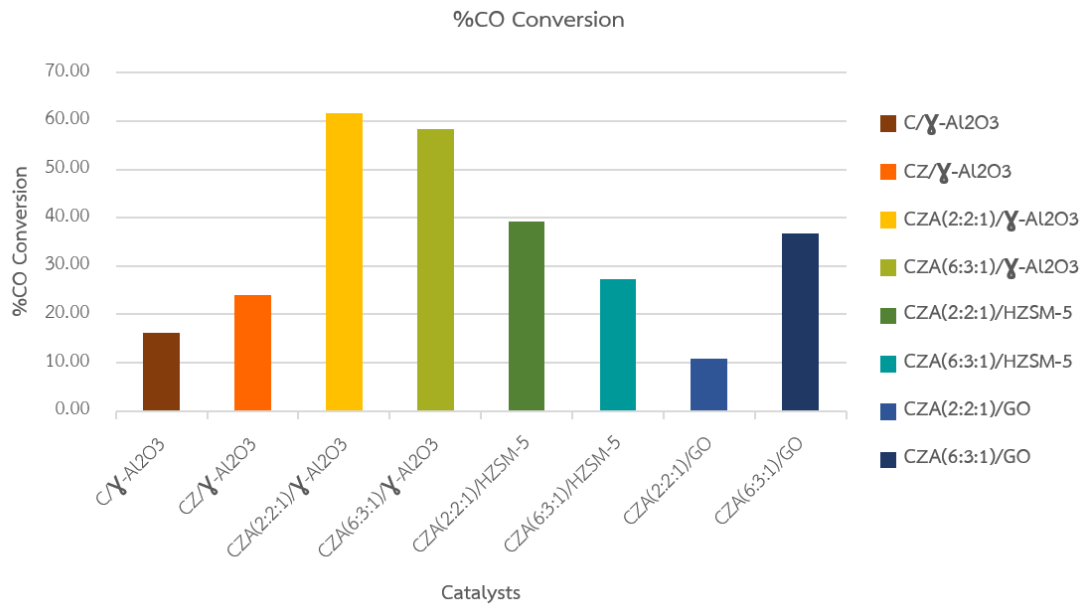
นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/GO และ CZA(6:3:1)/GO ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำ เนื่องมาจากขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ทำการปั่นกวนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์กับกราฟีนออกไซด์ก่อนนำไปอาจทำให้กราฟีนออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นไปห่อหุ้มและบดบังตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะได้ ทำให้พื้นที่ผิวที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาการผลิตเมทานอล (Cu active site) ลดลงได้

ตารางที่ 4.5 การทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด

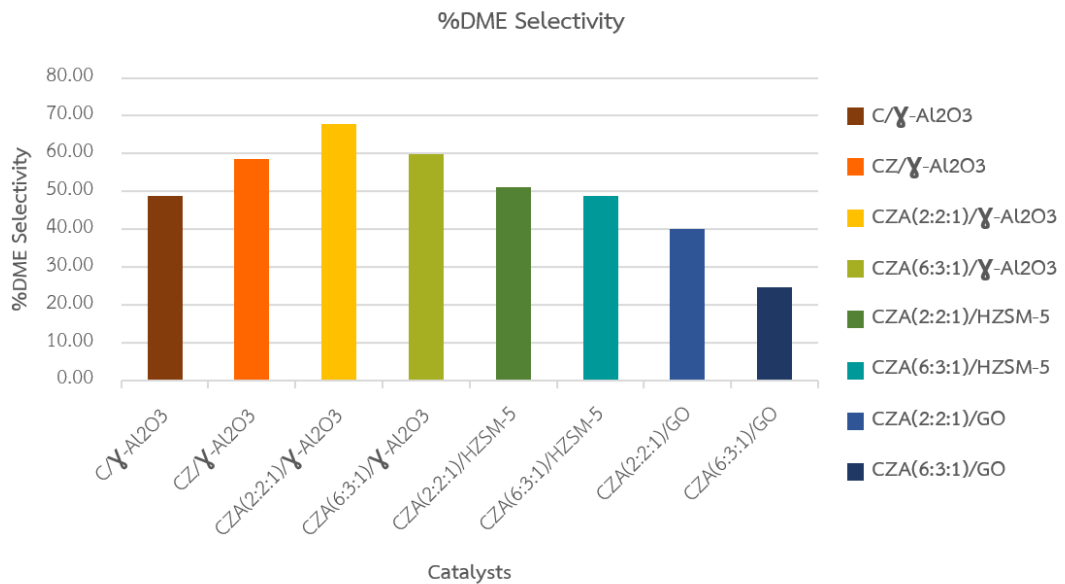
Catalysts	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
C/ γ -Al ₂ O ₃	16.23	48.81	12.13	39.03	0.03
CZ/ γ -Al ₂ O ₃	23.96	58.60	17.27	24.06	0.06
CZA(2:2:1)/ γ -Al ₂ O ₃	61.72	67.69	18.26	13.93	0.12
CZA(6:3:1)/ γ -Al ₂ O ₃	58.39	59.80	12.04	27.84	0.31
CZA(2:2:1)/HZSM-5	39.25	51.08	16.96	31.84	0.12
CZA(6:3:1)/HZSM-5	27.32	48.73	16.66	34.06	0.55
CZA(2:2:1)/GO	10.89	39.98	9.94	50.04	0.04
CZA(6:3:1)/GO	36.72	24.71	6.94	68.02	0.33

Reaction condition: Temperature = 250°C, P = 40 bars, W_{cat} = 0.5 g, H₂:CO = 1:1, W/F = 10.36 g.h.mol⁻¹ and reaction time = 6 Hrs.

จากการทดสอบประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CZA ที่อัตราส่วนโลหะออกไซด์แตกต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ต่างกันสามารถเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.32 และ 4.33 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์คือ CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃ โดยประกอบด้วยตัวเร่ง 2 ชนิดคือ CZA(2:2:1) สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (CO hydrogenation) โดยมีขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่เล็กที่สุด และ γ -Al₂O₃ ที่มีความเป็นกรดเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Methanol dehydration) มากที่สุด และ CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃ ยังมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับจากตัวเร่งทั้ง 8 ชนิด นอกจากนี้ CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃ ยังให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนน้อยที่สุด ทำให้โอกาสในการเกิดถ่านโค้กปกคลุมพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย สามารถช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้งานได้นานและมีประสิทธิภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ



รูปที่ 4.32 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 4.33 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ต่อขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ โดยได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เตรียมอัตราส่วนของโลหะออกไซด์แตกต่างกัน และนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ต่างกัน ได้แก่ แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (HZSM-5) และ กราฟีนออกไซด์ (GO) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตจะทำให้ได้สารประกอบโลหะคาร์บอเนต จากนั้นนำไปเผาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ พบว่าได้ผลต่าง ๆ ดังนี้

1. การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของโลหะออกไซด์ พบว่า เมื่อทำการเจือซิงค์และอะลูมิเนียมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์จะทำให้ความเป็นผลึกลดลง ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดลดลง โดยขนาดผลึกที่เล็กที่สุดคือ CZA(2:2:1) ประมาณ 6.30 นาโนเมตร
2. ลักษณะสัณฐานวิทยา (SEM) พบว่า คอปเปอร์ออกไซด์มีผลึกเป็นทรงกลมรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อทำการเจือซิงค์และอะลูมิเนียมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์จะทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป คือมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน และการวิเคราะห์เชิงพลังงาน (EDS) พบว่า โลหะออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดกระจายตัวได้ดี และ อัตราส่วนโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับทางทฤษฎี

กราฟีนออกไซด์ (GO) ที่เตรียมจากกระบวนการปรับปรุงวิธีของฮัมเมอร์ (Modified Hummer's method) ได้ผลที่สำคัญดังนี้

1. การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ กราฟีนออกไซด์ (GO) พบว่า มีพีคที่แตกต่างจากกราฟิต์ตั้งต้น โดยระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) ของกราฟีนออกไซด์ ประมาณ 0.8662 นาโนเมตร ซึ่งมากกว่ากราฟิต์ตั้งต้น เนื่องจาก GO มีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ เข้าไปแทรกอยู่
2. ลักษณะสัณฐานวิทยา (SEM) พบว่า GO มีลักษณะเป็นแผ่นแยกจากกัน
3. การวัดค่าการดูดกลืนแสง พบค่าการดูดกลืนแสง 2 ช่วง คือ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 235 นาโนเมตร เป็นการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากชั้น π ไปยัง π^* และยังพบไหล่ฟิคกว้างที่บริเวณความยาวคลื่นประมาณ 290-320 นาโนเมตร เป็นการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากชั้น n ไปยัง π^*

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิด ด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical Mixing) ได้ผลดังนี้

1. การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม พบว่า เมื่อนำโลหะออกไซด์มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดแต่ละชนิด ไม่ทำให้เกิดการเลือนของพีค หรือทำให้พีคเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม
2. ลักษณะสัณฐานวิทยา (SEM) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ HZSM-5 มีลักษณะแยกวัฏภาคกันอย่างชัดเจน และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม GO มีโลหะออกไซด์กระจายตัวอยู่บนแผ่นกราฟีนออกไซด์
3. การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET) พบว่า เมื่อทำการเจือจิงค์และอะลูมิเนียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น โดย CZA(2:2:1)/HZSM-5 มีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ $297.8 \text{ m}^2/\text{g}$ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิดกันมีผลต่อพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 สรุปผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างชนิดเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เมื่อพิจารณาผลของการเจือจิงค์และอะลูมิเนียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (CO hydrogenation) พบว่า เมื่อทำการเจือจิงค์และอะลูมิเนียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดลดลง และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่มีผลต่อปฏิกิริยาขจัดน้ำออกจากเมทานอล (Methanol dehydration) ทั้ง 3 ชนิด พบว่า ความแรงของกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความแรงกรดสูงจะทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ และเกิดจะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงหรือจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ได้มาก นอกจากนี้การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ จะทำให้ผลึกโลหะออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรด และมีผลึกโลหะออกไซด์บางส่วนสามารถเข้าไปกระจายตัวอยู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยากรดทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุดคือ CZA(2:2:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด คือ 61.71% และ 67.69% ตามลำดับ นอกจากนี้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนต่ำที่สุดอีกด้วย

5.3 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยผลของอะลูมิเนียมและซิงค์ที่มีต่อขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงจากแก๊สสังเคราะห์ มีข้อเสนอแนะในงานวิจัยดังนี้

1. ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันที่มีผลต่อขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์
2. ศึกษาอัตราส่วนและวิธีการผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
3. ศึกษาผลของอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2:CO$) และอัตราการไหลที่แตกต่างกันที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
4. ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากกาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- [1] สมาคมพัฒนาคุณภาพสิ่งแวดล้อม. 2559. **ความรู้เรื่องพลังงาน**. [Online]. Available : <http://adeq.or.th/พลังงาน>.
- [2] Energy Vision. 2556. **พลังงานชีวมวล**. [Online]. Available : <http://www.energyvision.co.th/14424507/พลังงานชีวมวล>.
- [3] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. 2551. **เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดทางเลือก**. [Online]. Available : <http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/p95-104.pdf>
- [4] สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2560. **ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)**. [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf.
- [5] Material selection e-library. 2561. **ไดเมทิลอีเทอร์ (DIMETHYL ETHER)**. [Online]. Available : http://asp.plastics.or.th:8001/Article_Detail.aspx?id=80.
- [6] The Engineering ToolBox. 2561. **Fuels and Chemicals – Auto Ignition Temperatures**. [Online]. Available : https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-ignition-temperatures-d_171.html.
- [7] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene. 2006. “Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel.” *Journal of Power Sources*. (156) : 497-511.
- [8] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour. 2014. “Dimethyl Ether: A review of technologies and production challenges.” *Chemicals Engineering and Processing*. (82) : 150-172.
- [9] วิลาสินี วิสัยจร. 2559. “ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- [10] Trueba, M., Trasatti, S. P. 2005. “ γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects.” *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005(17) : 3393–3403.
- [11] S.D. Kim, S.C. Beak, Y.J. Lee, K.W. Jun, M.J. Kim, I.K. Yoo. 2006. “Effect of γ -Alumina Content on Catalytic Performance of Modified ZSM- 5 for Dehydration of Crude Methanol to Dimethyl Ether.” *Applied Catalysis A: General*. (309) : 139- 143.

- [12] ฐิติพร ฉิมสุข. 2560. **ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม**. [Online]. Available : http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/t_chimsook/คม443-ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม1p.pdf.
- [13] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษณานุรักษ์. 2547. **การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [14] G. R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripor. 2007. “Effect of the Hybrid Catalyst Preparation Method upon Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas.” *Catalysis Communications*. (8) : 598-606.
- [15] เอกพงษ์ คงเจริญ. 2558. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมฟอสเฟต.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [16] โชติมา รัตนศักดิ์ปรากฏ. 2559. “การสังเคราะห์ Cu/Zn/Al โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วย ตกตะกอนร่วมผสมกับ HZSM-5 เจือ Zr เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีอินทรีย์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [17] ณัฐวุฒิ สุวรรณจัน, ณันชภักย์ ปิยะบัณฑิตกุล และดวงรัตน์ เหลืองเจริญวัฒนา. 2559. “ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ บนแกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.” โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [18] สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2558. **DME พลังงานทางเลือกชนิดใหม่ทดแทน LPG**. [Online]. Available : http://www.doeb.go.th/knowledge/data/10_58%20km_DME.pdf.
- [19] Men-Han Huang, How-Ming Lee, Kuo-Chao Liang, Chin-Ching Tzeng, Wei-Hsin Chen. 2015. “An experimental study on single-step dimethyl ether (DME) synthesis from hydrogen and carbon monoxide under various catalysts.” *International journal of hydrogen energy*. 40 : 13583-13593.
- [20] Toyo Engineering Corporation. **DME (Dimethyl ether)**. [Online]. Available : <http://www.toyo-eng.com/jp/en/products/energy/dme/>.
- [21] จิตวัต ศิวาวุธ. 2557. “ผลของปริมาณ อัตราส่วน และลำดับการจุ่มซัพของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะร่วม (ทองแดง สังกะสี และอะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไททาเนียสำหรับการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์”. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

- [22] The-Crankshaft Publish. 2017. **Description of Reactors (Petroleum Refining)**. [Online]. Available : <http://what-when-how.com/petroleum-refining/description-of-reactors-petroleum-refining/>.
- [23] Forestry Department. 1986. **Types of Gasifiers**. [Online]. Available : <http://www.fao.org/docrep/t0512e/T0512e0a.htm>.
- [24] Alibaba. 2018. **Copper oxide**. [Online]. Available : https://www.alibaba.com/product-detail/Catalyst-Nano-Copper-Cupric-Oxide-Powder_60583817400.html.
- [25] Pubchem. 2018. **Cupric Oxide**. [Online]. Available : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cupric_oxide#section=Top.
- [26] Science lab. 2018. **Copper oxide**. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923595>.
- [27] Pubchem. 2018. **Zinc Oxide**. [Online]. Available : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/zinc_oxide#section=Physical-Description.
- [28] Sciencelab. 2018. **Zinc oxide**. [Online]. Available : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927329>.
- [29] Alibaba. 2018. **Zinc oxide**. [Online]. Available : https://www.alibaba.com/product-detail/Zinc-Oxide-99-min-ZnO-zinc_60420191878.html?spm=a2700.galleryofferlist.normalList.163.5259550fRaRmV9.
- [30] สุรศักดิ์ ไวทยวงษ์สกุล. 2560. **อลูมินาวัสดุสารพัดประโยชน์**. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/FEBRUARY/RADIO2-5.HTM>.
- [31] Pubchem. 2018. **Aluminium Oxide**. [Online]. Available : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/aluminum_oxide#section=Top.
- [32] Indiamart. 2018. **Aluminium Oxide**. [Online]. Available : <https://www.Indiamart.com/proddetail/aluminium-oxide-11044025273.html>.
- [33] Glenn K. Lockwood. 2018. **Overview of Alumina**. [Online]. Available : <https://www.glennklockwood.com/materials-science/alumina.html>.
- [34] สุจินต์ พรราวพันธุ์. 2554. **อะลูมินากับการนำไปใช้งานทางเซรามิก**. [Online]. Available : <https://soclaimon.wordpress.com/2011/07/23/อะลูมินากับการนำไปใช้/>.
- [35] Jian Hui Lan. 2016. **Gamma alumina**. [Online]. Available : https://www.researchgate.net/post/Is_this_the_right_110_surface_of_gamma-Al2O3.
- [36] ศิริกาญจน์ วิเศษสุวรรณภูมิ. 2560. “แกรฟีน วัสดุ 2 มิติ เพื่ออนาคต.” *MTEC*. มกราคม-มีนาคม 2560 : 65-70.

- [37] วิศณุสรรรค์ ขาดิอารยะวดี. 2556. “กราฟีน ตอนที่ 1 : การสังเคราะห์คาร์บอนรูปแบบใหม่.” *วารสารนเรศวรพะเยา*. 6(1) : 10-24.
- [38] วิศณุสรรรค์ ขาดิอารยะวดี. 2557. “กราฟีน ตอนที่ 2 : สมบัติและการนำไปประยุกต์ใช้.” *วารสารนเรศวรพะเยา*. 7(1) : 17-28.
- [39] วชิร สุขวณิช. 2561. คุณสมบัติของกราฟีน. [Online]. Available : <https://sites.google.com/site/cs5404061636313/cooling-off-with-graphene/khunsmbati-khx-ngk-ra-fin>.
- [40] ธงไทย วิฑูรย์ และคณะ. 2559. “การใช้กราฟีนเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกเปอร์ ซิงค์ ออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เอทานอลจากปฏิกิริยาการ เติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ : อิทธิพลของการ เติมโคบอลต์และเหล็ก.” สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [41] ศิรินุช ลอยหา. 2556. “ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์.” *วารสารวิทยาศาสตร์ มข*. 41(1) : 56-66.
- [42] ภาวิณี ตาลเลื่อน. 2556. “การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนในก๊าซผสมสังเคราะห์ด้วยซีโอไลต์มาตรฐานชนิด 4A.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [43] พิมพวรรณ สุวรรณสวัสดิ์ ภัคจิรา ชื่นสิริ และมงคล จันทร์ชุ่ม. 2559. “การสังเคราะห์และ พิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็ม ไฟว์สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์.” โครงการพิเศษวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [44] ปรียกร พรหมแสง และคณะ. 2553. **สมบัติและโครงสร้างของซีโอไลต์.** [Online]. Available : <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-STRUCTURE-ZEOLITE.pdf>
- [45] อาทิตย์ อัสวสุชี. 2560. “การเร่งปฏิกิริยาโดยซีโอไลต์.” *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*. 19(1) : 23-37.
- [46] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน). 2561. **X-Ray Diffractometer (XRD) เครื่อง วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.** [Online]. Available : <https://www.slri.or.th/bdd/th/22-บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์/71-x-ray-diffractometer-xrd.html>.
- [47] สุภิญญา มากุล. 2557. “การวิเคราะห์ดินด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) เพื่อประยุกต์ใช้ในทางนิติวิทยาศาสตร์.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขานิติวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [48] ศันศนีย์ รักไทยเจริญชีพ. 2558. “ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) ในงานทดสอบวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์.” *กรมวิทยาศาสตร์บริการ*. 63(197) : 38-40.
- [49] จรัส บุญยธรรมมา. 2561. **การเลี้ยวเบนกับกฎของแบรกกส์.** [Online]. Available : <http://>

- www.rmutphysics.com/charud/virtualexperiment/bragg-law/bragg-law.htm.
- [50] Geochemical Instrumentation and Analysis. 2018. **X-ray Powder Diffraction (XRD)**. [Online]. Available : https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- [51] Bloggang. 2556. **บทที่ 8 ตอบคำถามเรื่อง PXRD**. [Online]. Available : <https://www.bloggang.com/mainblog.php?id=kemie&month=23-06-2013&group=1&gblog=11>.
- [52] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. 2561. **บทที่ 5 การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคด้านจุลทรรศน์อิเล็กตรอน**. [Online]. Available : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656Chapter%205%20Electron%20Microscopy%20for%20Polymer%20Analysis.pdf>.
- [53] ดนัย กิจชัยนุกูล. 2561. **เรื่อนำรู้ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)**. [Online]. Available : <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf>.
- [54] สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2561. **กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)**. [Online]. Available : http://www3.rdi.ku.ac.th/cl/documents/Sampling_forSEM.pdf.
- [55] Gems-inclusions. 2018. **Scanning electron microscopy with EDX**. [Online]. Available : <https://www.gems-inclusions.com/inclusions-studies/analytical-methods/sem-eds-wds-analysis/>.
- [56] ศูนย์นวัตกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2555. **Scanning Electron Microscopy (SEM)**. [Online]. Available : http://mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=42&id=39.
- [57] กนกวรรณ โพธิ์ทอง. 2561. **กล้องSEM**. [Online]. Available : <https://kanokwan09.wordpress.com/nano/sem/>.
- [58] สถาบันนวัตกรรมไทย-ฝรั่งเศส มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2562. **กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอ็กซ์เรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน**. [Online]. Available : http://ins-thai.com/thai/download/BrochureInS-SEM_THA_InSThai.pdf.
- [59] ยุทธนา พิมพ์ทองงาม และคณะ. 2550. “การพัฒนาอุปกรณ์รับรู้แก๊สเอทิลีนจากสารประกอบระดับนาโนทั้งสแตนด์ออลไซด์ทีนออกไซด์.” มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนดุสิต.
- [60] ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ MTEC. 2561. **เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะของวัสดุ**. [Online]. Available : https://old.mtec.or.th/mcu/phcl/files/presentation/Technique_for_PC.pdf.

- [61] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. 2555. “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ.” *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*. 60(189) : 22-24.
- [62] ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2561. **การวิเคราะห์ทางกายภาพ**. [Online]. Available : <http://www.inc.science.cmu.ac.th/thai/webic/about/7physical.html>.
- [63] Kanjana Kantakapun. 2017. **UV-Vis Spectrophotometer**. [Online]. Available : http://www.chem.eng.psu.ac.th/new_chem/upload/manual/10/UV-Vis-Spectrometer.pdf.
- [64] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ. 2561. **UV/Vis Spectroscopy**. [Online]. Available : https://www2.nanotec.or.th/th/?page_id=575.
- [65] วิสุทธิ์ กังวานตระกุล. 2561. “**Photometry**.” [Online]. Available : https://home.kku.ac.th/wiskun/book/05Photometry_WK.pdf.
- [66] Indiamart. 2019. **UV-Vis Spectrophotometer Double Beam**. [Online]. Available : <https://www.indiamart.com/proddetail/uv-vis-spectrophotometer-double-beam-4050463533.html>.
- [67] เมธี สอพิติพร. 2561. “รามาน สเปกโตรสโคปี : หลักการและการประยุกต์ใช้.” *วารสารเพื่อการศึกษาและพัฒนา องค์การเภสัชกรรม*. 25(1) : 15-19.
- [68] ห้องปฏิบัติการสเปกโตรสโคปี ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2544. “เทคนิคทางรามาน (Raman Spectroscopy).” *MTEC*. 32 : 60-63.
- [69] Danting Yang, Yibin Ying. 2011. “Applications of Raman Spectroscopy in Agricultural Products and Food Analysis : A Review.” *Applied Spectroscopy Reviews*. 46(7) : 539-560.
- [70] Zhiyun Li, M. Jamal Deen, Shiva Kumar, P. Ravi Selvaganapathy. 2014. “Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring – Instrumentation and Potential.” *Sensors*. 14(9) : 17275-17303.
- [71] Krit Lertjamratna, Piyasan Praserthdama, Masahiko Araib, Joongjai Panpranot. 2010. “Modification of acid properties and catalytic properties of $AlPO_4$ by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether.” *Applied Catalysis A: General*. 378 : 119-123.
- [72] อาทิตย์ อัสวสุชี. 2557. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ (Characterization of Catalyst by Temperature-Programmed Technique.” *วารสารวิทยาศาสตร์ มข*. 42(1) : 38-52.

- [73] Department of Chemical Technology. 2019. **Chemisorption analyzer**. [Online]. Available : http://www.sc.chula.ac.th/department/Chemical_Technology/Analytical_unit/Chemisorp.html.
- [74] Environmental Engineering. 2561. **Gas Chromatography, GC**. [Online]. Available : <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatography-gc>.
- [75] Jessica Torres. 2018. **Carrying You Through Gas Chromatography**. [Online]. Available : <https://bitesizebio.com/28687/carrying-gas-chromatography/>.
- [76] J.-L. Li, T. Inui. 1995. "Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper / zinc / aluminium oxides, precipitated at different pHs and temperatures." *Applied Catalysis A: General*. 137(1996) : 105- 117.
- [77] Ki-won Jun, Wen-Jie Shen, K.S. Rama Rao, Kyu-Wan Lee. 1998. "Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ ZnO/ Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation." *Applied Catalysis A: General*. 174(1998) : 231- 238.
- [78] Miriam Stiefel, Ruaa Ahmad, Ulrich Arnold, Manfred Doring. 2011. "Direct synthesis of dimethyl ether from carbon- monoxide- rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions. " *Fuel Processing Technology*. 92(2011) : 1466-1474.
- [79] Ilho Kim, Gihoon Lee, Heondo Jeong, Jong Ho Park, Ji Chul Jung. 2016. "Bifunctionality of Cu/ ZnO catalysts for alcohol- assisted low- temperature methanol synthesis from syngas: Effect of copper content." *Journal of Energy Chemistry*. 26(2017) : 373-379.
- [80] Thongthai Witoon, Thanapa Numpilai, Thanaree Phongamwong, Waleeporn Donphai, Chaiyan Boonyeun, Cholmpunuch Warakulwit, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul. 2018. "Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO- ZnO- ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol." *Chemical Engineering Journal*. 334(2018) : 1781-1791
- [81] E. J. Kim, N.-K. Park, G. B. Han, S. O. Ryu, T. J. Lee. 2006. "A reactivity test of Cu- Zn- based catalysts prepared with various precursors and precipitates for the direct synthesis of DME." *Process Safety and Environmental Protection*. 84(6) : 469-475.
- [82] Reza Khoshbin, Mohammad Haghghi. 2013. "Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO- ZnO-

- Al₂O₃/HZSM-5 Nanocatalyst.” *Chemical Engineering Research and Design*. 91 : 1111-1122.
- [83] Yadollah Tavan, Behzad Beyramloo. 2014. “Two practical equations for methanol dehydration reaction over HZSM-5 catalyst – Part I: Second order rate equation.” *Fuel*. 142 : 208-214.
- [84] ปิยะ สรณาคมณ, พิเชษฐ์ เกิดสมบูรณ์ และมณฑล แสงสว่าง. 2559. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนาโนซิลเวอร์ เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [85] Satish Bykkam, Venkateswara Rao K., Shilpa Chakra CH., Tejaswi Thunugunta. 2013. “Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and its Antimicrobial Activity against Klebsiella and Staphylococcus.” *International Journal of Advances Biotechnology and Research*. 4(1) : 142-146.
- [86] วรพล เตชางกูร. 2560. “การเตรียมการพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติโฟโตคะตะไลติกของแผ่นยางธรรมชาติผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีอินทรีย์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [87] UCLA College Chemistry & Biochemistry. 2019. **Theory of Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy**. [Online]. Available : http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html.
- [88] Stephanie Reich, Christian Thomsen. 2004. “Raman spectroscopy of Graphite.” *The Royal Society*. 362 : 2271-2288.
- [89] Sabina Drewniak, Roksana Muzyka, Agnieszka Stolarczyk, Tadeusz Pustelny, Michalina Kotyczka-Moranska, Maciej Setkiewicz. 2016. “A reactivity test of Cu-Zn-based catalysts prepared with various precursors and precipitates for the direct synthesis of DME.” *Sensor*. 16(1) : 103.
- [90] S. Drewniak, T. Pustelny, R. Muzyka, G. Konieczny, P. Kałuzynski. 2014. “The effect of oxidation and reduction processes of graphite on physicochemical properties of graphite oxide and reduced graphene oxide.” *Photonics Letters of Poland*. 6(4) : 130-132.
- [91] Gang Bian, Pingping Jiang, Weijie Zhang, Kelei Jiang, Ling Hu, Zhang Jian, Yirui Shen, Pingbo Zhang. 2015. “A novel poly(*p*-styrenesulfonic acid) grafted carbon nanotube/graphene oxide architecture with enhanced catalytic performance for

the synthesis of benzoate esters and fatty acid alkyl esters.” *The Royal Society of Chemistry Advances*. 5(110) : 90757-90765.

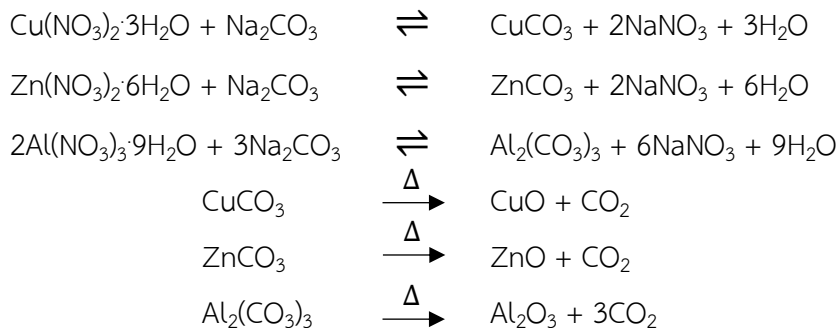
- [92] Shoujie Ren, Shiguang Li, Naomi Klinghoffer, Miao Yu, Xinhua Liang. 2019. “Effect of mixing methods of bifunctional catalysts on catalyst stability of DME synthesis via CO₂ hydrogenation.” *Carbon Resources Conversion*. 2 : 85-94.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

1. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโลหะออกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกัน โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การคำนวณหาน้ำหนักสารตั้งต้น

มวลโมเลกุลคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	241.60 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	297.48 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลอะลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต ($\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	375.13 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)	105.98 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลแอมโมเนียมคาร์บอเนต ($\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$)	96.09 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	79.55 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	81.38 กรัม/โมล
มวลโมเลกุลอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)	101.96 กรัม/โมล

ตัวอย่างการคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ (CZA) ในอัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล

1.1 การคำนวณหาน้ำหนักคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

ต้องการ CuO 2 กรัม จากสารประกอบทั้งหมด

$$\frac{x}{79.55} = \frac{2}{262.89}$$

$$x = 0.6052 \text{ g}$$

คิดเป็นโมล $\text{mol CuO} = \frac{0.6052}{79.55}$

$$\text{mol CuO} = 0.0076 \text{ mol}$$

คำนวณหาปริมาณ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$0.0076 = \frac{g}{241.60}$$

$$g = 1.8380 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 7.3521 g

1.2 การคำนวณหาน้ำหนักซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

ต้องการ ZnO 2 กรัม จากสารประกอบทั้งหมด

$$\frac{x}{81.38} = \frac{2}{262.89}$$

$$x = 0.6191 \text{ g}$$

คิดเป็นโมล $\text{mol ZnO} = \frac{0.6191}{81.38}$

$$\text{mol ZnO} = 0.0076 \text{ mol}$$

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

$$0.0076 = \frac{g}{297.48}$$

$$g = 2.2632 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่ง $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.2632 กรัม

1.3 การคำนวณหาน้ำหนักอะลูมิเนียมไนเตรตโนนซะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

ต้องการ Al_2O_3 1 กรัม จากสารประกอบทั้งหมด

$$\frac{x}{101.96} = \frac{1}{262.89}$$

$$x = 0.3878 \text{ g}$$

คิดเป็นโมล $\text{mol Al}_2\text{O}_3 = \frac{0.3878}{101.96}$

$$\text{mol Al}_2\text{O}_3 = 0.0038 \text{ mol}$$

คำนวณหาปริมาณ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$0.0038 = \frac{2g}{375.13}$$

$$g = 0.7127 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่ง $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.7135 กรัม

1.4 การคำนวณหาน้ำหนักโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่ใช้ในการตกตะกอน

โมลของโซเดียมคาร์บอเนต = โมลของ(คอปเปอร์ไนเตรต+ซิงค์ไนเตรต+อะลูมิเนียมไนเตรต)โมลของโซเดียมคาร์บอเนต = $0.0076 + 0.0076 + 0.0038$

$$= 0.0076 + 0.0076 + 0.0038$$

$$= 0.019 \text{ mol}$$

$$\text{ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต (Mol } \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.019 = \frac{\text{g}}{105.98}$$

$$\text{g} = 2.0136 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นต้องชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 2.0136 กรัม

2. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยากรด ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HZSM-5, Graphene Oxide (GO))

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ HZSM-5

ตัวอย่างการคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 10 กรัม

จะต้องชั่ง $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 10 \times (1/2) = 5$ กรัม

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากรด Graphene Oxide (GO)

ตัวอย่างการคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (CZA/GO) อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 1 กรัม และ ความเข้มข้นกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้เท่ากับ 15.3 mg/mL

จะต้องชั่ง GO = $1 \times (1/2) = 0.5$ กรัม = 500 มิลลิกรัม

เพราะฉะนั้นจะต้องตวงกราฟีน = $\frac{500 \text{ mg}}{15.3 \text{ mg/ml}} = 32.68$ มิลลิลิตร

3. การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล (CZA(2:2:1))

$$\text{จาก ร้อยละผลผลิต (\%Yield)} = \frac{\text{น้ำหนักที่เตรียมได้จากการทดลอง}}{\text{น้ำหนักสารที่คำนวณจากทฤษฎี}} \times 100$$

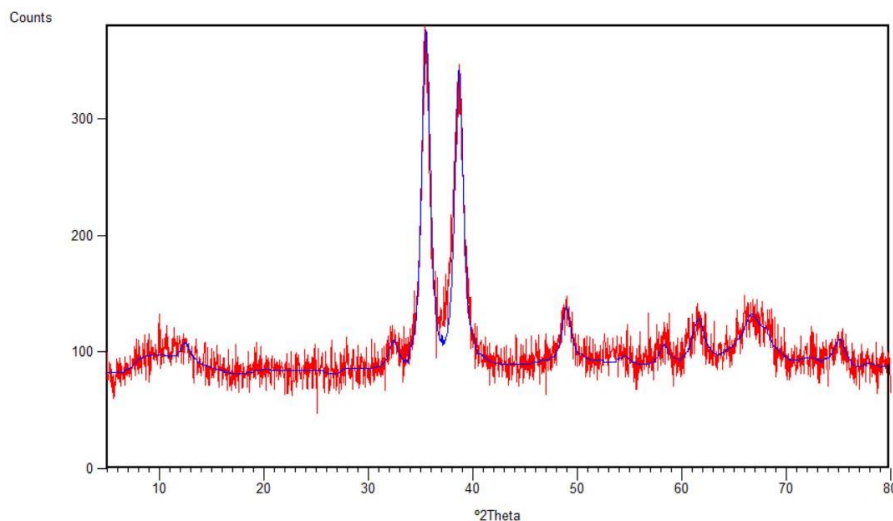
$$= \frac{5.5957}{6.0000} \times 100$$

$$= 93.2617 \%$$

4. การคำนวณหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

การคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จากสมการของ Scherrer (Scherrer's equation) โดยใช้โปรแกรม X'Pert Plus ได้ผลดังนี้

ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO



รูปที่ ก.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของคอปเปอร์ออกไซด์

ตารางที่ ก.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของคอปเปอร์ออกไซด์

No.	2Thobs (°)	Sin2(Th)	d-spacing (Å)	FWHM (°2Th)
1	35.488	0.09288	2.5275	0.945
2	38.648	0.10950	2.3278	0.945
3	48.901	0.17132	1.8610	0.945

จากสมการ

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ (1.54 Å)

θ คือ มุมการเลี้ยวเบน

β คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของพีค

(FWHM)

ตารางที่ ก.2 แสดงรูปแบบการคำนวณผ่านทางโปรแกรม X'Pert Plus

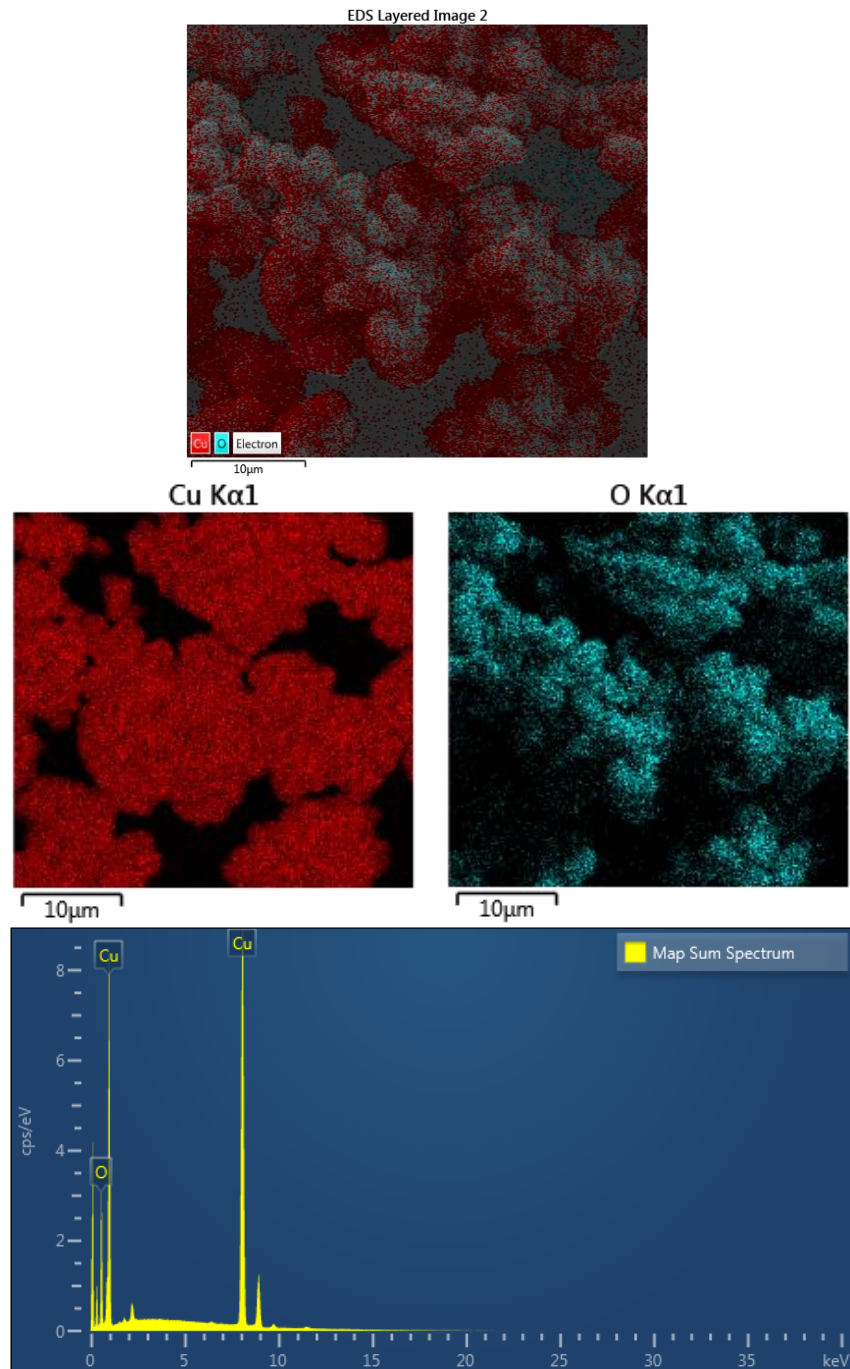
No.	B. obs. [°2Th]	B. Size [°2Th]	B. Strain [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	Cryst.size (Å)	Latt.strain [%]
1	0.945	0.945	0.945	35.488	88	1.289
2	0.945	0.945	0.945	38.648	89	1.176
3	0.945	0.945	0.945	48.901	92	0.907

$$\text{ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค CuO (d)} = \frac{88+89+92}{3} = 89.67 \text{ \AA} = 8.97 \text{ nm}$$

ภาคผนวก ข

1. ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ

1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

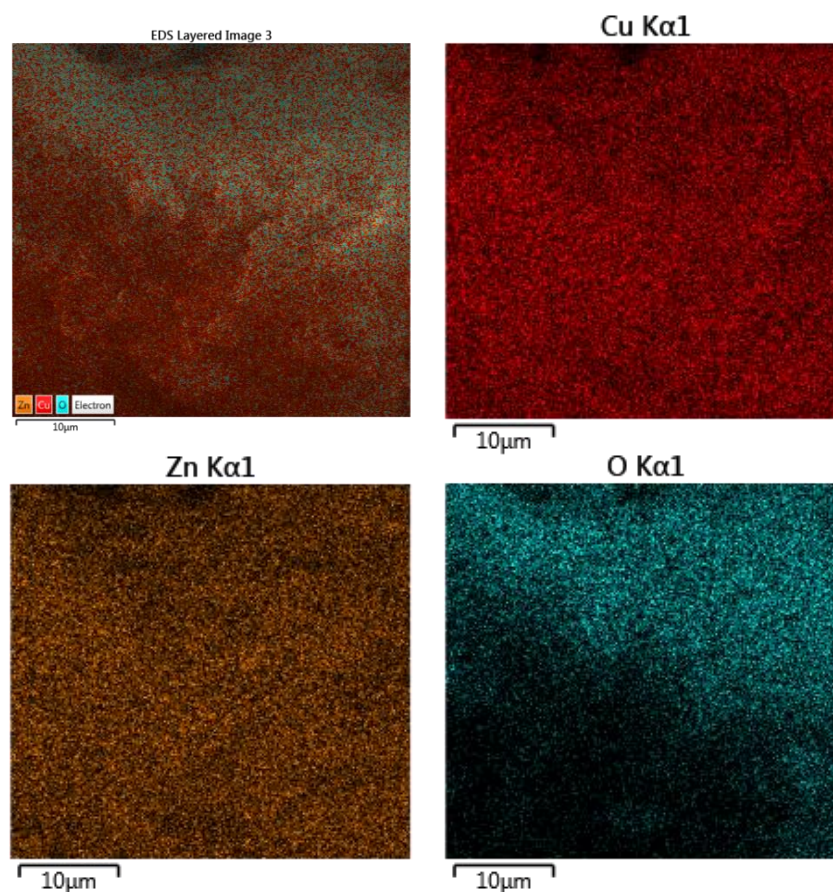


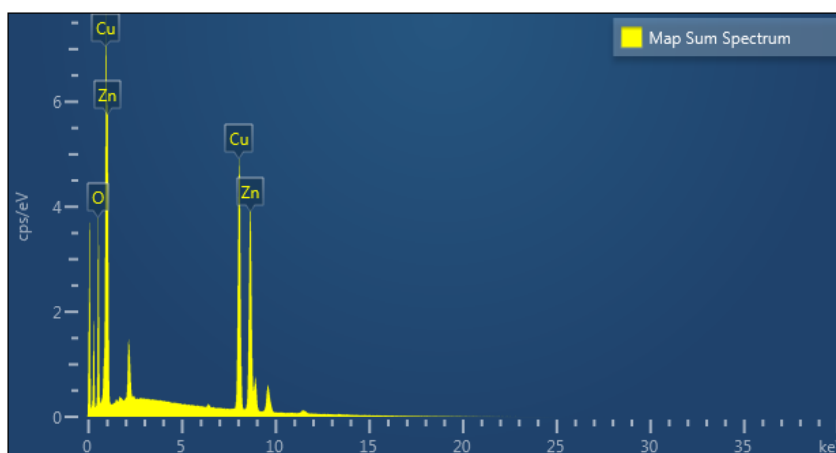
รูปที่ ข.1 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์

ตารางที่ ข.1 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

Element	Line	Apparent Concentration	K Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic%	Standard Label
O	K series	8.78	0.02954	16.85	0.13	44.60	SiO ₂
Cu	K series	39.84	0.39837	83.15	0.13	55.40	Cu
Total				100.00	100.00		

1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์





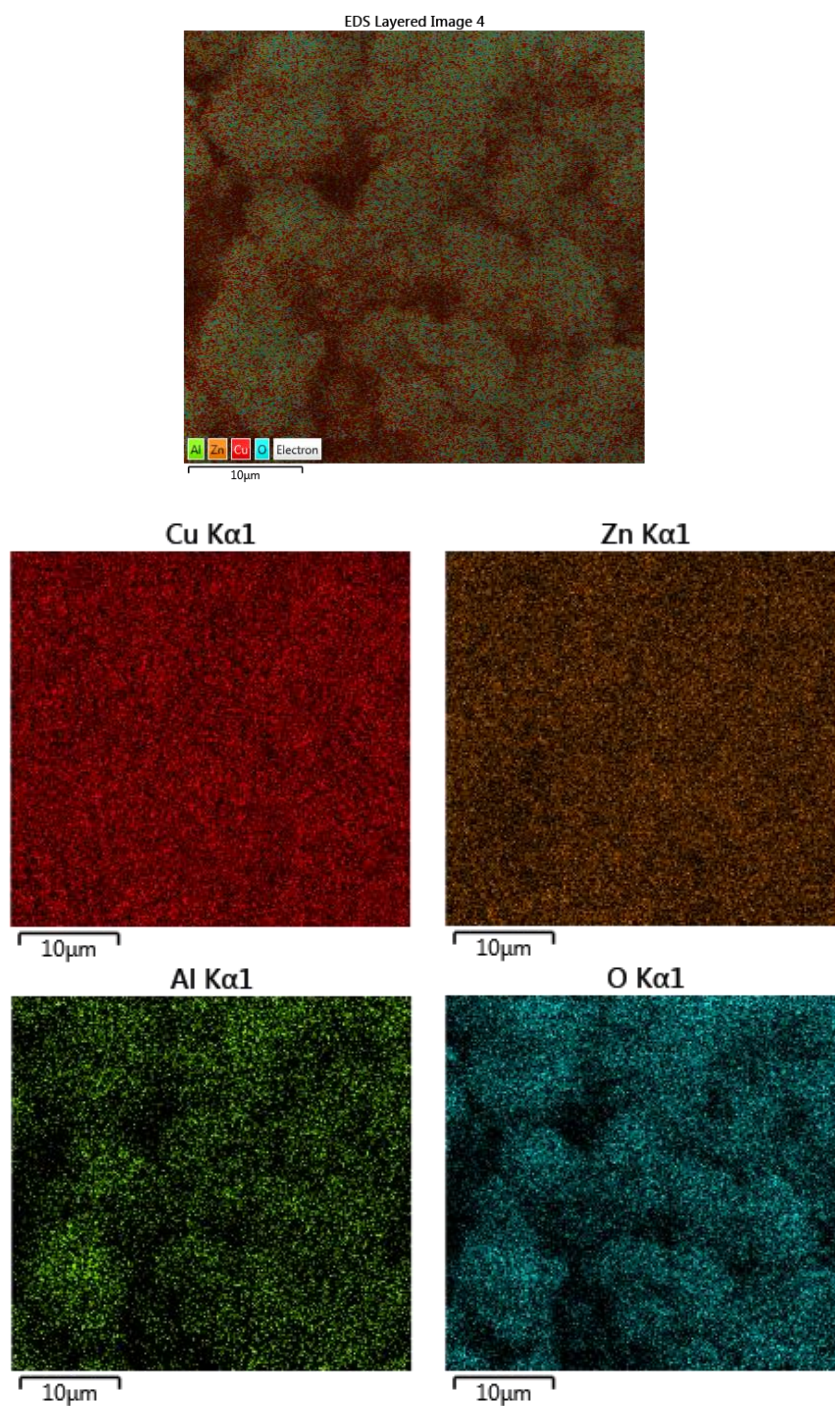
รูปที่ ข.2 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์

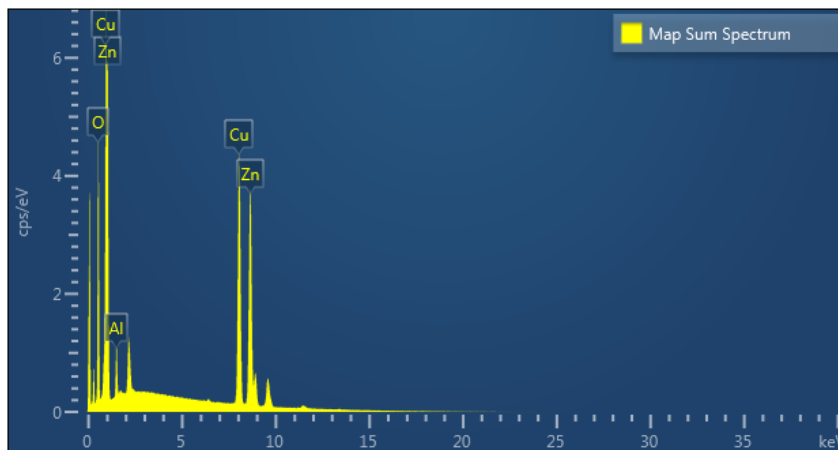
ตารางที่ ข.2 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์

Element	Line type	Apparent Concentration	K Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic%	Standard Label
O	K series	10.72	0.03608	19.48	0.15	49.34	SiO ₂
Cu	K series	21.65	0.21646	41.01	0.15	26.16	Cu
Zn	K series	20.93	0.20926	39.51	0.15	24.50	Zn
Total				100.00		100.00	

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 2:2:1 โดย

โมล



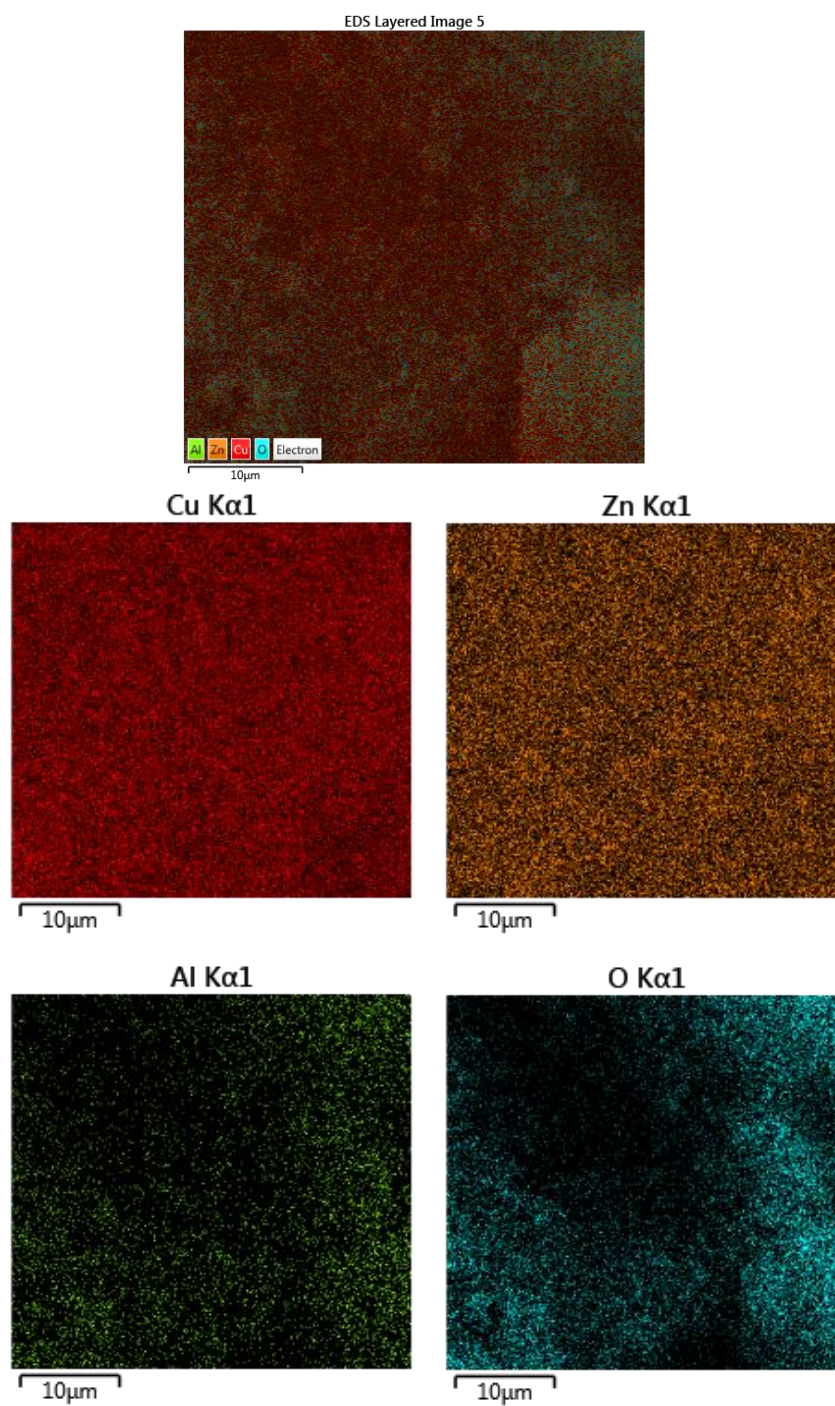


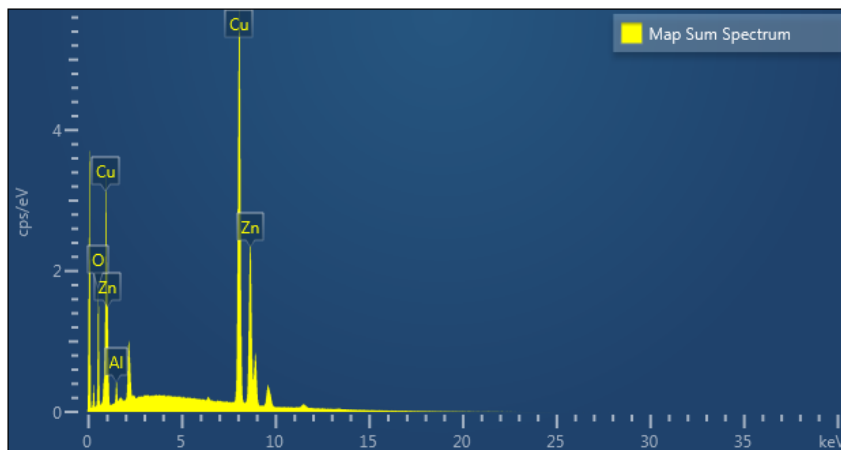
รูปที่ ข.3 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล

ตารางที่ ข.3 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล

Element	Line type	Apparent Concentration	K Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic%	Standard Label
O	K series	12.90	0.04342	22.78	0.14	52.68	SiO ₂
Al	K series	0.67	0.00479	3.77	0.08	5.17	Al ₂ O ₃
Cu	K series	19.26	0.19256	36.21	0.15	21.08	Cu
Zn	K series	19.87	0.19868	37.25	0.16	21.08	Zn
Total				100.00		100.00	

1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 โดย
โมล





รูปที่ ข.4 แผนภาพและสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล

ตารางที่ ข.4 ธาตุองค์ประกอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล

Element	Line type	Apparent Concentration	K Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic%	Standard Label
O	K series	4.96	0.01669	11.67	0.12	33.99	SiO ₂
Al	K series	0.24	0.00173	1.84	0.06	3.18	Al ₂ O ₃
Cu	K series	25.23	0.25228	58.23	0.16	42.70	Cu
Zn	K series	12.29	0.12291	28.26	0.15	20.14	Zn
Total				100.00	100.00		

2. การคำนวณองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ตามทฤษฎี

$$\text{ร้อยละของธาตุองค์ประกอบ} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารประกอบ}} \times \text{ร้อยละของน้ำหนักสารประกอบ}$$

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

เลขมวลของคอปเปอร์ (Cu) 63.55 กรัม/โมล

เลขมวลของซิงค์ (Zn) 65.38 กรัม/โมล

เลขมวลของอะลูมิเนียม (Al)	26.98	กรัม/โมล
มวลโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	79.55	กรัม/โมล
มวลโมเลกุลซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	81.38	กรัม/โมล
มวลโมเลกุลอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al ₂ O ₃)	101.96	กรัม/โมล

2.1 การคำนวณร้อยละองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ มีร้อยละของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 100%
คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{63.55}{79.55} \times 100$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 79.89\%$$

2.2 การคำนวณร้อยละองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 โดยโมล

มีร้อยละของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 50% และ ซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 50%
คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{63.55}{79.55} \times 50$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 39.94\%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบซิงค์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{65.38}{81.38} \times 50$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 40.17\%$$

2.3 การคำนวณร้อยละองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 2:2:1 โดยโมล

มีร้อยละของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 40% และ ซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 40%
อะลูมิเนียมออกไซด์เท่ากับ 20%

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{63.55}{79.55} \times 40$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 31.95\%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบซิงค์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{65.38}{81.38} \times 40$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 32.14\%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบอะลูมิเนียม

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{26.98}{101.96} \times 20$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 5.29\%$$

2.4 การคำนวณร้อยละองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วน 6:3:1 โดยโมล

มีร้อยละของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 60% และ ซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 30% อะลูมิเนียมออกไซด์เท่ากับ 10%

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{63.55}{79.55} \times 60$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 47.93\%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบซิงค์

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{65.38}{81.38} \times 30$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 24.10\%$$

คำนวณร้อยละธาตุองค์ประกอบอะลูมิเนียม

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{26.98}{101.96} \times 10$$

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = 2.65\%$$

ภาคผนวก ค

1. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion)

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3(2:2:1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ ค.1 พื้นที่ใต้กราฟของ CO และ Ar ที่เป็นสารตั้งต้นที่ได้จาก GC-TCD

No.	Reactant gas's area (inlet)		
	Ar	CO	$(\text{CO}/\text{Ar})_{\text{in}}$
1	468875	1372912	2.9280981
2	462485	1312290	2.8374758
3	454553	1271275	2.7967586
Average			2.8541108

ตารางที่ ค.2 พื้นที่ใต้กราฟของ CO และ Ar ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก GC-TCD

No.	Reactant gas's area (outlet)		
	Ar	CO	$(\text{CO}/\text{Ar})_{\text{out}}$
1	416301	777052	1.8665629
2	585641	571462	0.9757889
3	730603	678808	0.9291065
4	775034	372586	0.480735
5	595145	489546	0.8225659
6	582836	863407	1.4813893

$$\text{จากสมการ} \quad \% \text{CO Conversion} = \frac{\left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{in,avg}} - \left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{out}}}{\left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{in,avg}}} \times 100$$

เมื่อ $\left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{in}}$ คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$\left(\frac{\text{CO}}{\text{Ar}}\right)_{\text{out}}$ คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ CO ต่อ Ar ในผลิตภัณฑ์

คิดชั่วโมงที่ 1

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{2.8541108 - 1.8665629}{2.8541108} \times 100$$

$$\%CO \text{ Conversion} = 34.6009\%$$

ตารางที่ ค.3 %CO conversion ที่คำนวณได้จาก GC-TCD

No.	(CO/Ar) _{in}	(CO/Ar) _{out}	%CO Conversion
1		1.8665629	34.6009
2		0.9757889	65.8111
3	2.8541108	0.9291065	67.4467
4		0.480735	83.1564
5		0.8225659	71.1796
6		1.4813893	48.0963
Average			61.1752

2. การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuOZnOAl₂O₃(2:2:1)/γ-Al₂O₃ อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ ค.4 ข้อมูลของผลิตภัณฑ์ในชั่วโมงที่ 1 ที่ได้จาก GC-FID

Products	DME	MeOH	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂
Area	1497424	451130	18023	13889	79529	2345	6271	7795
mol _c × n _c	0.0011615	0.000175	6.99 E-06	1.077 E-05	9.253 E-05	3.638 E-06	1.216 E-05	3.023 E-06

คิดชั่วโมงที่ 1

2.1 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity)

$$\text{จากสมการ } \%DME \text{ Selectivity} = \frac{2DME}{MeOH + 2DME + CO_2 + Hydrocarbons} \times 100$$

$$\%DME \text{ Selectivity} = \frac{0.0011615}{0.000175 + 0.0011615 + 3.023E-06 + 0.000126} \times 100$$

$$\%DME \text{ Selectivity} = 79.2519\%$$

2.2 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นเมทานอล (%MeOH Selectivity)

$$\text{จากสมการ } \%MeOH \text{ Selectivity} = \frac{MeOH}{MeOH + 2DME + CO_2 + Hydrocarbons} \times 100$$

$$\%MeOH \text{ Selectivity} = \frac{0.000175}{0.000175 + 0.0011615 + 3.023E-06 + 0.000126} \times 100$$

$$\%MeOH \text{ Selectivity} = 11.93814\%$$

2.3 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน (%HCs Selectivity)

$$\text{จากสมการ } \%HCs \text{ Selectivity} = \frac{HCs}{MeOH + 2DME + CO_2 + Hydrocarbons} \times 100$$

$$\%HCs \text{ Selectivity} = \frac{0.000126}{0.000175 + 0.0011615 + 3.023E-06 + 0.000126} \times 100$$

$$\%HCs \text{ Selectivity} = 8.0365\%$$

2.4 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Selectivity)

$$\text{จากสมการ } \%CO_2 \text{ Selectivity} = \frac{CO_2}{MeOH + 2DME + CO_2 + Hydrocarbons} \times 100$$

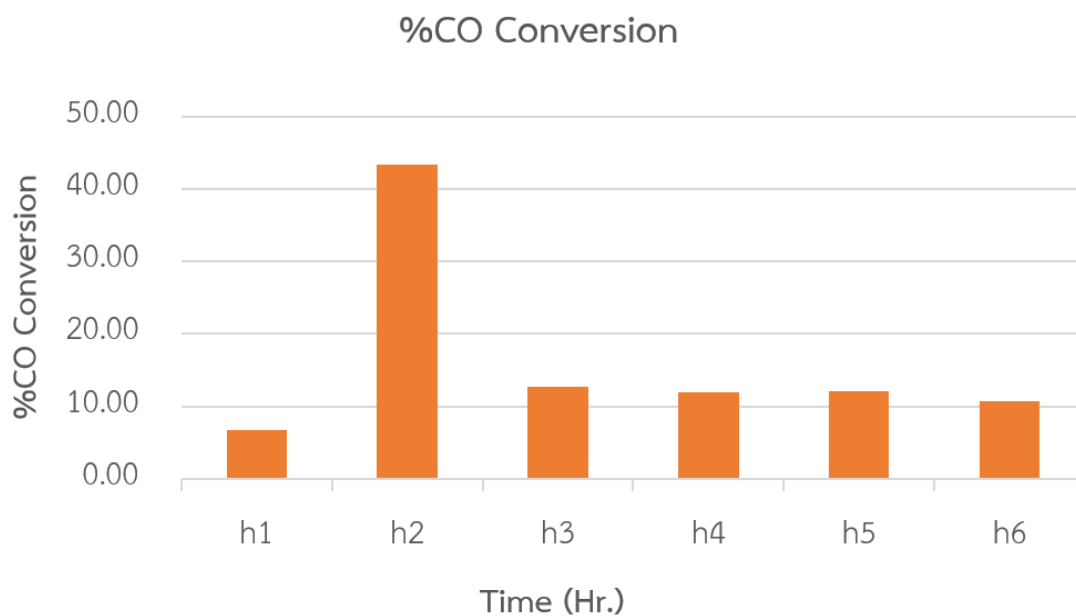
$$\%CO_2 \text{ Selectivity} = \frac{3.023E-06}{0.000175 + 0.0011615 + 3.023E-06 + 0.000126} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ Selectivity} = 0.2063\%$$

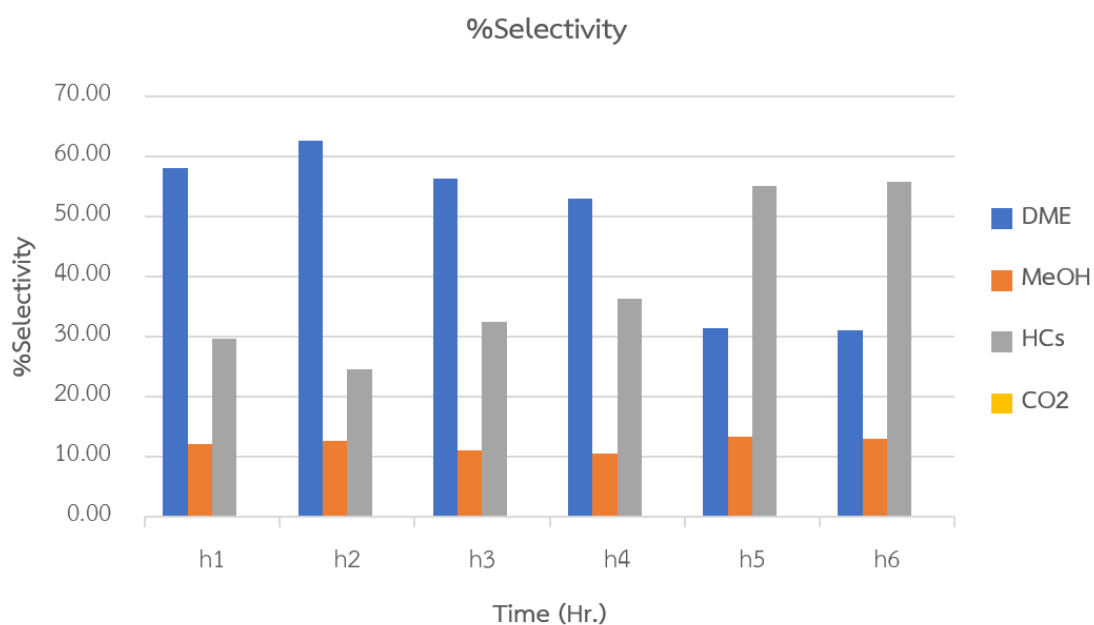
ภาคผนวก ง

ตารางที่ ง.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา C/γ-Al₂O₃

Time (Hr.)	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	6.65	58.09	12.21	29.67	0.03
2	43.42	62.68	12.59	24.68	0.05
3	12.67	56.39	11.07	32.51	0.03
4	11.92	53.09	10.52	36.36	0.03
5	12.03	31.54	13.30	55.12	0.03
6	10.70	31.07	13.09	55.80	0.03



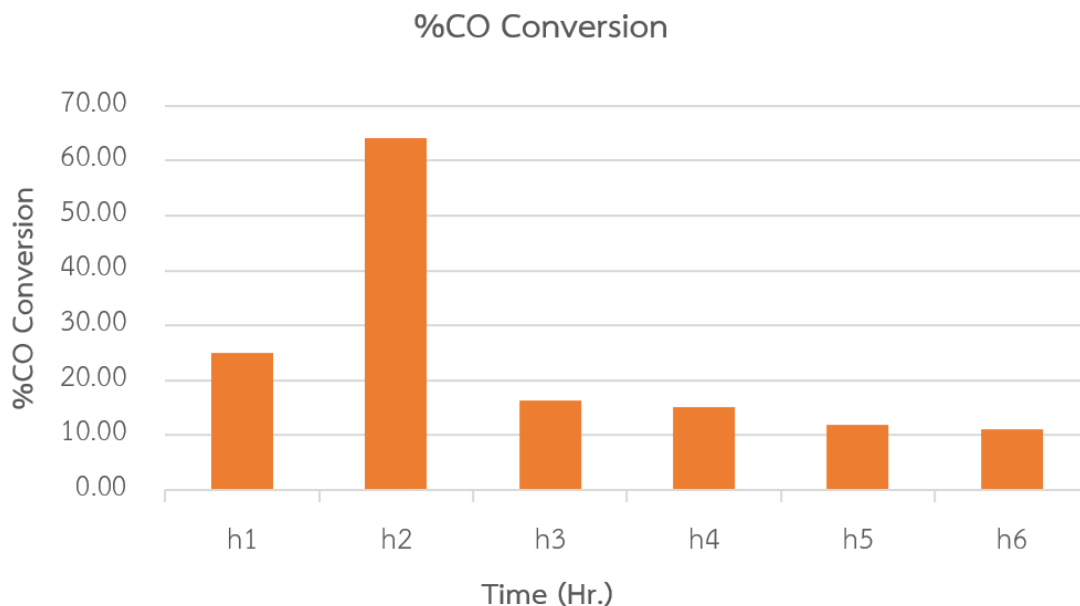
รูปที่ ง.1 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา C/γ-Al₂O₃



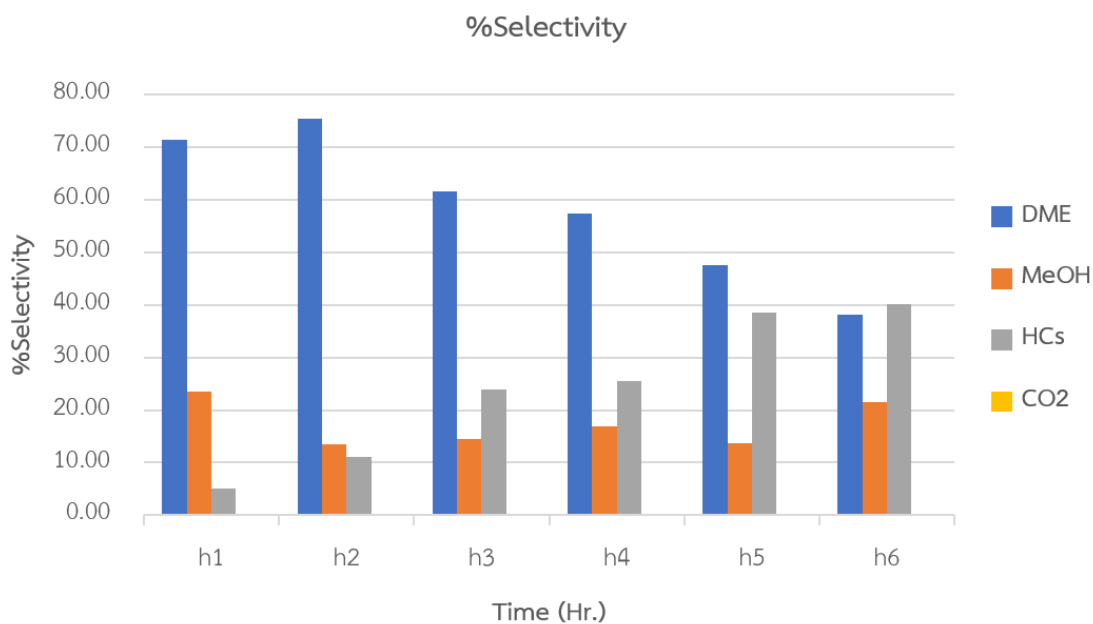
รูปที่ ๒.๒ กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา C/ γ - Al_2O_3

ตารางที่ ๒.๒ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/ γ - Al_2O_3

Time (Hr.)	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	25.03	71.37	23.53	5.03	0.07
2	64.15	75.36	13.46	11.13	0.05
3	16.26	61.59	14.46	23.92	0.03
4	15.21	57.49	16.90	25.59	0.02
5	11.97	47.60	13.73	38.50	0.17
6	11.13	38.21	21.56	40.20	0.03



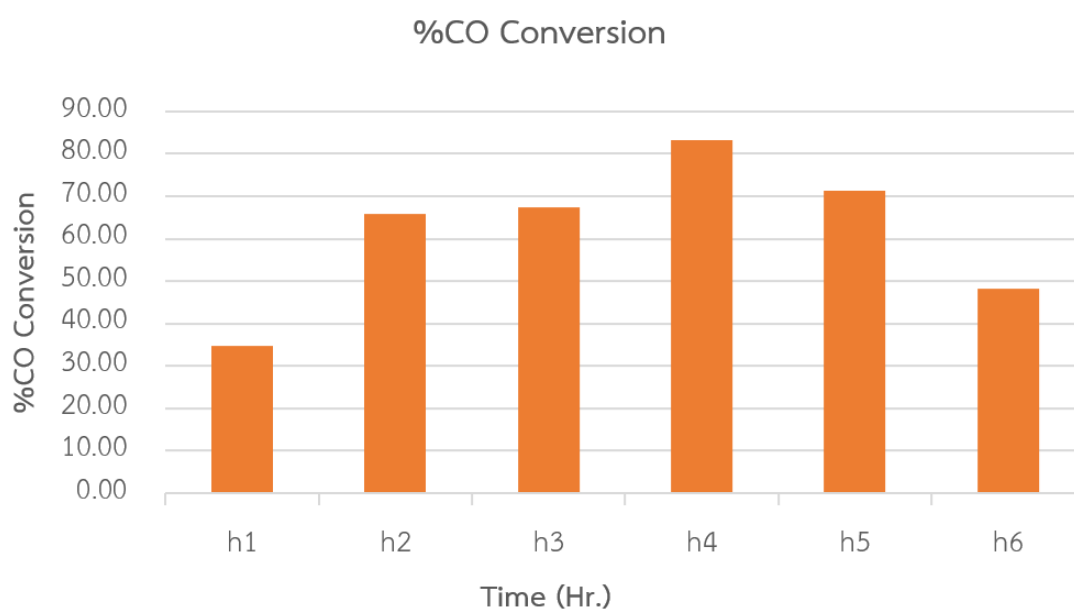
รูปที่ ๓.3 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/ γ - Al_2O_3



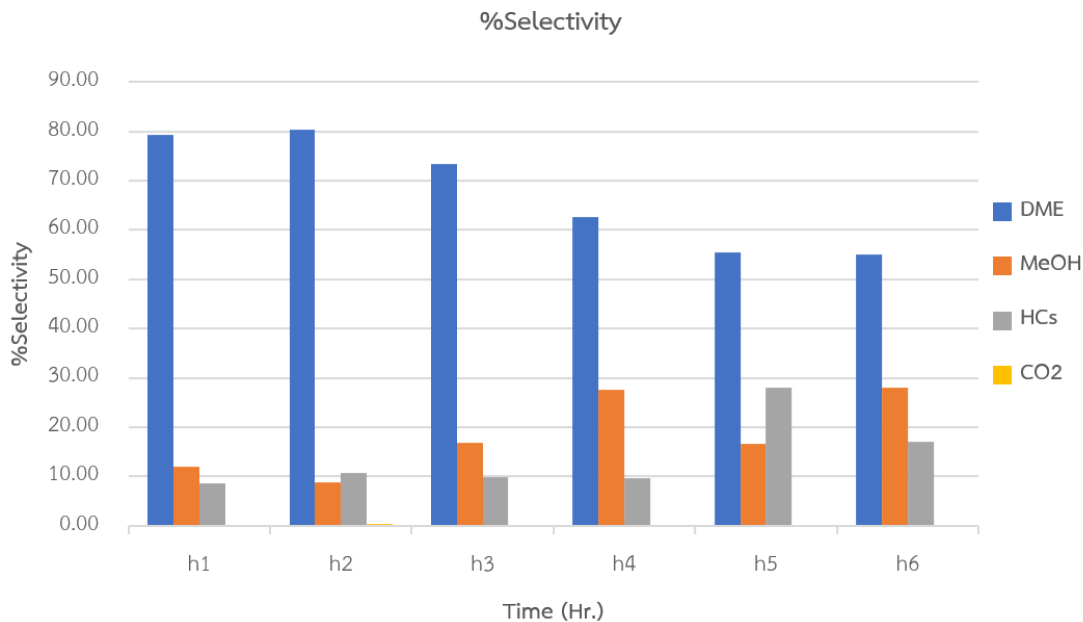
รูปที่ ๓.4 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZ/ γ - Al_2O_3

ตารางที่ ง.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/ γ - Al_2O_3

Time (Hr.)	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	34.60	79.25	11.94	8.60	0.21
2	65.81	80.37	8.68	10.63	0.31
3	67.45	73.38	16.74	9.84	0.04
4	83.16	62.64	27.63	9.64	0.09
5	71.18	55.51	16.54	27.93	0.02
6	48.10	54.97	28.06	16.92	0.05



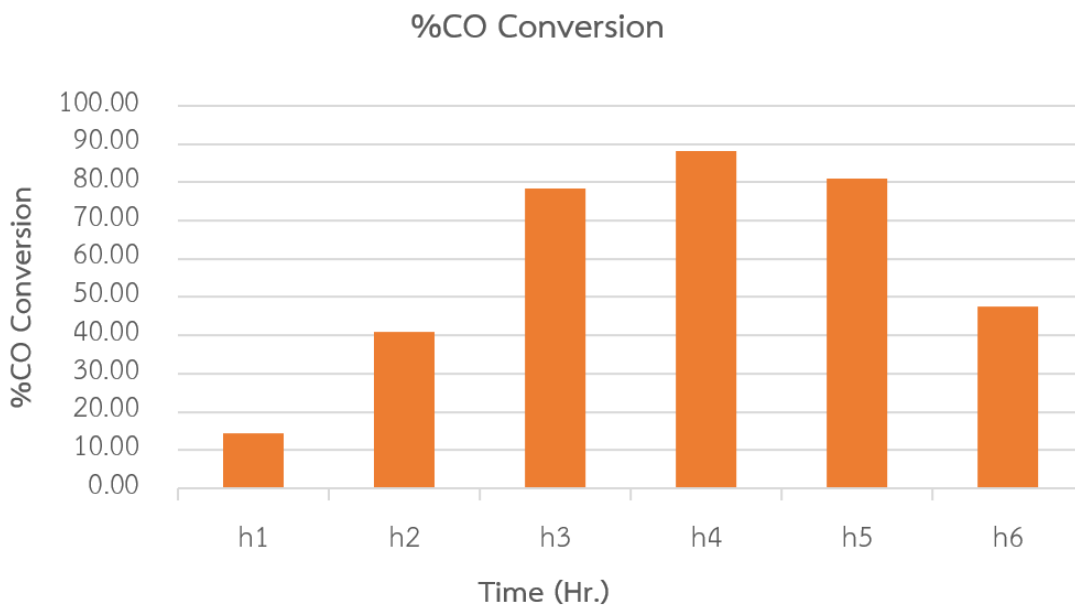
รูปที่ ง.5 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/ γ - Al_2O_3



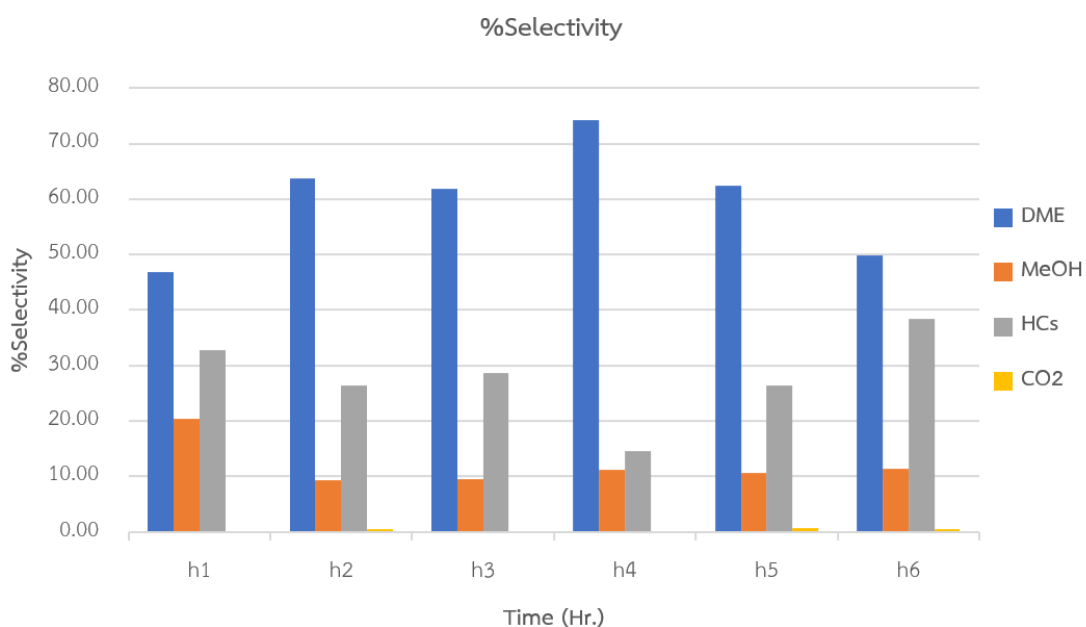
รูปที่ ง.6 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/ γ -Al₂O₃

ตารางที่ ง.4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/ γ -Al₂O₃

Time (Hr.)	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	14.53	46.84	20.40	32.71	0.05
2	40.88	63.78	9.31	26.46	0.45
3	78.31	61.80	9.45	28.64	0.11
4	88.12	74.15	11.15	14.59	0.11
5	80.95	62.41	10.53	26.31	0.66
6	47.59	49.76	11.39	38.35	0.50



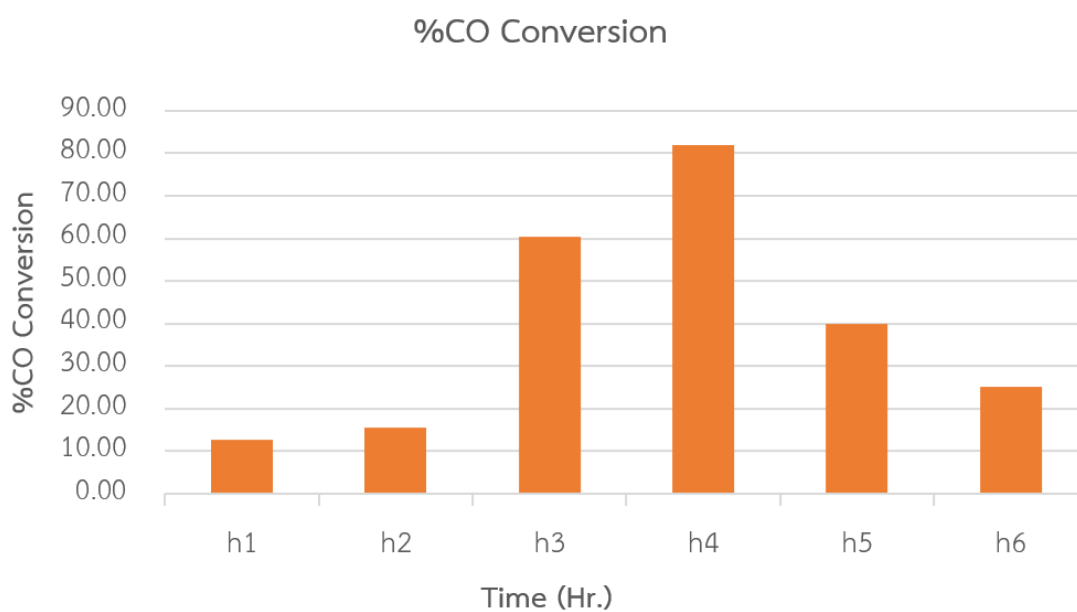
รูปที่ ง.7 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/ γ - Al_2O_3



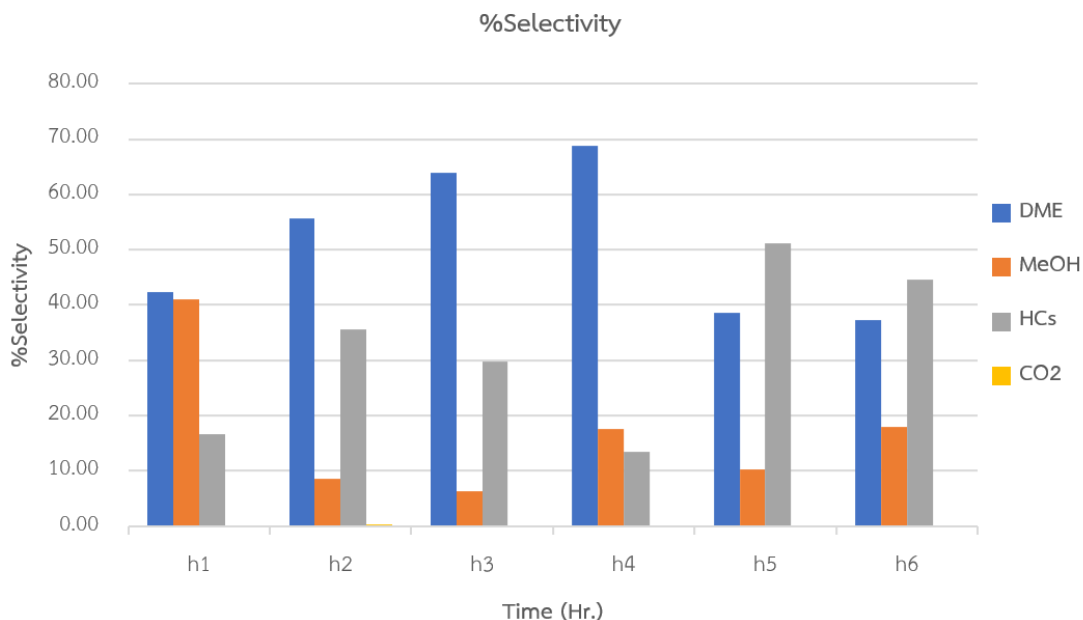
รูปที่ ง.8 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/ γ - Al_2O_3

ตารางที่ ง.5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/HZSM-5

Time (Hr.)	%CO	%Selectivity			
	conversion	DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	12.69	42.34	41.04	16.56	0.06
2	15.54	55.59	8.60	35.57	0.24
3	60.45	63.92	6.26	29.69	0.13
4	81.87	68.85	17.65	13.39	0.11
5	39.87	38.55	10.25	51.15	0.04
6	25.12	37.23	17.98	44.67	0.11



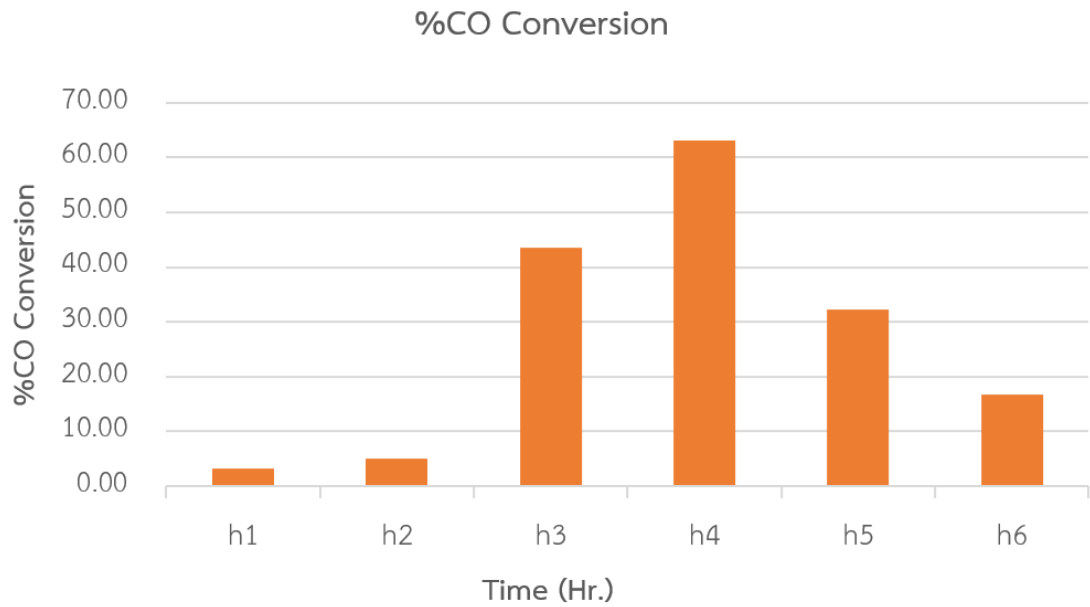
รูปที่ ง.9 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/HZSM-5



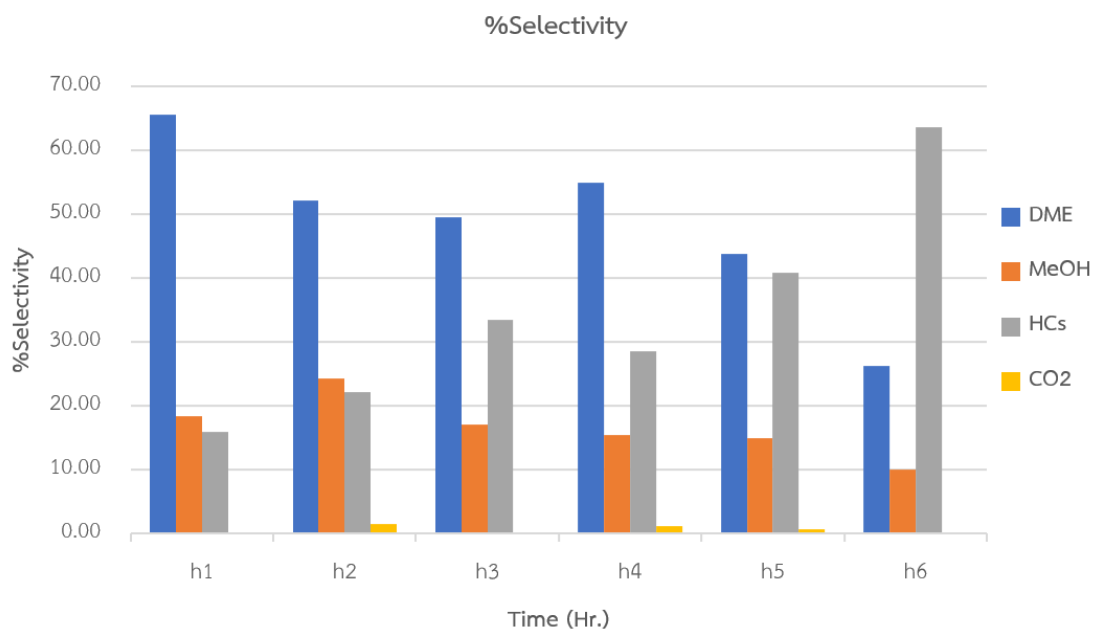
รูปที่ ง.10 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/HZSM-5

ตารางที่ ง.6 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/HZSM-5

Time (Hr.)	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	3.27	65.65	18.35	15.94	0.05
2	5.05	52.14	24.30	20.11	1.45
3	43.50	49.57	16.99	33.40	0.04
4	63.19	54.93	15.44	28.53	1.10
5	32.26	43.78	14.88	40.74	0.60
6	16.64	26.28	9.97	63.67	0.09



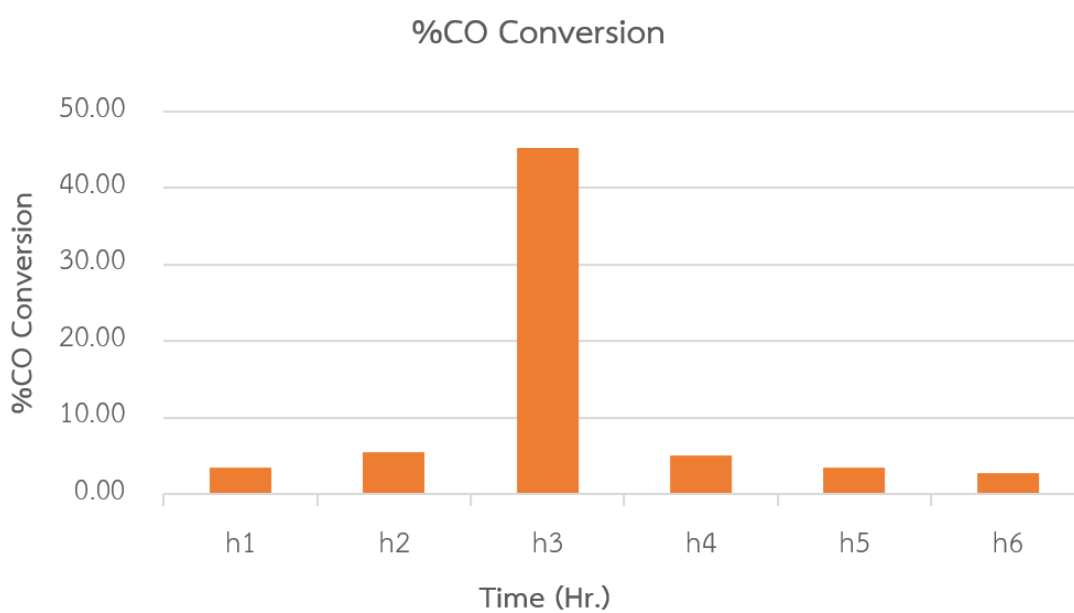
รูปที่ ง.11 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/HZSM-5



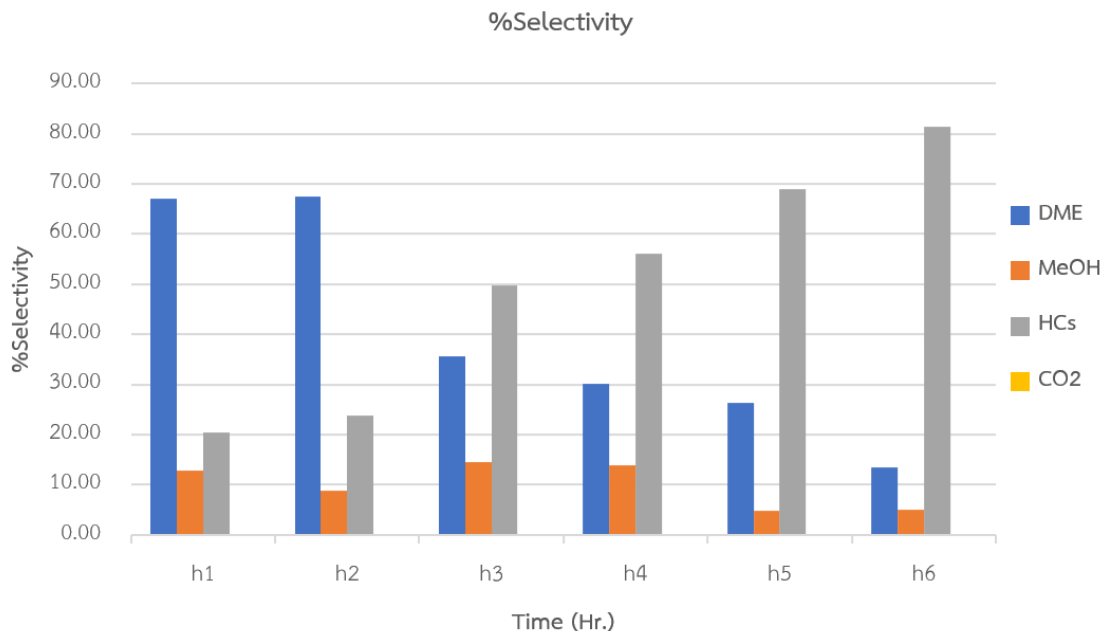
รูปที่ ง.12 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/HZSM-5

ตารางที่ ง.7 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/GO

Time (Hr.)	%CO	%Selectivity			
	conversion	DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	3.40	66.97	12.69	20.29	0.04
2	5.51	67.43	8.82	23.68	0.07
3	45.26	35.64	14.58	49.77	0.00
4	5.03	30.09	13.75	56.10	0.06
5	3.50	26.22	4.80	68.94	0.04
6	2.66	13.50	5.02	81.45	0.03



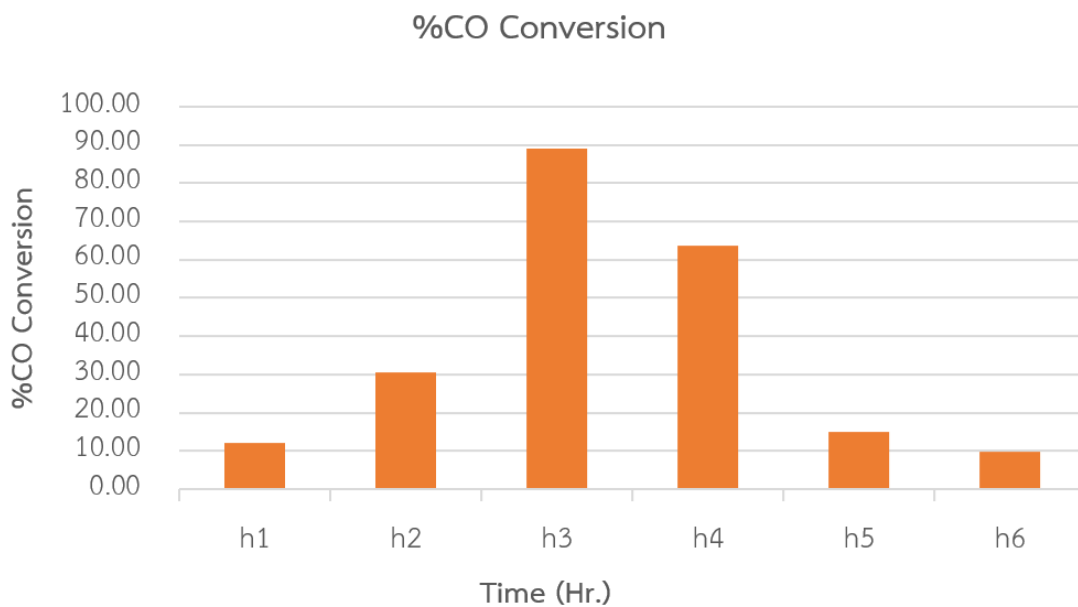
รูปที่ ง.13 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/GO



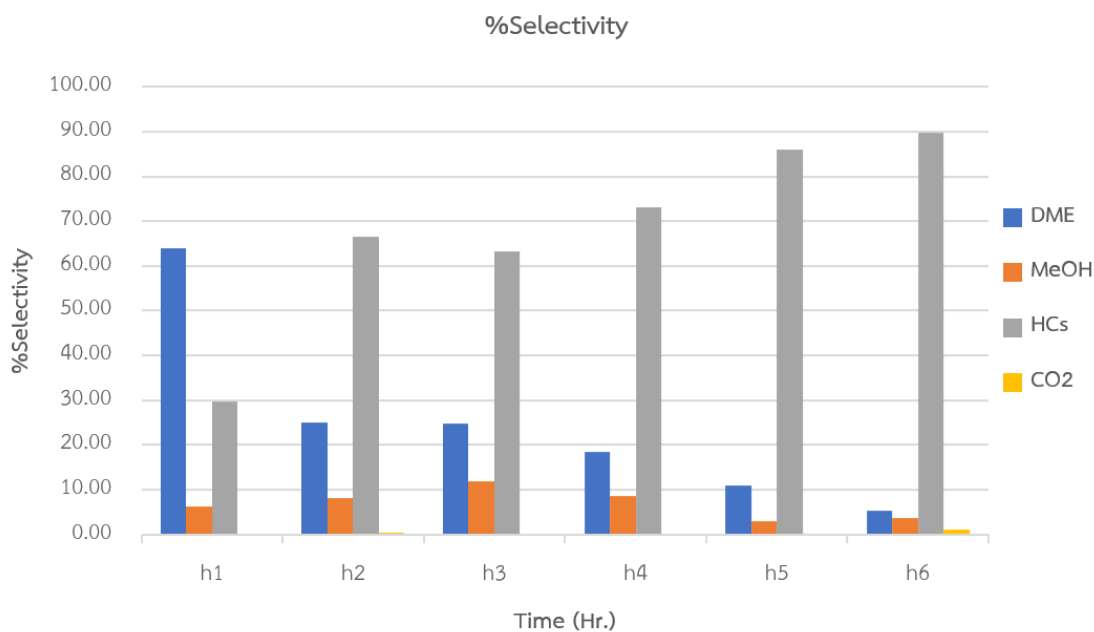
รูปที่ ง.14 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(2:2:1)/GO

ตารางที่ ง.8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในแต่ละชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/GO

Time (Hr.)	%CO conversion	%Selectivity			
		DME	MeOH	HCs	CO ₂
1	12.06	63.92	6.26	29.69	0.13
2	30.66	25.01	8.13	66.45	0.42
3	89.10	24.84	11.93	63.15	0.08
4	63.77	18.40	8.48	73.00	0.11
5	14.86	10.86	3.06	86.10	0.07
6	9.88	5.21	3.77	89.82	1.20



รูปที่ ง.15 กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/GO



รูปที่ ง.16 กราฟแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CZA(6:3:1)/GO

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวฉันทน์ชัชคัย ปิยะบัณฑิตกุล
วัน เดือน ปีเกิด	7 สิงหาคม 2537
ที่อยู่	1389 หมู่บ้านเสนาวิลล่า ซอย 18 ถนนแฮปปี้แลนด์ แขวง คลองจั่น เขต บางกะปิ กรุงเทพมหานคร 10240
ประวัติการศึกษา	2559 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกรดเฉลี่ย 3.37 (เกียรตินิยมอันดับสอง) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2562 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์ เกรดเฉลี่ย 3.55 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนยกเว้นค่าธรรมเนียมการศึกษา
ผลงานทางวิชาการ	[Oral Presentation] November 4 th - 7 th , 2018. “ ASCON-IEEChE 2018 : The 6 th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering. ” Fleur de Chine, Sun Moon Lake, Taiwan. [Publication] Nanchapak Piyabunditgul, Banjong Boonchom, Pesak Rungrojchaipon, Chesta Ruttanapun, Somsak Woramongkolchai and Montree Thongkam. 2018. “ One-step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas on Copper-based Catalyst Incorporated γ -Al ₂ O ₃ . ” <i>The 6th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering (ASCON-IEEChE 2018)</i> . 465-470. [Publication] Montree Thongkam, Nanchapak Piyabunditgul, Banjong Boonchom, Pesak Rungrojchaipon, Chesta Ruttanapun and Somsak Woramongkolchai. 2018. “Effect of Diatomite Modified HZSM-5 Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether from Syngas.” <i>The 6th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering (ASCON-IEEChE 2018)</i> . 495-500.

[Publication] Thanabordee Sonklin, Natnicha Puwapirom, Nanchapak Piyabunditgul and Montree Thongkam. 2020. "Feasibility study on the production of bio-oil from industrial wastewater sludge via pyrolysis process." *The Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON2020)*. RE14-RE18.