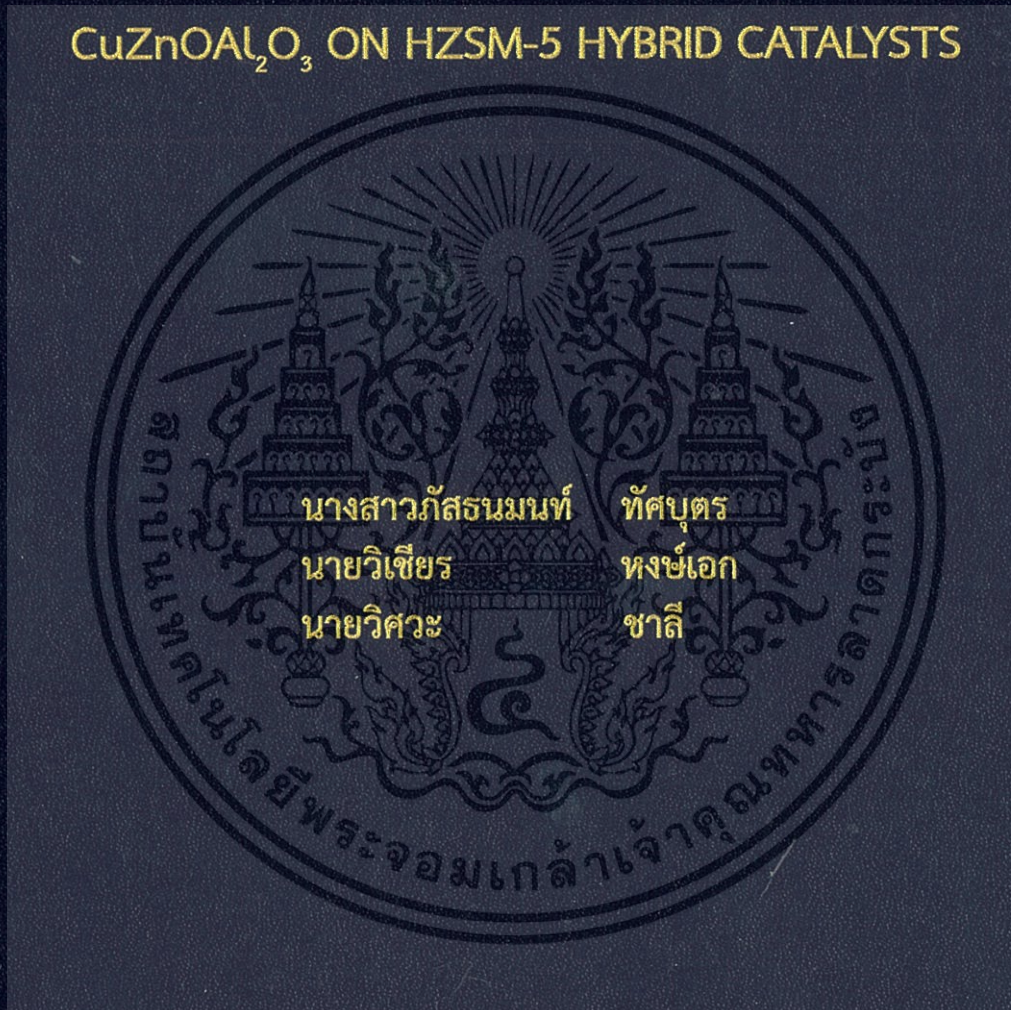


การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์บน  
เอชซีเอสเอ็มไฟว์

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM SYNGAS OVER  
 $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ON HZSM-5 HYBRID CATALYSTS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์บน  
เอชซีเอสเอ็มไฟว์

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM SYNGAS OVER  
CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON HZSM-5 HYBRID CATALYSTS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM SYNGAS OVER  
CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON HZSM-5 HYBRID CATALYSTS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์บน  
เอชซีเอสเอ็มไฟว์

Synthesis of dimethylether from syngas over  
CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on HZSM-5 hybrid catalysts

ชื่อนักศึกษา

นางสาวภัสธมนนท์ ทศบุตร รหัสนักศึกษา 56050436  
นายวิเชียร หงษ์เอก รหัสนักศึกษา 56050599  
นายวิศวะ ชาลี รหัสนักศึกษา 56050608

ปริญญา

วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2559

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)  
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
(เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.การุณย์ สาดอ่อน กรรมการ	Mr. Karunee Sadaoan
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล กรรมการ	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวภัสธมนนท์	ทศบุตร	รหัสนักศึกษา 56050436
	นายวิเชียร	หงษ์เอก	รหัสนักศึกษา 56050599
	นายวิศวะ	ชาลี	รหัสนักศึกษา 56050608
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
ปีการศึกษา	2559		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ		

### บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether, DME) จากแก๊สสังเคราะห์นั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Hybrid catalyst) ซึ่งเป็นการรวมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดเข้าด้วยกันเพื่อนำไปใช้ตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโดยการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ กับตัวเร่งปฏิกิริยากรดมาผสมกันให้สามารถเกิดทั้งกระบวนการการสังเคราะห์เมทานอลและกระบวนการการขจัดน้ำออกของเมทานอลขึ้นพร้อมกัน ทำให้สามารถลดเวลาในการทำปฏิกิริยาและลดต้นทุนในการผลิตลง

โครงการนี้ทำขึ้นเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ผู้ทดลองได้เลือกใช้  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสังเคราะห์มาจาก 2 วิธีด้วยกัน อย่างแรกคือการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  แล้วนำ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) กับ HZSM-5 และอย่างที่สองคือการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation-impregnation) จากนั้นนำตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยวิธีเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ the Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ FT-IR การทดลองจะดำเนินไปโดยเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) และตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 5 สารตั้งต้นที่ใช้คือแก๊สสังเคราะห์ซึ่งมีอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจน ( $\text{CO:H}_2$  ratio) เท่ากับ 1 และมีค่า  $\text{W/F} = 10.38 \text{ ghrmol}^{-1}$  สภาวะของการเกิดปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ โดยประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปรียบเทียบกับ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  บริสุทธิ์ ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเราจะใช้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO Conversion) กับค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas-chromatography ; GC) จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากวิธีผสมทางกายภาพทั้งอัตราส่วน 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1 ให้ผลที่ใกล้เคียงกัน และให้ประสิทธิภาพที่สูงที่สุด เนื่องมาจากการที่มีพื้นที่ผิวสัมผัส และการกระจายตัวที่สูง และขนาดของผลึกที่เล็กที่สุด

**คำสำคัญ :** ไดเมทิลอีเทอร์, แก๊สสังเคราะห์, ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Synthesis of dimethylether from syngas over CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> on HZSM-5 hybrid catalysts
Students	Ms. Pasthanamon Thassabut Student ID 56050436 Mr. Wichiar Hongeak Student ID 56050599 Mr. Wissawa Chalee Student ID 56050608
Degree	Bachelor of Science (B.Sc. Industrial chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2016
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montree Thongkam

### Abstract

Dimethyl ether synthesis from synthesis gas can get by two process that was Methanol synthesis and Methanol dehydration. Both Methanol synthesis process and Methanol dehydration process need to use catalyst in their process. Metal catalyst used in Methanol synthesis and Methanol dehydration can happen by Acid catalyst such as Zeolite. Hybrid catalyst is catalyst that receive by mixing two or more catalyst type for specific used. More of one-step process for synthesis dimethyl ether like to used hybrid catalyst because we can get low cost and short reaction time.

This project was studied about dimethyl ether synthesis from synthesis gas and used hybrid catalyst as catalyst in process. CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on HZSM-5 is catalyst that used in this experimental. It prepare from 2 routes, First is prepare CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Co-precipitation method and then mixing it with HZSM-5 zeolite by Physical mixing method, Second is CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on HZSM-5 prepare by Co-precipitation-impregnation method and characterized by X-ray diffraction method, Scanning electron microscope, the Brunauer–Emmett–Teller (BET) and FT-IR. Activity test were operated in continued flow-type fixed-bed reactor and Catalyst were reduced by 5% H<sub>2</sub> condition used is temperature reaction 250 °C , Pressure 40 bar. Feed were used synthesis gas that had CO:H<sub>2</sub> ratio 1:1 and W/F = 10.38 ghrmol<sup>-1</sup>. Catalyst include with CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on HZSM-5-Physical mixing and CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on HZSM-5 Co-precipitation-impregnation. Product were analyst by Gas-chromatography that have FID and TCD Detector for calculate %COconversion and %DMEselectivity. In result CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on HZSM-5-Physical mixing both 6 : 3 : 1 and 2 : 1 : 1 ratio exhibit high performance because high Cu specific surface area and well Cu dispersion.

**Keywords :** Dimethyl ether, Methanol, Hybrid catalyst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือและความกรุณาจากคณะอาจารย์และอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำปรึกษาแนะนำอย่างใกล้ชิดและเสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษเล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล และ ดร.การุณย์ สาดอ่อน ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้ และคำแนะนำ จนสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้ในโครงการพิเศษเล่มนี้ได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษเล่มนี้

สุดท้ายนี้ ผู้จัดทำขอบคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ และกำลังใจตลอดในการทำโครงการวิจัย

ภัสธมนนท์ ทศบุตร  
วิเชียร หงษ์เอก  
วิศวะ ชาลี

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขต.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether).....	5
2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	5
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	9
2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	16
2.1.4 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....	19
2.2 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas).....	21
2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite).....	23
2.3.1 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	23
2.3.2 ชนิดของซีโอไลต์.....	26
2.3.3 ประโยชน์ของซีโอไลต์.....	27
2.3.4 การตรวจสอบซีโอไลต์.....	28
2.3.5 คุณสมบัติของซีโอไลต์.....	29
2.3.6 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	35
2.4 เครื่องมือวิเคราะห์ และเทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์.....	35
2.4.1 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ.....	35
2.4.2 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุน (BET).....	41
2.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscope).....	45
2.4.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD).....	49
2.4.5 การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	61
2.4.6 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC).....	53
2.5 การทรีตเมนต์ (Treatment).....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปตีพิมพ์หรือเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	58
<b>บทที่ 3</b> วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	61
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	61
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้.....	62
3.3 วิธีการทดลอง.....	62
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	64
3.5 การเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ .....	66
3.6 การวิเคราะห์ผลจากการเร่งปฏิกิริยา.....	67
<b>บทที่ 4</b> ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....	69
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	69
4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5).....	70
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	72
4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR).....	72
4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	74
4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	76
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ในระดับจุลภาค (SEM).....	78
4.3 ผลของการเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	80
4.3.1 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	80
4.3.2 ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์.....	82
<b>บทที่ 5</b> สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	84
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	84
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	85
เอกสารอ้างอิง .....	86
ภาคผนวก.....	88
ภาคผนวก ก ผลการทดลอง .....	89
ภาคผนวก ข การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน และค่าร้อยละการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ .....	100
ภาคผนวก ค ค่าสัดส่วนระหว่างน้ำหนักและอัตราการไหลโดยปริมาตร ( W/F ).....	105

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น .....	5
2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ .....	19
2.5 ลักษณะเปรียบเทียบของ GC Detector ที่สำคัญ.....	57
4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
4.2 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5.....	71
4.3 ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม .....	76
4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ด้วยเทคนิค BET .....	77
4.5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา แบบตกตะกอนร่วม การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม การผสมทางกายภาพ อัตราส่วน 6 :3 :1 และ ที่ได้จากการผสมทางกายภาพ อัตราส่วน 2 :1 :1.....	80
ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	89
ก.2 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	90
ก.3 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	91
ก.4 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	92
ก.5 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	93
ก.6 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	94
ก.7 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	95
ก.8 % Yeild ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1.....	96
ก.9 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จาก การเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1.....	97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก.10 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จาก  
 การเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1..... 98

ก.11 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จาก  
 การเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1..... 99

ข.1 แสดงผลการวิเคราะห์ของพื้นที่ใต้กราฟของสัดส่วนแก๊สคาร์บอนออกไซด์  
 และแก๊สอาร์กอนก่อนเข้าทำปฏิกิริยา ในแต่ละครั้ง..... 100

ข.2 แสดงผลการวิเคราะห์ของพื้นที่ใต้กราฟของสัดส่วนแก๊สคาร์บอนออกไซด์  
 และแก๊สอาร์กอนหลังเข้าทำปฏิกิริยา ในแต่ละชั่วโมง ..... 100

ข.3 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนออกไซด์ในแต่ละชั่วโมง..... 101

ข.4 แสดงผลค่า Area peak จาการวิเคราะห์ของแก๊วตัวอย่างหลังจากการทำปฏิกิริยา..... 102

ข 5 แสดงผลร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์, เมทานอล และสารไฮโดรคาร์บอน  
 ในแต่ละชั่วโมง..... 104



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนผังการผลิตไดเมทิลอีเทอร์.....	6
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยผ่านกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล.....	6
2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม.....	7
2.4 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล....	7
2.5 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง.....	9
2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	17
2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidize-bed reactor).....	18
2.8 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์.....	23
2.9 แสดงหน่วยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ เตตระฮีดรอลสองหมู่ของ $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ .....	25
2.10 แสดงโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์.....	25
2.11 แสดงซีโอไลต์ธรรมชาติ.....	25
2.12 แสดงซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ชนิด HZSM-5.....	27
2.13 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	30
2.14 Zeolite A.....	32
2.15 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายซีโอไลต์.....	33
2.16 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ เอ และ โซดาไลต์ เคจ.....	34
2.17 ไดอะแกรมแสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ.....	36
2.18 โปรไฟล์ $\text{NH}_3$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) $3\text{AgHZSM-5}(11)$ และ $3\text{AgHZSM-5}(28)$ (b) $3\text{AgHZSM-5}(11)$ ที่ทำการวิเคราะห์พีดด้วยเทคนิคแก๊สเซียน และ (c) $3\text{AgHZSM-5}(28)$ ที่ได้ถูกใช้เพื่อทำการวิเคราะห์พีดด้วยเทคนิคแก๊สเซียน.....	38
2.19 โปรไฟล์ $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา; (a) undoped $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{Pd-Ca}(0.06)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) $\text{Pd-Ca}(0.50)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d) $\text{Pd-Ca}(0.93)/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	39
2.20 โปรไฟล์ $\text{H}_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AgHZSM-5}$ และ $\text{AgHZSM-5}$ .....	40
2.21 โปรไฟล์ $\text{H}_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\text{Ga}/\text{HZSM-5}$ , $3\text{Ga}/\text{HZSM-5}$ , $6\text{Ga}/\text{HZSM-5}$ , และ $3\text{Ga}/\text{SiO}_2$ .....	41
2.22 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ.....	42
2.23 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ.....	43
2.24 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์.....	43
2.25 แสดงเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	45
2.26 ลักษณะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	46
2.27 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	46
2.28 โครงสร้างนาโนที่ได้จากการสำรวจโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	47
2.29 ลักษณะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	47
2.30 โครงสร้างที่ได้จากการสำรวจโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	48
2.31 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเห็นาเบเซบระเขยขนทานการค้ำ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.32 เปรียบเทียบเส้นทางเดินลำแสงอิเล็กตรอน ก) แบบส่องผ่าน ข) แบบส่องกราด.....	49
2.33 เครื่อง X-ray Diffractometer .....	50
2.34 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และตัวแปรในสมการของ Bragg .....	50
2.35 กราฟที่ได้จากการทดลองการเลี้ยวเบนของผลึก SiC โดยใช้เครื่องกำเนิดรังสีซินโครตรอน ที่มีความยาวคลื่น 0.6975 อังสตรอม .....	52
2.36 ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟ.....	54
2.37 Flame Ionization Detector (FID) .....	56
2.38 Electron Capture Detector (ECD).....	57
3.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
3.2 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยา.....	66
3.3 แผนภาพเครื่องมือและสถานะที่ใช้ควบคุมการเร่งปฏิกิริยา .....	67
3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed-Bed Reactors).....	67
4.1 (ก.) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ก่อนนำไปเผา และ (ข.) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังนำไปเผา .....	70
4.2 (ก.) ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปผสมกับ HZSM-5 และ (ข.) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการผสม กับHZSM-5 แล้ว.....	72
4.3 แสดง FT-IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาCuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HZSM-5, CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical mixing) และ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating impregnation).....	73
4.4 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5, CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและด้วยวิธีการตกตะกอน ร่วมแบบเอ็บซุ่มเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน (ก.) อัตราส่วนระหว่าง Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ (ข.) อัตราส่วนระหว่างCu: Zn: Al เป็น 2: 1: 1.....	76
4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ก.) และ HZSM-5 (ข.) ที่กำลัง ขยาย 10,000 เท่า.....	78
4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ก.) และ HZSM-5 (ข.) ที่กำลัง ขยาย 5,000 เท่า .....	78
4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 ที่เตรียมด้วย (ก.) วิธีการผสมทางกายภาพ และ (ข.) การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	79
4.8 ผลร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี ตกตะกอนร่วม การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม อัตราส่วน 6 : 3 : 1 และการผสมทางกาย ภาพทั้งอัตราส่วน 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1.....	81

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 ผลค่าร้อยละการเลือกเกิดเฉลี่ยของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอน ซึ่งได้จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วม และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม อัตราส่วน 6 : 3 : 1 และการผสมทางกายภาพทั้งอัตราส่วน 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1 .....	82
4.10 ค่าร้อยละผลผลิตการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมวิธีการผสมทางกายภาพ ในอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม 6:3:1 และ 2:1:1.....	83
ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.503 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 19.49 ml/min .....	89
ก.2 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.503 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 19.49 ml/min.....	90
ก.3 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.501 กรัมและอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.79 ml/min .....	91
ก.4 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.501 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.79 ml/min.....	92
ก.5 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.501 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.79 ml/min .....	93
ก.6 % CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.99 ml/min.....	94
ก.7 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.99 ml/min.....	95
ก.8 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.99 ml/min.....	96
ก.9 % CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา	

เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 21.06 ml/min.....	97
ก.10 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 21.06 ml/min.....	98
ก.11 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 21.06 ml/min.....	99



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
DME	ไดเมทิลอีเทอร์
CuZnAl	คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์
Ratio 6:3:1	อัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่ออลูมิเนียม เท่ากับ 6:3:1
Ratio 2:1:1	อัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่ออลูมิเนียม เท่ากับ 2:1:1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากสถานการณ์ราคา และภาวะการขาดแคลนน้ำมันที่ทั่วโลกกำลังได้รับผลกระทบ ส่งผลให้การพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ (Alternative Fuels) ขึ้นมาทดแทนน้ำมันดิบ เป็นสิ่งที่ประเทศพัฒนาแล้วทั่วโลก เช่น สหรัฐอเมริกา เยอรมันนี อังกฤษ และญี่ปุ่น กำลังให้ความสนใจดำเนินการวิจัยเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทใหม่ๆ จากวัตถุดิบต่างๆ ออกจากกันอย่างแพร่หลาย แม้ว่าปัจจุบันจะมีการพัฒนาพลังงานทางเลือกหลายประเภทขึ้นมาทดแทนน้ำมัน อาทิ ก๊าซ NGV และ LPG หากแต่การนำเชื้อเพลิงดังกล่าวไปใช้ยังมีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ เพราะต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ เพื่อให้สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้ ทำให้เกิดความยุ่งยากในการในการใช้ และเป็นสาเหตุที่หลายคนไม่เปลี่ยนมาใช้กับเชื้อเพลิงทางเลือกดังกล่าว อย่างไรก็ตาม ขณะนี้เชื้อเพลิงชนิดสำคัญที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจศึกษา คือ GTL (Gas to Liquid), BTL (Biomass to Liquid) และ CTL (Coal to Liquid) ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน รวมถึง Dimethyl Ether (DME) ที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้

ในปี พ.ศ. 2538 ที่การประชุมสมาคมวิศวกรรมยานยนต์ (Society of Automotive Engineering: SAE) สหรัฐอเมริกาได้มีการนำเสนอแนวทางการนำ DME มาใช้ในเครื่องยนต์ของรถยนต์ รวมทั้งการศึกษาอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับการผลิต ผลที่ดีต่อสิ่งแวดล้อม นับเป็นการเริ่มต้นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ DME เป็นพลังงานทางเลือกอย่างชัดเจน นับจากนั้นเป็นต้นมาได้มีการทำการศึกษาและทดลองติดตั้งเครื่องยนต์ที่ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิงในยานยนต์เป็นอันมาก ทั้งในยุโรปและเอเชีย โดยการศึกษาส่วนใหญ่มุ่งไปที่รถยนต์ดีเซลขนาดใหญ่ในระบบขนส่งมวลชนของรัฐ และรถบรรทุกขนส่งขนาดใหญ่ ประกอบกับปัญหาราคาน้ำมันที่เพิ่มขึ้นอย่างมากในปัจจุบัน ทำให้การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับ DME เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเป็นไปได้อย่างกว้างขวางมากยิ่งขึ้น เพราะ DME เป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่สามารถผลิตได้ทั้งจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและวัตถุดิบอื่นๆ

การศึกษาผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมของ DME พบว่า DME เป็นสารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) แต่ไม่เป็นพิษ ไม่มีผลต่อการก่อมะเร็งและก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต ครึ่งชีวิตของการสลายตัวของ DME ในชั้นบรรยากาศเป็นเวลาสั้นมากเมื่อเทียบกับก๊าซเรือนกระจกตัวอื่นๆ เช่น CO<sub>2</sub> หรือมีเทน เป็นต้น

นอกจากนี้การศึกษาในแง่การเผาไหม้ของก๊าซ DME ยังพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้จะสะอาดคือ ปราศจากเขม่าและมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยมากอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากในโครงสร้างของโมเลกุลมีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยว ซึ่งไม่มีพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนโดยมีอะตอมของออกซิเจนประกอบเข้ากันอยู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอม ปริมาณออกซิเจนจึงเพียงพอที่จะทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ลักษณะพันธะของโมเลกุลเป็นพันธะเดี่ยวระหว่างธาตุคาร์บอนและออกซิเจน พลังงานของการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าต่ำ ทำให้ความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้น้อยแต่สามารถปลดปล่อยพลังงานเคมีที่อุณหภูมิต่ำกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ จึงมีความเป็นไปได้ในการลดปริมาณความร้อนที่สูญเสียลงได้ แต่อย่างไรก็ตามค่าปริมาณพลังงานที่ปลดปล่อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าน้ำมันหรือเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน นั่นคือหากต้องการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ต้องใช้มวลเชื้อเพลิงมากกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [UCDAVIS CHEMVIGI,2015] การผลิตดีเอเอ็ม อีต้องอาศัยกระบวนการทางเคมีคือ การเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลโดยกระบวนการ Methanol synthesis ดำเนินการโดยใช้ metal oxide (Cu/ZnO, Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME โดยใช้กระบวนการ Methanol dehydration โดยใช้ Solid acid (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ion exchange, zeolite เป็นต้น) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการเตรียมตัวเร่งนั้นมียู่หลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation), เทคนิคแบบโซล-เจล (Sol-gel), เทคนิคการเตรียมแบบผสมทางกายภาพ (Physical mixing), การตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation -impregnation) เป็นต้น หลายงานวิจัยศึกษาการใช้ซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ดีเอเอ็มอีจากเมทานอล พบว่า HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ดีเอเอ็มอีจากเมทานอลพบว่า HZSM-5 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรสูง อย่างไรก็ตาม การใช้ซีโอไลต์ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดผลิตภัณฑ์ชั้นสอง (Secondary product) คือ ไฮโดรคาร์บอนและ Coke ขึ้น เนื่องจากความแรงของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ส่งผลให้ความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อการเกิดดีเอเอ็มอีต่ำกว่า 100% และซีโอไลต์เป็นที่ต้องการมากในอุตสาหกรรมเคมี

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไพร์ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และเทคนิคการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation -impregnation) และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไพร์ด้วยเทคนิค Physical mixing และเทคนิค Co-precipitation-impregnation

1.2.2 ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไพร์ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing และเทคนิค Co-precipitation-impregnation

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีสถานะที่ต้องควบคุมดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้คือ คอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O), ซิงค์ไนเตรต(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) และอลูมิเนียมไนเตรต (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สารช่วยตกตะกอนคือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- อัตราส่วนของ Cu : Zn : Al คือ 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1
- ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอนคือ อุณหภูมิในการตกตะกอน 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 7
- อุณหภูมิในการเผาคือ 350 องศาเซลเซียส

### 1.3.2 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่มมีสภาวะที่ต้องควบคุมดังนี้

- สารตั้งต้นที่ใช้คือ คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และอลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- สารช่วยตกตะกอนคือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- อัตราส่วนของ Cu : Zn : Al คือ 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1
- ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอนคือ อุณหภูมิในการตกตะกอน 70 องศาเซลเซียส และค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 7

- อุณหภูมิในการเผาคือ 350 องศาเซลเซียส
- มีอัตราส่วนระหว่าง  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  : HZSM-5 เป็น 2 : 1 โดยน้ำหนัก

### 1.3.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยวิธีต่อไปนี้

- ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)
- ตรวจสอบพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค BET
- ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวด้วยเทคนิค SEM
- ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

### 1.3.4 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไพร์ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing และเทคนิค Co-precipitation-impregnation

#### 1.3.5 สังเคราะห์ DME ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ภายใต้สภาวะต่อไปนี้

- รีดิวิสต์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 5%  $\text{H}_2$
- ความดัน (Pressure) 40 บาร์
- อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction temperature) 250 องศาเซลเซียส
- $W/F = 10.38 \text{ ghrmol}^{-1}$
- แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ( $\text{H}_2:\text{CO} = 1$ )
- เวลาในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมง

### 1.3.6 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกตรวจสอบด้วย offline Chromatography ที่มี Detector คือ FID (Flame Ionization Detector) อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ TCD (Thermal Conductivity Detector) อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์โตนีลอีเทอร์ได้

1.4.2 สามารถสังเคราะห์โตนีลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  และตัวเร่ง  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  บน Support HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing และ Co-precipitation-impregnation

## 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

แผนการดำเนินการวิจัย										
กิจกรรม/ขั้นตอน	ปี 2559					ปี 2560				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1.ศึกษาข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง										
2.ออกแบบการทดลอง										
3.สังเคราะห์โตนีลอีเทอร์										
4.จัดทำรูปเล่มบทที่ 1-3										
5.วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง										
6.จัดทำรูปเล่มโครงงานพิเศษ										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงแนวคิดทฤษฎี ประวัติและข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เฮกซีเอสเอ็มไพร์ซีโอไลต์ เทคนิคและวิธีการต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงเครื่องมือและเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) [1]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ  $C_2H_6O$  เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของดีเอ็มอีจะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquid petroleum gas , LPG) กล่าวคือมี จุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่  $-25$  องศาเซลเซียส และมีความดันไอ  $0.6$  MPa จึงสามารถ ทาให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่ายทั้งยังมีความสามารถในการลุกติดไฟได้ จึงนิยมนำมาใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลวเนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพคล้ายคลึงกัน อีกทั้ง DME ยังมีค่าเลขซีเทนที่สูงถึง  $55 - 60$  จึงเป็นเชื้อเพลิงที่มีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่ต่ำ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่า DME มีค่าเลขซีเทนที่สูงกว่าทำให้มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล ทั้งยังส่งผลกระทบท่อสิ่งแวดล้อมต่ำกว่า จึงสามารถนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลแทนน้ำมันดีเซลได้ด้วย

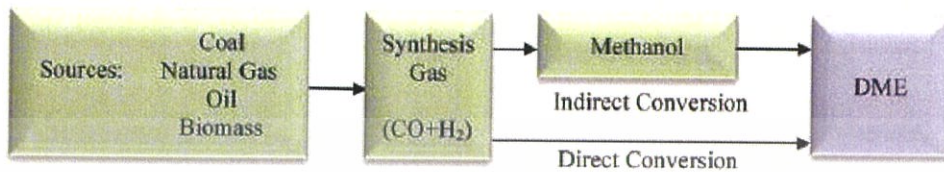
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [2]

สมบัติ	DME	น้ำมันดีเซล	มีเทน	เมทานอล
สูตรโมเลกุล	$C_2H_6O$	-	$CH_4$	$CH_3OH$
จุดเดือด ( $^{\circ}C$ )	$-25$	$180 - 370$	$-161$	$65$
ค่าซีเทน	$55 - 60$	$40 - 55$	$0$	$5$
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ $293$ K	$0.67$	$0.84$	-	$0.79$
ความถ่วงจำเพาะ	$1.59$	-	$0.55$	-
ความดันไอ (atm) ที่ $293$ K	$6.1$	-	-	-
จุดวาบไฟ (K)	$623$	-	$905$	$734$
ค่าความร้อนสุทธิ	$28.9$	$41.86$	$50.23$	$21.1$

#### 2.1.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [1,2]

ดังที่เห็นในรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่า DME สามารถถูกสังเคราะห์ได้ด้วย 2 วิธีด้วยกัน วิธีที่ 1 คือ การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล และวิธีที่ 2 คือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง โดยในการผลิต DME นั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ที่เป็นแบบทำหน้าที่ 2 อย่าง(Bi - functional catalyst) และสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ DME คือ แก๊สสังเคราะห์(Synthesis gas) ซึ่งมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ โดยแก๊สสังเคราะห์นั้นได้มาจากกระบวนการสตีร์มรีฟอร์มมิง(Steam reforming) หรือ กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน(Gasification) จากอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรคาร์บอน



รูปที่ 2.1 แผนผังการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

### 2.1.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน (ก๊าซสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวลหรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบน้ำเกิดเป็น ดีเอ็มอี และน้ำ

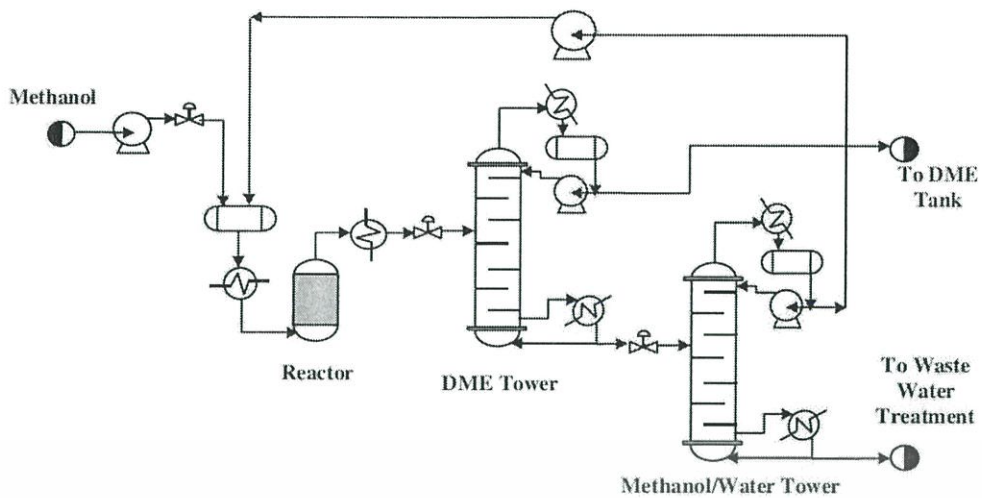


รูปที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยผ่านกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล

แต่เดิม DME ผลิตจากก๊าซสังเคราะห์ในกระบวนการ 2 ขั้นตอน โดยขั้นแรกจะเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นเมทานอลโดยกระบวนการ Methanol Synthesis หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME โดยกระบวนการ Methanol Dehydration แผนผังของกระบวนการนี้แสดงในรูปที่ 2.3 และปฏิกิริยาการผลิต DME จากเมทานอล โดยกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล แสดงดังสมการ 2.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

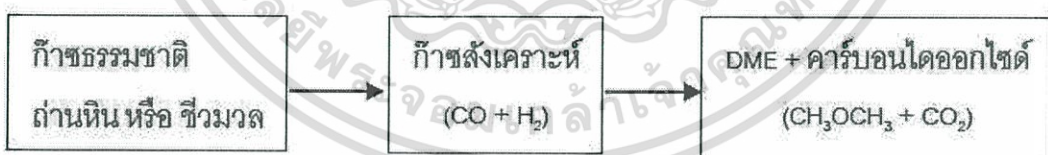


รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม [1]

การสังเคราะห์ DME แบบ 2 ขั้นตอนนั้นมีความยุ่งยากใช้เวลานานและมีต้นทุนในการผลิตสูง ประกอบกับสารละลายเมทานอลที่ผลิตได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อร่างกายและระบบประสาทตาจึงได้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิต DME อย่างต่อเนื่องเพื่อลดเวลาและต้นทุนในการผลิตให้น้อยลง

#### 2.1.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อมคือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ ก๊าซสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง



รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยไม่ผ่านกระบวนการขจัดน้ำออกของเมทานอล

สัดส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์ที่ต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ 2.2



สมการ 2.2 เป็นการรวม 4 ปฏิกิริยาที่เป็นพื้นฐานเข้าด้วยกัน ดังนี้

การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์ :



การสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์ :



Water gas shift (WGS) :



Methanol dehydration :

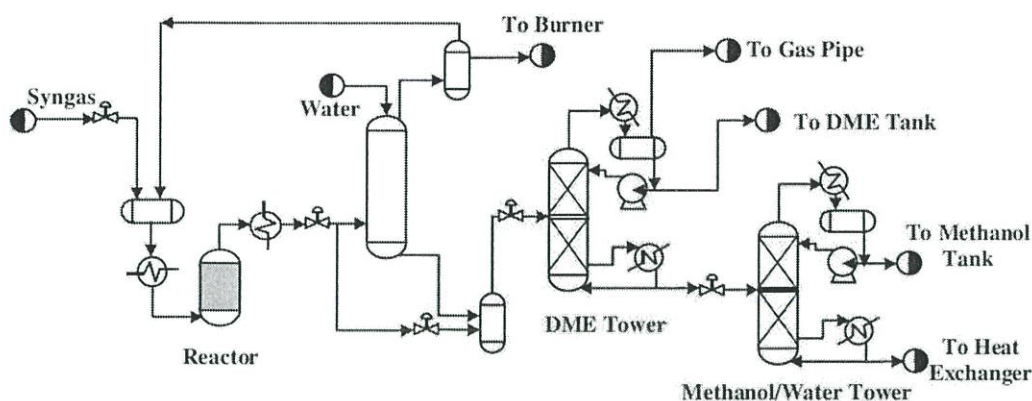


ส่วนการสังเคราะห์จากก๊าซสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นดังสมการ 2.7



สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากก๊าซที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.2 สัดส่วนก๊าซที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงคือ  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.7 สัดส่วนก๊าซที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูงสุดคือ  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 1

ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของก๊าซ  $\text{H}_2/\text{CO}$  ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหิน หรือชีวมวล หรือก๊าซที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และขจัดน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเหลือจากปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่ แล้วแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้าย รูปที่ 2.5 แสดงผังกระบวนการการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง



รูปที่ 2.5 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง [1]

### 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [1]

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ DME เกิดขึ้นมากมายเพื่อเป็นการหาตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง (DME selectivity) และการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและ Coke ต่ำ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (Syngas To DME) คือ bi-functional catalyst ประกอบด้วย ส่วนที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้สองแบบด้วยกัน นั่นคือ ส่วนโลหะออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และส่วนตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็น DME

คุณสมบัติทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ bi-functional คือ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งการสังเคราะห์เมทานอล และการเปลี่ยนเมทานอลเป็น DME ได้ในตัวมันเอง แต่ตัวมันเองมีความสามารถในการนำความร้อนที่ไม่ดีทำให้มีความทนทานต่อความร้อนที่ต่ำ ด้วยเหตุนี้สถานะในการใช้ bi-functional catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิไม่สูงมากอยู่ในช่วง 523-673 K และความดันประมาณ 10 บาร์ ส่วนที่เป็นโลหะออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CuO$  และ  $Cr_2O_3$  และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งที่นิยมใช้ ได้แก่  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $TiO_2-ZrO_2$ , Clay, Alumina-silica, Ion-exchange resin, Boehmite ( $AlOOH$ ) หรือซีโอไลต์ เช่น H-ZSM-5, HY, Mordenite, SAPO, MCM, Ferrierite, Chabazite และ H-beta ในขณะที่เดียวกันเราสามารถปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid ด้วย ซัลเฟต, เซอร์โคเนียม, เหล็ก, ซิลิกา, ฟอสฟอรัส,  $B_2O_3$  และ Raw metal เพื่อให้มีความเป็นกรดที่เหมาะสมในการเกิด การกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) สูง และเกิด by-product (Heavy hydrocarbon และ light olefins) ต่ำ

### 2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งแบบของแข็ง (Solid catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) ซึ่งสามารถแบ่งองค์ประกอบต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนี้

#### 1. โลหะว่องไว (Active metal site)

ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับสารตั้งต้นไว้บนพื้นผิว และทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของโลหะตัวนั้นๆ นั่นคือยิ่งโลหะมีพื้นที่ผิวที่มากก็จะสามารถดูดซับสารตั้งต้นและเกิดปฏิกิริยาได้มากทำให้โลหะตัวนั้นมีความว่องไวที่สูง โลหะว่องไวชนิด โลหะคอปเปอร์ (Cu) เป็นโลหะว่องไวที่ได้รับความนิยมสูงที่สุด

#### 2. ตัวรองรับ (Supporter)

เป็นตัวรองรับและช่วยในการกระจายตัวของโลหะว่องไว ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวที่สูงมากเท่าไรก็จะส่งผลให้โลหะว่องไวสามารถกระจายตัวบนตัวรองรับได้มากเท่านั้น ซึ่งเมื่อโลหะว่องไวสามารถกระจายตัวได้ดีนั้นหมายถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของโลหะว่องไวก็จะเพิ่มสูงมากขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล ได้แก่  $Al_2O_3$  ,  $ZnO$  ,  $SiO_2$  ,  $ZrO_2$  และ  $MgO$  เป็นต้น

#### 3. ตัวส่งเสริม (Promoter)

ช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ช่วยเพิ่มความว่องไวของโลหะว่องไว เพิ่มความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เสื่อมสภาพช้าลง เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ช่วยให้อนุภาคของโลหะว่องไวมีการกระจายตัวที่ดีขึ้น ทำให้เกิดการกระจุกตัวกันของโลหะว่องไวลดลงส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น , โครเมียม (Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว และไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น Water gas shift (WGS)) และช่วยให้ CuO เกิดการรีดิวซ์ได้ดีมากยิ่งขึ้น นอกจากโครเมียมแล้วยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถเป็นตัวรองรับได้ เช่น แมกนีเซียม (Mg) , โบรอน (B) , โคบอลต์ (Co) และ แกลเลียม (Ga) เป็นต้น

### 2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการจัดน้ำออกของเมทานอล

ซีโอไลต์เป็นผลึกชนิดอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโพรง (cage) หรือช่อง (channel) ในโครงสร้าง การนำมาใช้ประโยชน์มักถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ และตัวช่วยแลกเปลี่ยนไอออน มีการนำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งในกระบวนการจัดน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกของเมทานอลเพื่อผลิต DME โดยมักจะกระทำในสภาวะช่วงอุณหภูมิ 250-400 °C ความดันต่ำกว่า 18 บาร์ เมื่อลองเปรียบเทียบซีโอไลต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ พบว่าซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างมีพื้นที่ผิวที่สูง เนื่องจากมีรูพรุนขนาดไมโคร (micro) บนพื้นผิว อย่างไรก็ตามรูพรุนขนาดไมโครนั้นทำให้การแพร่ผ่านรูพรุนของสารในซีโอไลต์ทำได้ไม่สะดวก เป็นผลทำให้ความจำเพาะในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (Selectivity) ต่ำลง และทำให้เกิดผลิตภัณฑ์รอง (by-product) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆเพิ่มมากขึ้นแทน ตัวอย่างของซีโอไลต์ที่ได้รับความนิยม ได้แก่ เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) เนื่องจากมีรูพรุนขนาดไมโคร มีความว่องไวสูงและมีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยามาก แต่ให้ค่าความจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่า 100% เนื่องจากความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งที่ไม่เหมาะสม และรูพรุนขนาดไมโครซึ่งทำให้การแพร่ผ่านทำได้ยากขึ้น ส่งผลให้เกิด DME ต่ำ และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์รองตัวอื่นๆขึ้นแทน

แกรมมาอะลูมินา ( $\gamma - Al_2O_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกตัวหนึ่งที่มีความสนใจมากเนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่สูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกการเกิดปฏิกิริยาสูง ทั้งยังมีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิด DME ที่สูงอีกด้วย แต่ข้อเสียของแกรมมาอะลูมินาคือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชอบน้ำ (Hydrophilic) ทำให้สามารถดูดซับน้ำได้ดี ซึ่งน้ำนั้นจะเป็นตัวที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ และในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกของเมทานอลนั้นจะมีการเกิดน้ำขึ้นซึ่งทำให้แกรมมาอะลูมินาสามารถดูดซับน้ำนั้นและเกิดการเสื่อมสภาพขึ้น ทำให้แกรมมาอะลูมินาไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำออกของเมทานอล

### ความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกของเมทานอล

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำออกของเมทานอล มีผลอย่างมากต่อกระบวนการที่เกิดขึ้น ถ้าความเป็นกรดต่ำเกินไปเมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดที่สูงมากเกินไปจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สูงมากกว่า DME ที่เราต้องการ ซึ่งไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนตัวหนักๆ (Coke) ที่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้

ตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง อาจเป็นกรดชนิดบรอนสเตส (Bronsted acid) หรือ ลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการขจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบน Bronsted acid site และ Lewis acid site

### 2.1.2.3 เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา [1,3]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตมีอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป วิธีหลักๆที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน โดยมีรายละเอียดโดยสรุปดังต่อไปนี้

## 1. เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation)

การเตรียมจากการตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภท ปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) แบบเปียกและนิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลือ อนินทรีย์ต่างๆ การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน (Precipitant) ที่เหมาะสมอย่างช้าๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อลดขีดความสามารถในการละลายลงทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้น ซึ่งการตกตะกอนจะประกอบด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) ของโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอมที่สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้อยู่เสมอ และนอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกัน จะทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy)

การควบคุมการตกตะกอนนั้น สามารถทำได้ด้วยการควบคุมอัตราการผสมกับอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่น ๆ อีก ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่า pH อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้นจำเป็นต้องมีการทิ้งสารละลายเอาไว้ช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการตกตะกอนสามารถให้วัสดุผงที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคเล็ก

## 2. เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เป็นกระบวนการที่จะนำสารโลหะมากกว่าสองชนิดเข้าไปอยู่ตำแหน่งแลตทิซภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary Metal Phosphates) ซึ่งหลักการจะคล้ายกับวิธีตกตะกอนแบบธรรมดาคือเตรียมสารละลายโลหะสองชนิดแล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสฟอรัส พร้อมกับปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสม เพื่อจะทำให้เกิดตะกอน

การตกตะกอนร่วมแบ่งเป็น 3 แบบ คือ แบบแทนที่ในแลตทิซผลึก แบบดูดซับที่ผิว (Surface Adsorption) และแบบดูดจับสารอื่นไว้ในผลึก (Occlusion)

### 1) การตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก

เป็นการตกตะกอนร่วมที่เกิดขึ้นโดยตะกอนที่เกิดขึ้นมีสารปนเปื้อนเข้าไปอยู่ในแลตทิซผลึกของตะกอนโดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป การตกตะกอนร่วมแบบนี้ตะกอนและสารปนเปื้อนจะต้องมีสูตรโครงสร้างหรือโครงสร้างของผลึกเหมือนกัน ไอออนของสารประกอบชนิดหนึ่ง สามารถไปแทนที่ไอออนของสารประกอบอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ในโครงผลึกได้โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไปเราเรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันว่าไอโซมอร์ฟัส (Isomorphous) และเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่าภาวะรูปร่างเหมือนกัน (Isomorphism) ในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก้ไขปัญหาคาการตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก สามารถทำได้โดยแยกไอออนที่เป็นสารปนเปื้อนออกไปก่อน หรือไม่ใช่สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้

## 2) การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับที่ผิว

การตกตะกอนร่วมแบบนี้ที่ผิวของตะกอนจะมีชั้นดูดซับปฐมภูมิ ที่มีไอออนที่เป็นไอออนร่วมของตะกอนและไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สองหรือชั้นทุติยภูมิ จะเป็นแคตไอออน ไอออนซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีสภาพการละลายได้น้อยที่สุดกับไอออนในชั้นดูดซับปฐมภูมิ สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้จะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้คือ

2.1) พื้นที่ผิวของตะกอน สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะมีมากถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมาก และถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวน้อย สารปนเปื้อนจะถูกดูดซับไว้ได้น้อย สำหรับตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กต่อจนวนน้ำหนักของตะกอนเท่ากันดังนั้นตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะดูดซับสารปนเปื้อนไว้ได้น้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็ก

2.2) ประจุของตะกอน ตะกอนที่มีประจุบวก สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแอนไอออนแต่ตะกอนจะมีประจุลบ สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแคตไอออน ทั้งนี้ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ให้สารประกอบที่มีสภาพละลายต่ำได้

2.3) องค์การแตกตัวของแลตทิซไอออนกับไอออนของสารปนเปื้อน ถ้ามีค่ามากจะทำให้เกิดการปนเปื้อนน้อย แต่ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้เกิดการปนเปื้อนมาก

2.4) ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่าน้อยปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่ามากปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่ามากแต่เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับถึงจุดๆหนึ่ง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าคงตัว เพราะไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีก

## 3) การตกตะกอนร่วมแบบจับสิ่งอื่นไว้ในผลึก

การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารปนเปื้อนเข้าไปสอดแทรกภายในผลึกของตะกอนในกระบวนการตกตะกอนเนื่องจากข้างในผลึกมีโพรงมาก ผลึกโตเร็วเกินไปหรือตกตะกอนเร็วเกินไป การย่อยตะกอนจะช่วยให้สารปนเปื้อนหลุดออกมาได้บ้าง ส่วนการล้างตะกอนไม่สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกได้ แต่การตกตะกอนซ้ำโดยการละลายตะกอนแล้วให้ตกตะกอนใหม่ซ้ำอีกครั้งหนึ่งจะทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

## 3. เทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel)

การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล (Sol-gel) เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยมมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น ตัวดูดซับ (Absorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin Films) การเคลือบวัสดุ (Coating) และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุชีวภาพ (Biomaterials) เป็นต้น ซึ่งการเตรียมผงด้วยเทคนิคโซล-เจล ประกอบไปด้วยขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้

1) เตรียมโซลจากการผสมสารตั้งต้นขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณที่เหมาะสมในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคมีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

2) ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยให้แห้งเป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนาไฟฟ้า (Electrolyte) ที่เหมาะสมลงไปเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) จะเป็นกลไกที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการแยกออกไปกองอยู่ก้นด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (Gelation) จะอาศัยกลไกการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

3) ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดแยกไปจากกันในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกไปจากตัวเจลภายใต้สภาวะยิ่งยวด (Supercritical State) หรือภาวะวิกฤติมิติเกิน (Hypercritical State) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัว ทำให้มีความเปราะจึงสามารถลดย่อยเจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

4) ทำการแคลไซน์เจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการ ผงที่เตรียมได้โดยวิธีโซล-เจลจะมีขนาดอนุภาคเล็กละเอียดมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวมาก การเผาผนึกให้เกิดการเกาะตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

#### 4 เทคนิคการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

การเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ หรือพวกโลหะต่าง ๆ โดยปกติจะใช้น้ำทำให้อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous Powder) นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลนี้จะมีแตกต่างจากเทคนิคการตกตะกอน คือ ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้เคียงกับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำคือ 374 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 20 เมกะปาสคาล จึงต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดความดันไอ (Autoclave)

## 5 เทคนิคการเตรียมจากการเผาไหม้ของแข็ง (Solid State Combustion)

การเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ที่สถานะของแข็ง เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่สถานะเป็นของแข็งผสมกันอยู่ วิธีนี้สามารถเตรียมได้โดยการนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง มาชั่งน้ำหนักให้ได้สัดส่วนตามต้องการ แล้วนำมาบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นชนิดใหม่ขึ้นมา กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า การเผา (Calcination)

มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทาปฏิกิริยา เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทาปฏิกิริยาและสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุผงผสม สภาพวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้ว ถ้าใช้อนุภาคของวัสดุผงที่มีขนาดใหญ่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผงผสมก็จะลดลง เนื่องจากอนุภาคของวัสดุผงต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้น นอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทาปฏิกิริยาก็มีผลต่อระยะทางในการแพร่และจำนวนผิวที่อนุภาคสัมผัสกันด้วย

การเตรียมวัสดุผงจากการเผาไหม้ของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่วัสดุผงที่เตรียมได้ มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ (Agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ จึงมีโอกาสทำให้วัสดุผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (Contamination) ปะปนมาด้วย และเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้

## 6 เทคนิคการเตรียมจากคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Irradiation)

กระบวนการเตรียมโดยไมโครเวฟ เป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนด้วยตัวมันเองที่เกิดขึ้นโดยผ่านการดูดซับพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้า เนื่องจากสารจะดูดซับพลังงานไมโครเวฟโดยตรง จึงทำให้ได้รับความร้อนอย่างสม่ำเสมอ รวดเร็ว ใช้อุณหภูมิต่ำกว่าที่จำเป็น โดยทั่วไปจะค่อนข้างใช้เวลาในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังไม่ซับซ้อน และประหยัดพลังงาน โดยได้มีการพัฒนาและนิยมใช้สำหรับซีโอไลต์และวัสดุเซรามิกทั่วไป ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่นิยมใช้อื่นๆจะเห็นว่าวิธีนี้ใช้เวลาสั้นในการสังเคราะห์ ขนาดผลผลิตที่ได้มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ ความบริสุทธิ์สูง และมีรูปร่างหลากหลาย

## 7 การทำให้เอิบซุ่ม (Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไปโดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ซุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น H-ZSM-5 , อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) เป็นต้น

## 8 การผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ ในการสังเคราะห์โคมโพสิทตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีผสมกันทางกายภาพ จะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม หรือการทำให้เอิบขุ่ม

### 2.1.2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation) [1]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลเกิดมาจากหลายสาเหตุด้วยกัน โดยปกติแล้วมักเกิดจากการรวมตัวกันของคอปเปอร์ (Sintering) หรือเกิด coke เนื่องจาก strong acid site หรือเกิดจากความเป็นพิษเนื่องมาจากสิ่งเจือปนที่มากับแก๊สสังเคราะห์ และสิ่งที่มากัดขวาง acid site ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนั้น การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อว่าเกิดขึ้นจากสองปัจจัยคือ acid site ถูกปกคลุม เกิดจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ coke และรูพรุนมีสิ่งกีดขวาง ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถผ่านเข้าไปภายในรูพรุนได้ ดังนั้นสารตั้งต้นจึงไม่สามารถเข้าถึง active site ภายในรูพรุน นอกจากนี้เป็นที่ทราบกันว่าการเกิด coke บนซีโอไลต์เป็น shape-selectivity process นั่นคือขนาดของรูพรุนมีผลต่อการเกิด coke บนรูพรุน ซึ่งพบว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มีการเสื่อมสภาพที่สูงกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กกว่า

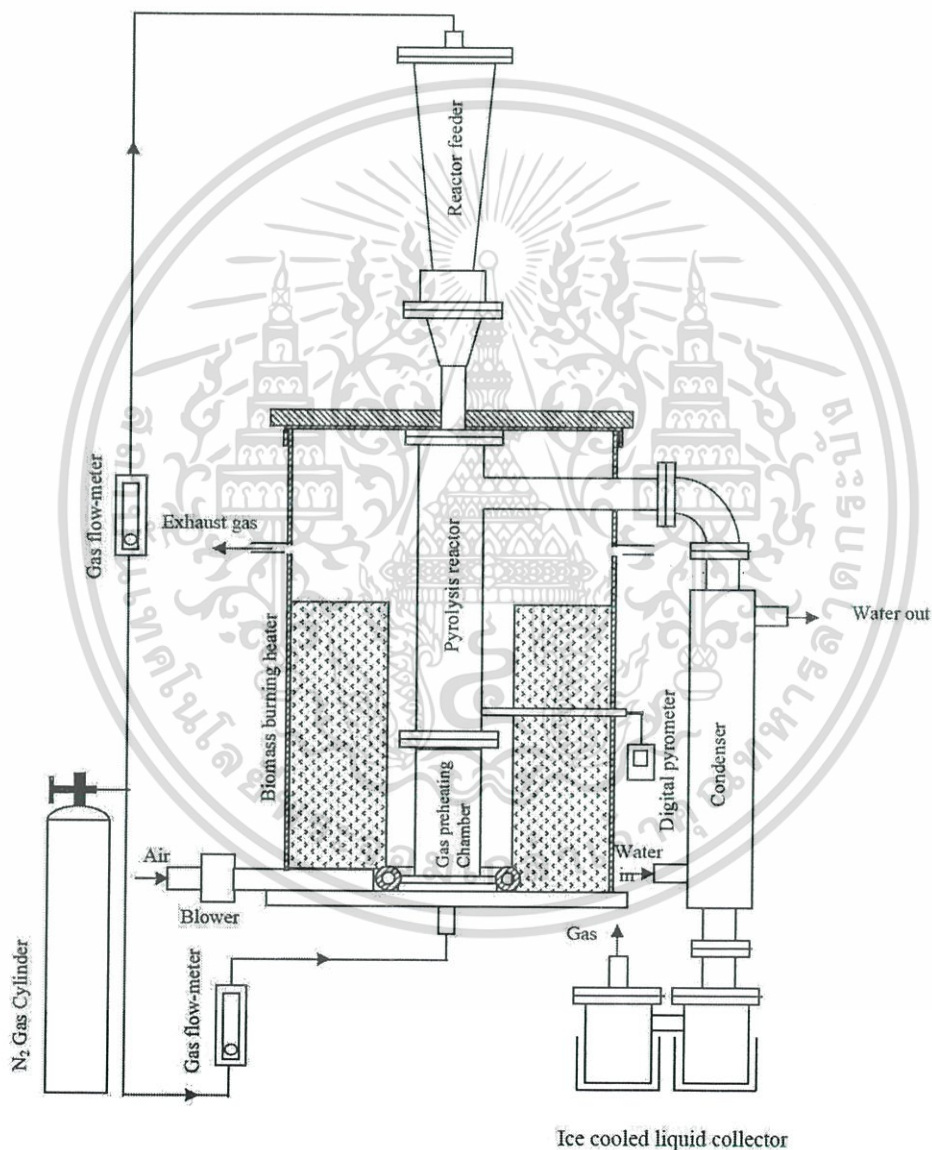
เนื่องจากการใช้ H-ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็น DME ซึ่ง H-ZSM-5 นั้นมักให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นออกมาในปริมาณที่สูงด้วย และเป็นที่รู้กันว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถเปลี่ยนไปเป็น coke ได้และทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น อย่างไรก็ตามการเสื่อมสภาพจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆเนื่องจากมีอนุภาคของไฮโดรเจนซึ่งสามารถขัดขวางกลไกในการเกิด coke ได้ ปรากฏการณ์นี้สามารถควบคุมได้โดยใช้โซเดียม (Na) ปรับปรุงซีโอไลต์เพื่อทำให้ปริมาณของ Bronsted site มีความเหมาะสมและลดความแรงของกรดของ H-ZSM-5 ลงทำให้ลดการเกิดไฮโดรคาร์บอนลง และการเพิ่มซิลิกาใน H-ZSM-5 เป็นวิธีที่ช่วยปรับปรุงความต้านทานในการเกิดไฮโดรคาร์บอนได้

### 2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์โคมโพสิท [1]

#### 2.1.3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากใช้งานได้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายที่ต่ำ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จะมีการจำกัดการแพร่ระหว่างเฟสโดย gas-solid contactor นอกจากนี้การดำเนินงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งยังเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เพราะอุณหภูมิตั้งแต่ทางเข้าจนถึงทางออกของเครื่องปฏิกรณ์จะมีอุณหภูมิที่เหมาะสม

ถึงปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุวัตถุดิบภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้นวัตถุดิบจะไม่มีเคลื่อนที่เลยในขณะที่มีการให้ความร้อนจนกระทั่งวัตถุดิบแตกตัวจนหมด สิ่งเดียวที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในถึงปฏิกรณ์คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหล ถึงปฏิกรณ์นี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุดจึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากในการทดสอบไม่จำเป็นต้องใช้วัตถุดิบปริมาณมากนัก ลักษณะการทำงานของระบบจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องหรือทีละเทเท่านั้น ซึ่งเมื่อวัตถุดิบที่ป้อนเข้าสู่ถึงเกิดปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นเรียบร้อยแล้วก็ต้องทำการเปิดฝาถึงปฏิกรณ์เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งออกจากถึงแล้วป้อนวัตถุดิบชุดใหม่ลงไป เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) [4]

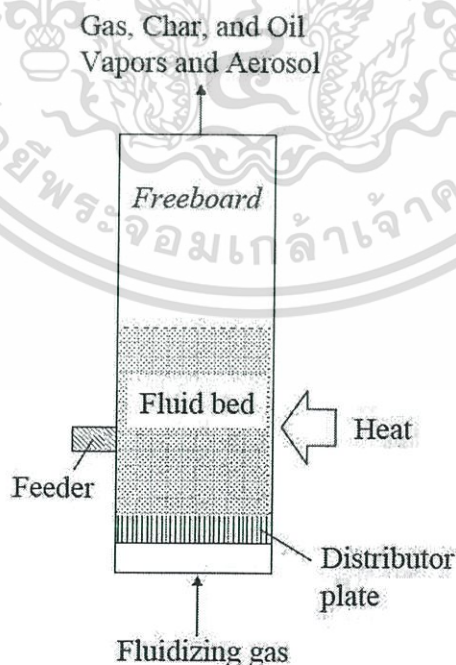
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งแข็งกึ่งเหลว (Slurry phase reactor)

นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว เครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้กันทั่วไปในเทคโนโลยีการสังเคราะห์ไฮโดรเมทัลลิวเทออร์แบบทางตรง คือ Slurry phase reactor โดยใน Three-phase slurry reactors ก๊าซสังเคราะห์จะถูกทำให้แตกเป็นฟองในตัวทำละลายเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มีการลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนที่ดี ในหนึ่งขั้นตอนของการสังเคราะห์สามารถผลิตไฮโดรเมทัลลิวเทออร์ได้ในปริมาณมาก สำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรเมทัลลิวเทออร์ก๊าซสังเคราะห์จะถูกถ่ายโอนไปยังฟองก๊าซและไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลวและจากนั้นจะถูกส่งไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามการควบคุมอุณหภูมิของ slurry phase reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากตัวทำละลายมีความจุความร้อนมาก

### 2.1.3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตไหล (Fluidized-bed reactor)

ถึงปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้น วัสดุจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายในถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นป้อนวัสดุเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุเข้าสู่ถังก็จะถูกก๊าซตัวพาทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุแตกตัวหมดก็ทำการป้อนวัสดุเข้าไปใหม่ จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องแต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถึงปฏิกรณ์ชนิดนี้แสดงได้ดังในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธซ์ (Fluidize-bed reactor) [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไอซ์ได้รับการเสนอโดยนักวิจัย ว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ สมบูรณ์แบบสำหรับการสังเคราะห์ DME เครื่องปฏิกรณ์ลักษณะนี้สามารถจำกัดความร้อนได้ดี เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตามการชนกันระหว่างอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยาและผนังของเครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

## ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [1]

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์	ลักษณะเฉพาะ/การใช้	ประโยชน์ต่อโรงงาน DME	ข้อควรระวัง
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-Bed reactor)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- เรียบง่ายและราคาถูก</li> <li>- เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในแก๊สเฟส</li> <li>- สำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่มีความร้อนต่ำ</li> <li>- มีการเปลี่ยนแปลงสูงโดยลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์</li> </ul>	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา</li> <li>- conversion ของก๊าซสังเคราะห์ต่ำ</li> <li>- Pressure drop สูง</li> </ul>
เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งแข็งกึ่งเหลว (Sturry Phase reactor)	เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในแก๊สเฟส	ควบคุมการถ่ายเทความร้อนได้ดี	<ul style="list-style-type: none"> <li>- อุปกรณ์มีความซับซ้อน</li> <li>- มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา</li> </ul>
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตไหล (Fluidized-Bed reactor)	เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในแก๊สเฟส	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ความต้านทานการถ่ายโอนมวลก๊าซของแข็งต่ำ</li> <li>- ควบคุมอุณหภูมิได้ดี</li> <li>- การเปลี่ยนแปลงสูงและไม่จำเป็นต้องหมุนเวียน</li> <li>- ความดันในการดำเนินการปานกลาง</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับผนังของเครื่องปฏิกรณ์</li> <li>- มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา</li> </ul>

### 2.1.4 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์

#### 2.1.4.1 เชื้อเพลิงสำหรับกำเนิดพลังงานไฟฟ้า [5]

ทั้งนี้เริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทนแต่เกิดปัญหาคือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีเถ้าเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วย ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นโดเมทิลอีเทอร์ต่อไป ซึ่งการจากการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์จะต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวแล้ว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ซึ่งเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิด คือ ถ่านหิน น้ำมัน แก๊สปิโตรเลียมเหลว และโดเมทิลอีเทอร์

#### 2.1.4.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง [6]

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยค่า ซีเทนของโดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนประมาณ 40-55 ดังนั้นถ้าหากใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากนี้โดเมทิลอีเทอร์ยังไม่มีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบ จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่ เผาไหม้ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน

การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์และฝุ่น ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวได้มีการศึกษาและใช้จริงในการขนส่งของรถยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

- 1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของโดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
- 2) การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน
- 3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30
- 4) ลดระยะเวลาในการเผาไหม้และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มมากขึ้น

#### 2.1.4.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน [7]

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยพบว่าโดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว และสามารถ ทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายกว่า เนื่องจากโดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่สูงกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ -25 องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดคือ -42 องศาเซลเซียส ทำให้โดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่าย และด้วยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันจึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานการผลิตเฉพาะโดเมทิล

อีเทอร์ เนื่องจากสามารถใช้โรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

#### 2.1.4.4 เซลล์เชื้อเพลิง [8]

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ทำงานโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้เลยโดยไม่มีการสันดาป จึงมีประสิทธิภาพมากในการลดโอเสี่ย หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน แล้วให้กำเนิดไฟฟ้าและความร้อน การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน แต่ มีเทน เอทานอล และแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อได้คาร์บอนและการแปลงผันเป็นไฮโดรเจนสูง แต่สำหรับไบโเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเมทานอล

## 2.2 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) [9]

แก๊สสังเคราะห์ (Syngas, or synthesis gas) เป็นแก๊สเชื้อเพลิงผสม ส่วนผสมหลักประกอบด้วย ไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ชื่อนี้เพราะถูกใช้เป็นตัวกลางในการผลิต synthetic natural gas (SNG) และ แอมโมเนีย หรือ เมทานอล นอกจากนี้ แก๊สสังเคราะห์ เป็นเชื้อเพลิงในสถานะแก๊สที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง เชื้อเพลิงในรูปของแก๊สนับเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดในการนำไปใช้งาน สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ปัจจุบันเชื้อเพลิงในสภาพแก๊สที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายคือ มีเทน (methane) หรือแก๊สธรรมชาติ (natural gas) และ LPG (liquid petroleum gas) ซึ่งเป็นผลผลิตจากอุตสาหกรรมแยกแก๊ส และโรงกลั่นน้ำมัน ตามลำดับ รวมทั้งใช้ผลิตปิโตรเลียมสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงและตัวหล่อลื่น ในการผลิตแก๊สโซลีนอีกด้วย แก๊สสังเคราะห์เผาไหม้ได้ดี และถูกนำไปใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายในบ่อยๆ แต่มีความหนาแน่นของพลังงานน้อยกว่าครึ่งหนึ่งของแก๊สธรรมชาติเท่านั้น

### 2.2.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ [10]

แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการเคมีร้อนส่วนใหญ่เป็นแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้แก่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ไฮโดรเจน เป็นต้น กระบวนการเคมีความร้อนที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการหลัก แตกต่างกันที่สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming processes) และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification processes)

#### 2.2.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming processes)

เป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวหรือแก๊ส เป็นแก๊สสังเคราะห์ โดยอาศัยสารอื่นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำ กระบวนการที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รู้จักกันอย่างแพร่หลายและใช้การอุตสาหกรรมการได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (steam methane reforming, SMR) กระบวนการนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ (2.8)



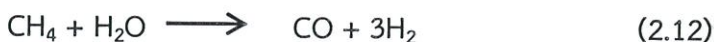
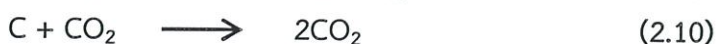
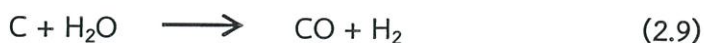
ปฏิกิริยา (2.8) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (Reversible reaction) และเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการดูดความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) โดยทั่วไป กระบวนการนี้จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาด้วย

### 2.2.1.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification processes)

เป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานจากชีวมวลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊ส (แก๊สเชื้อเพลิง) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า  $700^\circ\text{C}$  ผ่านตัวกลางของกระบวนการเช่น อากาศ ออกซิเจนที่มีจำนวนจำกัด หรือไอน้ำ ซึ่งกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจะมีความแตกต่างจากกระบวนการเผาไหม้อย่างสิ้นเชิง โดยการเผาไหม้เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ในหนึ่งกระบวนการเท่านั้น แต่สำหรับกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีภายในของคาร์บอนในชีวมวลไปเป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ (Combustible Gas) โดยอาศัยปฏิกิริยา 2 กระบวนการ โดยแก๊สที่ผลิตได้จะมีคุณภาพที่ดีกว่าและง่ายต่อการใช้งานกว่า ชีวมวล ยกตัวอย่างเช่น สามารถใช้เดินเครื่องยนต์แก๊ส และกังหันแก๊ส (Gas Turbine) หรือใช้เพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลวต่อไป อีกนัยหนึ่ง กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปทางด้านเคมีความร้อน (Thermochemical Conversion Process) โดยอาศัยอากาศ ออกซิเจน หรือไอน้ำ ที่มีอุณหภูมิสูงกว่า

ปัจจุบันมีการพัฒนาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากเชื้อเพลิงแข็งจำพวกชีวมวล หรือขยะมูลฝอย เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลอื่นๆ เช่น ถ่านหิน หรือแก๊สธรรมชาติ เนื่องจากชีวมวลถือเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) ที่สามารถผลิตกลับมาใช้ได้ในระยะเวลายั่งยืน อีกทั้งยังมีไฮโดรเจน ออกซิเจนและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ซึ่งจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

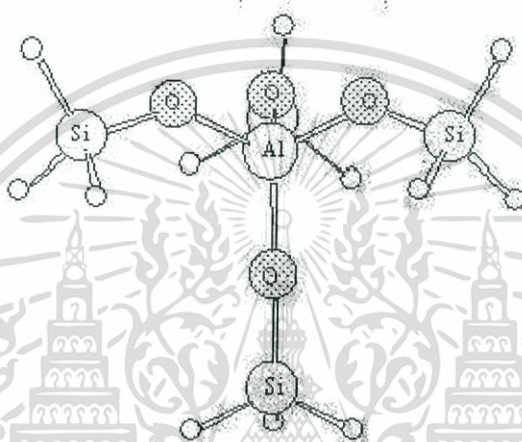
กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลนั้น เริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลส โดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดเป็นปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการ (2.9 – 2.12)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite) [11]

Zeolite คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน(หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม ( $\text{SiO}_4$  หรือ  $\text{AlO}_4$ ) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ  $1 \times 10^{-10}$  เมตร)



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ [11]

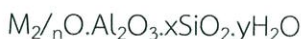
ซีโอไลต์ เป็นสารในรูปแร่อะลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicates) ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติดูดน้ำได้ดี ดังนั้นเมื่อนำไปใช้โดยใส่ลงไปในดินจึงช่วยทำให้ดินมีความสามารถในการอุ้มน้ำได้สูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติอื่นๆ ที่มีคุณค่าอีกหลายประการ เช่น มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกสูงมาก รวมทั้งมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์หลายชนิด ไม่ว่าจะเป็นสารที่ไม่มีพิษหรือสารพิษต่างๆ ที่อาจก่อให้เกิดภาวะปนเปื้อนต่อสิ่งแวดล้อม

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป

### 2.3.1 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นแร่ที่ประกอบด้วย ผลึกของอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีน้ำผลึกของโลหะอัลคาไลน์ หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ซึ่งโดยมากจะเป็นโลหะโซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม สตรอนเชียม และแบเรียม โดยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์จะมีลักษณะเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ของอะลูมิเนียม-ออกไซด์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเจนเตตระไฮดรอล ( $AlO_4$ ) และซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระไฮดรอล ( $SiO_4$ ) ซึ่งประกอบด้วยอะลูมิเนียมซิลิเกต โดยมีการเชื่อมต่อกันของอะตอมแบบไม่สิ้นสุดคือเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer) สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์เป็นดังนี้



$n$  = คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน ( $M$ ) โดยมาก เท่ากับ 1 และ 2 ของโลหะอัลคาไล หรือ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ตามลำดับ

$x$  = คือ จำนวนโมลของ  $SiO_2$  โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

$y$  = คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

### โครงสร้างซีโอไลต์แบ่งออกเป็น

#### 2.3.1.1 โครงสร้างปฐมภูมิ

$SiO_4$  และ  $AlO_4$  แต่ละหน่วย จะจัดเรียงตัวในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) เชื่อมต่อกันโดยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางส่วนอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่จุดยอดมุมสามเหลี่ยมทรงสี่หน้า

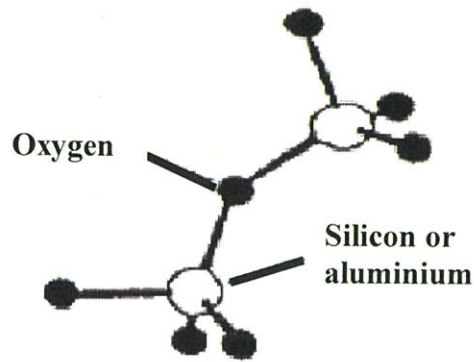
#### 2.3.1.2 โครงสร้างทุติยภูมิ

จะเกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิแต่ละหน่วยมาเชื่อมต่อกัน โดยอาศัยจุดยอดมุมทั้งสี่เป็นจุดเชื่อมต่อ เพื่อให้ได้เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้น โครงสร้างที่เกิดจากโครงสร้างชั้นปฐมภูมิมาเชื่อมต่อกันเป็นวงขนาดเล็กในรูปแบบต่างๆ กัน เช่น สี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม และแปดเหลี่ยมโดยเป็นวงเดียว หรือวงซ้อนก็ได้ เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ

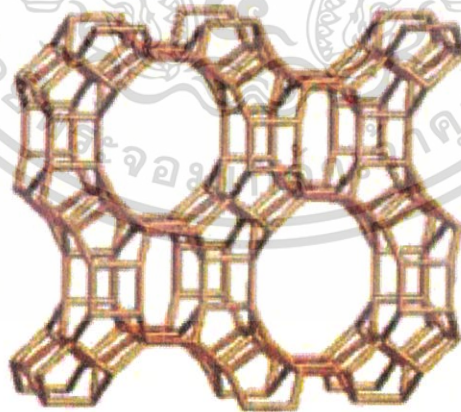
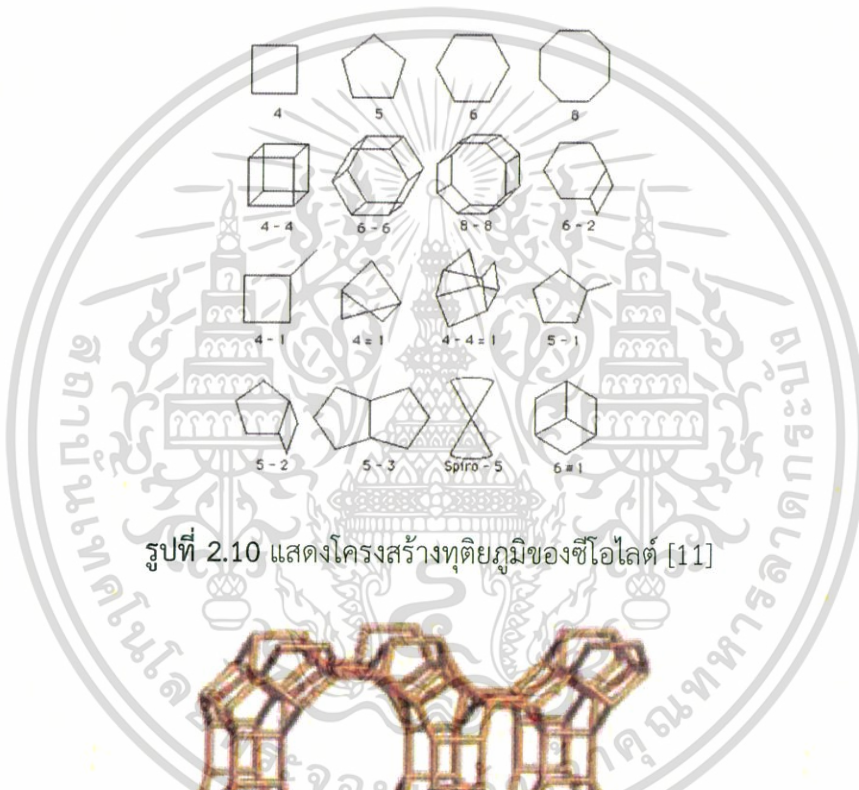
#### 2.3.1.3 โครงสร้างรูปทรงหลายหน้า

เมื่อนำโครงสร้างทุติยภูมิ มาเชื่อมต่อกันจะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่ ซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ทำให้คุณสมบัติของซีโอไลต์นั้นๆ มีคุณสมบัติแตกต่างกันไปด้วย

องค์ประกอบอีกส่วนหนึ่งของซีโอไลต์ คือ ไอออนบวก ซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุลบที่เกิดจากอะลูมิเนียมในรูปทรงหลายหน้า เมื่ออะลูมิเนียมที่มีประจุบวกสามเข้ามาแทนที่ซิลิกอนที่มีประจุบวกในทรงสี่หน้า จึงจำเป็นต้องมีประจุบวกจากภายนอกเข้ามาดุลประจุ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นกรด



รูปที่ 2.9 แสดงหน่วยโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ เตตระอีตรอลสองหมู่ของ  $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$  [11]



รูปที่ 2.11 แสดงซีโอไลต์ธรรมชาติ [11]

เนื่องจากโครงสร้างซีโอไลต์ที่เป็นแบบเปิด ประกอบด้วยช่องว่างและการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลจำนวนมาก ซึ่งมีแคตไอออน และโมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ภายใน โดยสามารถแลกเปลี่ยนกับแคตไอออนอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchange นำไปใช้ในกระบวนการ water softening เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต การค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ water treatment นอกจากนี้โลหะอื่นๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออน ก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน ยังมีคุณสมบัติเป็น reversible dehydration ซึ่งเป็น Molecular sieve ที่ทำให้มีคุณสมบัติต่างจากการดูดซับอื่น และยังแสดงคุณสมบัติเป็นสารดูดซับที่ดีสามารถแยกแก๊สและไอของผสม เช่น แอมโมเนีย ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ ไดออกไซด์ได้ด้วย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างกัน

โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์จะมีความสัมพันธ์กับสมบัติต่างๆ ดังนี้

1. High degree of hydration
2. Low density and large void volume when dehydration
3. Stability of crystal structure
4. Cation exchange properties
5. Uniform molecular sized channels
6. Various Physical properties
7. Adsorptions of gas and vapor
8. Catalytic properties

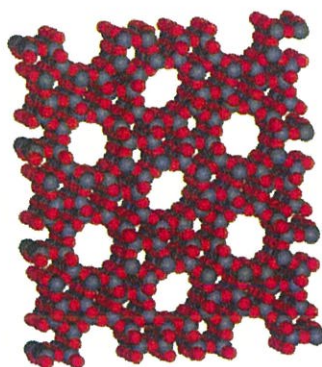
### 2.3.2 ชนิดของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ ซีโอไลต์ที่พบตามธรรมชาติ (natural or mineral zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolite) ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ที่พบตามธรรมชาติมีมากกว่า 35 ชนิด ส่วนซีโอไลต์สังเคราะห์ขึ้นมีถึงประมาณ 100 ชนิด ซีโอไลต์มี 2 ชนิด ดังนี้

2.3.2.1 ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (Mineral zeolites or Naturally occurring zeolites) ซึ่งส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโนหรือไดวาเลนต์เบส (mono and divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น faujasite erionite offretite chabazite clinoptilolite เป็นต้น ซีโอไลต์ธรรมชาติเดิมนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้าง ในทางอุตสาหกรรมใช้เป็น filter ในอุตสาหกรรมกระดาษ หลังจากได้ค้นพบคุณสมบัติการเป็น molecular sieves และ ion exchange จึงได้นำมาใช้เป็น molecular sieves adsorbent ในอุตสาหกรรมแยกก๊าซธรรมชาติและแยกแอมโมเนียในขบวนการกำจัดน้ำทิ้ง

2.3.2.2 ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolite) เกิดจากการทำปฏิกิริยาเบสิกออกไซด์ต่างๆ เช่น  $Al_2O_3$   $SiO_2$   $Na_2O$  และ  $K_2O$  ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ที่มีน้ำผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดได้ตั้งแต่เป็นเจล (gelatin) จนถึงรูปที่เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (sandlike) ได้แก่ Zeolite A, Zeolite Y, Zeolite F, Zeolite M เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 แสดงซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ชนิด HZSM-5 [11]

### 2.3.3 ประโยชน์ของซีโอไลต์

2.3.3.1 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Dehydrogenation, Hydrogenation, alkylation, Aromatization และ Isomerization เป็นต้น

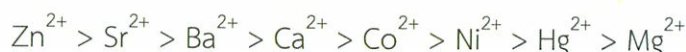
2.3.3.2 ใช้เป็น Sorption agent เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถ ดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด เช่น ใช้ในขบวนการ defying ของ natural gas แยก CO<sub>2</sub> และสารประกอบซัลเฟอร์จากแก๊สธรรมชาติแยกสารที่ทำให้เกิดสารมลภาวะ เช่น SO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub> จากอากาศ เป็นต้น

2.3.3.3 Water softeners ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกในโครงสร้างผลึกกับแคลเซียมไอออนหรือ แมกนีเซียมไอออนได้จึงช่วยลดความกระด้างของน้ำ

2.3.3.4 ใช้เป็น ion exchange resins จากคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นเรซิน เพื่อแลกเปลี่ยนกับไอออนบวก Univalent หรือ Divalent Selectivity ของซีโอไลต์ของไอออนบวกที่เป็น Univalent จากมากไปหาน้อย ดังนี้



สำหรับไอออนบวกที่เป็น Divalent มีดังนี้



พฤติกรรมในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของไอออนบวก เช่น ขนาด ประจุ
- อุณหภูมิ
- ความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลาย
- ชนิดของไอออนบวกที่รวมตัวกับไอออนบวกในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน Aqueous solution)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3.5 ใช้เป็น Detergent builder ซีโอไลต์เป็นที่นิยมในต่างประเทศที่เจริญแล้ว โดยใช้เป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับ ทำผงซักฟอก คือมีค่า Capacity และ Kinetics ซึ่งทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นไปได้อย่างมากและเร็ว นอกจากนี้ ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตได้อีกด้วย ซึ่งฟอสเฟตทำให้พีชน้ำหรือพวกสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ทำให้มีปัญหาในการกำจัดและเมื่อมีการตายแล้วทับถมกันเข้าจึงทำให้น้ำเน่าเสียและสัตว์น้ำที่จำเป็นลดจำนวนลงได้เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

โครงสร้างของซีโอไลต์เป็นแบบเปิดประกอบไปด้วย channel หรือ interconnected void จำนวนมากซึ่งมีไอออนบวกและโมเลกุลของน้ำเกาะเชื่อมอยู่ภายใน ไอออนบวกนี้สามารถเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchanger เมื่อโมเลกุลของน้ำผ่านเข้ามาในช่องว่างทำให้ไอออนที่อยู่ในสารละลายสามารถ แลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในโครงสร้างได้ คุณสมบัติ ดังกล่าวนำไปใช้ในกระบวนการ water softening และ water treatment ปฏิกริยานี้ซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยน  $\text{Na}^+$  กับ  $\text{Ca}^{++}$  ที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง ในขณะที่ปล่อยให้ น้ำกระด้างไหลผ่านเม็ดของซีโอไลต์ ดังนั้นน้ำที่ผ่านออกมาจะมีปริมาณ  $\text{Na}^+$  เพิ่มขึ้นก็จะเป็นการป้องกันการเกิดตะกรันขึ้น นอกจากนี้โลหะหนักอื่นๆ เช่น ตะกั่ว พรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน

ซีโอไลต์ เมื่อได้รับความร้อนโมเลกุลของน้ำภายในช่องว่างจะหลุดออกมาและน้ำจะระเหยออก มาอย่างต่อเนื่องโดยโครงสร้างโมเลกุล (Dehydrated structure) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือบอบสลายหลังจากที่มีการ dehydration แล้วช่องว่างในโครงสร้างโมเลกุลสามารถถูกเติมด้วยน้ำได้เช่นเดิมซึ่งเรียกว่า reversible dehydration

ซีโอไลต์ ได้ชื่อว่าเป็น Molecular sieve เนื่องจากโมเลกุลมีช่องว่างที่สม่ำเสมอจำนวนมากซึ่งสามารถแสดงคุณสมบัติ คล้าย sieve บนโมเลกุลที่มีช่องว่างที่สม่ำเสมอ

### 2.3.4 การตรวจสอบซีโอไลต์

จากการที่ท้องตลาดได้มีการโฆษณาอย่างมากมายเราสามารถตรวจสอบซีโอไลต์ได้โดย

#### 2.3.4.1 การดูด้วยตาเปล่า เราไม่สามารถแยกซีโอไลต์ได้ด้วยตาเปล่า

2.3.4.2 สีของซีโอไลต์ ความเป็นจริงแล้วตัวอะลูมิโนซิลิเกต  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$  ซึ่งเป็นแร่ที่มีคุณสมบัติเป็นซีโอไลต์ขาวบริสุทธิ์ เช่น ที่ใช้ในผงซักฟอกยี่ห้อเปาปุ้นจิ้น แต่ซีโอไลต์ที่เรานำมาใช้ในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ เรานำมาจากธรรมชาติมีเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SiO}_2$  อยู่ประมาณ 65-85% และแร่ธาตุอื่นๆ ปะปนมาในสัดส่วนที่แตกต่างกันไป ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดสีต่างๆของซีโอไลต์ เช่น สีน้ำตาลจะเกิดออกไซด์ของเหล็ก เพราะฉะนั้นสีจึงไม่ใช่ตัวบ่งบอกว่าซีโอไลต์นั้นเป็นของจริงหรือของปลอม มีประสิทธิภาพดีหรือไม่ดี

2.3.4.3 ความฟูหรือความหนักเบาของซีโอไลต์ ก็ได้บ่งบอกถึงความแท้และประสิทธิภาพของซีโอไลต์ เพราะประสิทธิภาพของซีโอไลต์จะวัดเป็นความสามารถในการแลกเปลี่ยน

ประจุบวกต่อน้ำหนักซีโอไลต์ (C.E.C.) ซีโอไลต์เป็นแร่ประเภท “หิน” จึงมีน้ำหนักพอสมควรไม่เบาหรือฟูตามที่เข้าใจกัน

2.3.4.4 การปลอมปนซีโอไลต์ในท้องตลาดนั้นมีจริง โดยการนำเอาดินพวกที่ใช้ทำเซรามิก ดินเผา เทคัม ดินขาว เบนโทไนท์ หรือพวกวัสดุมาบรรจุขาย

2.3.4.5 การตรวจสอบโดยการเอ็กซ์เรย์ (X-Ray Diffraction) เท่านั้นที่จะบอกได้ว่าเป็นซีโอไลต์แท้ และมีโครงสร้างเป็นชนิดใด

2.3.4.6 การวัดคุณสมบัติในการลดปริมาณแอมโมเนียในน้ำ โดยซีโอไลต์ที่ดีจะลดปริมาณแอมโมเนียได้มากกว่าและมีค่าเป็นกลางไม่มีผลต่อพีเอช

### 2.3.5 คุณสมบัติของซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึก มีรูพรุนระดับจุลภาค ทำให้มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่เป็นเอกลักษณ์อยู่ 3 ประการ คือ

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

#### 2.3.5.1 สมบัติการดูดซับความชื้น (Desiccants)

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

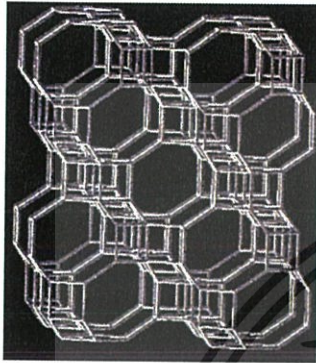
ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่

#### 1. อัตราส่วน Si/Al ratio

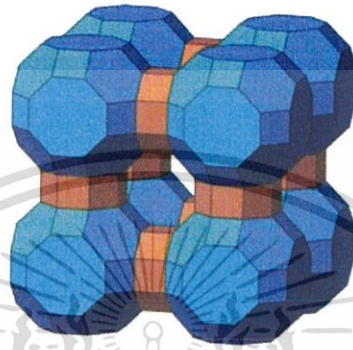
ซีโอไลต์ที่มี อัตราส่วน Si/Al ratio ต่ำ(1-3) เช่น Zeolite A, Zeolite X จะมี negative framework charge และ exchangeable cation สูง ทำให้รูพรุนมี electrostatic field สูง ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ratio เท่ากับ 1 จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ดีที่สุด ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ratio สูงขึ้นไป จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง เราสามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณาความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์โดยตรงจากองค์ประกอบของ unit cell ของซีโอไลต์นั้นๆ

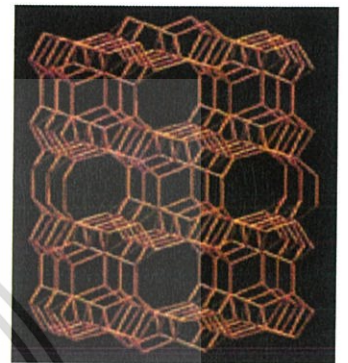
Chabazite	$[\text{Ca}^{2+}_6 (\text{H}_2\text{O})_{40}] [\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$
ZK-5	$[(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})_{12} (\text{H}_2\text{O})_{40}] [\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}]$
Ferrierite	$[\text{Mg}^{2+}_2, \text{Ca}^{2+}_2 (\text{H}_2\text{O})_{18}] [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$



Chabazite



ZK-5



Ferrierite

รูปที่ 2.13 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [11]

เนื่องจากขนาด unit cell ของซีโอไลต์แต่ละชนิดไม่เท่ากัน เราอาจพิจารณาจากจำนวนโมลของน้ำต่อจำนวนโมลของ T-atom หรือ oxygen ดังนี้

- Chabazite  $\frac{40}{36} = 1.1$
- ZK-5  $\frac{44}{48} = 0.9$
- Ferrierite  $\frac{18}{36} = 0.5$

การวัดที่ถูกต้องจะได้จากการทดลองเท่านั้น ซึ่งวิธีที่ง่ายที่สุดคือการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

## 2. ชนิดของ exchangeable cation

ความมีขี้และความสามารถในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์นอกจากจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วน Si/Al ratio แล้วยังขึ้นอยู่กับชนิดของ exchangeable cation ในรูพรุนด้วย ไอออนแต่ละชนิดมี Hardness-Softness ที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของไอออน ทำให้อันตรกิริยาของน้ำกับไอออนบวกแตกต่างกันด้วย โดยไอออนบวกที่มีขนาดเล็กและมีประจุสูงจะมี Charge density สูง จัดเป็น Hard cation และไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่และมีประจุต่ำจะมี Charge density ต่ำ จัดเป็น Soft cation โดยน้ำจะมีอันตรกิริยากับ Hard cation แรงกว่า Soft cation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณา alkali cation พบว่า Hardness เรียงลำดับจาก  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  และพิจารณา cation ในคาบเดียวกัน  $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

**ตารางที่ 2.3** แสดงค่า Isolated vibration และ bonded vibration แบบ Stretching ของหมู่ OH ของน้ำที่ถูกดูดซับในซีโอไลต์ [11]

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

ซีโอไลต์ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ที่มีขนาดเล็กกว่า จะมีความหนาแน่นของประจุมากกว่า นั่นคือ  $\text{Li}^+$  จะดึงอิเล็กตรอนจากออกซิเจนอะตอมของน้ำ ทำให้ O-H bond สั่นลงและมีค่า vibration frequency ของ O-H ของน้ำที่เกิดอันตรกิริยากับ ครรณ จึงมีค่าสูงกว่า  $\text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$  ตามลำดับ

การดึงน้ำจากรูพรุนซีโอไลต์ ต้องใช้พลังงานมากกว่าปกติ เนื่องจากต้องสลาย interaction ต่างๆ ดังนี้

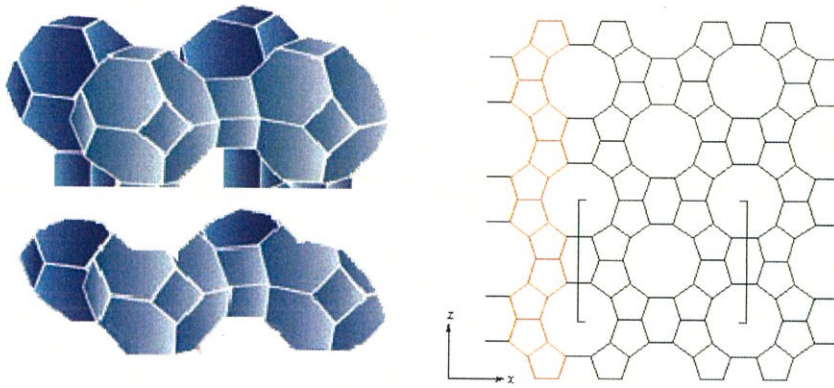
- Water-cation cluster เมื่อมีน้ำดูดซับในรูพรุนเต็มที่
- น้ำกับพื้นผิวที่มี electrostatic field สูง
- Capillary force ในรูพรุน

### 3. ขนาดและลักษณะของรูพรุน

ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าจะสามารถดูดซับน้ำได้ปริมาณมากกว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก แต่อันตรกิริยาของน้ำกับพื้นผิวภายในของซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่จะเกิดได้ไม่ดี

ทำให้การยึดติดของน้ำไม่แข็งแรงเท่ากับซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจาก capillary force ซึ่งจะเกิดได้ดีในรูพรุนขนาดเล็กนั่นเอง เช่น ซีโอไลต์ X มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากกว่าซีโอไลต์ A แต่การยึดติดของน้ำจะต่ำกว่า

นอกจากนั้นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ cage จะมี interaction กับน้ำได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ channel เนื่องจาก water-cation cluster สามารถเกิดขึ้นและคงสภาพได้ดีในโครงสร้างแบบ cage



รูปที่ 2.14 Zeolite A [11]

### 2.3.5.2 สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange)

น้ำที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังสมการ (2.13)



ไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium Ion) ที่เกิดจากปฏิกิริยา สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้



ปฏิกิริยา (2.14) จะเกิดกับเฉพาะซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบสูง ซึ่งดูดซับน้ำได้ดีเท่านั้น [11]

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่า สารละลายภายในรูพรุนของซีโอไลต์ จะมี hydroxide ion ที่มีความเป็นเบสเหลืออยู่ ทำให้สารละลายที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์มี pH สูงถึง 9.5 เมื่อล้างด้วยน้ำ DI จะพบว่าน้ำที่ผ่านการล้างจะมี pH มากกว่า 7 เสมอ เนื่องจากจะเกิด hydrolysis ให้ hydroxide ion ออกมาเรื่อยๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

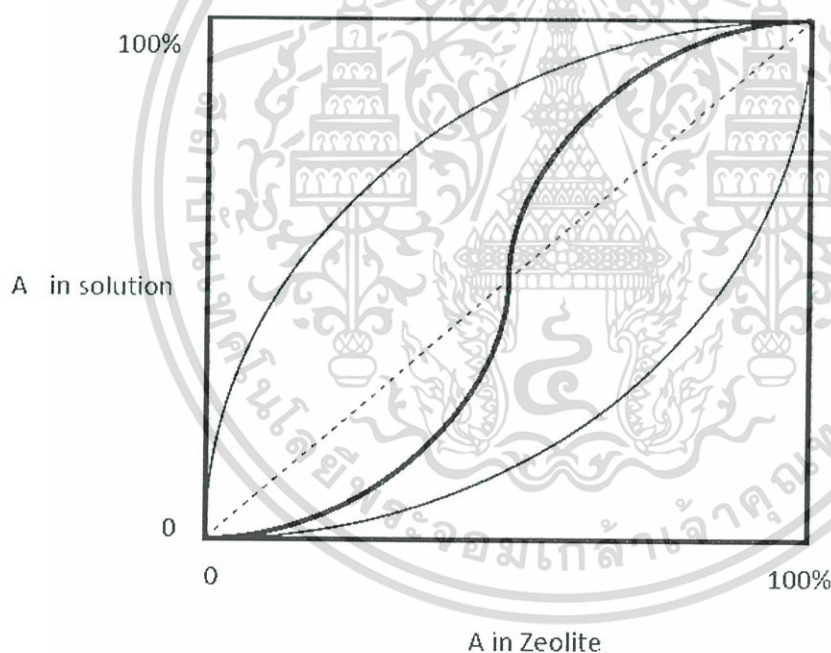
## ไอโซเทอร์มของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Isotherm)

การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นปฏิกิริยาเคมีชนิดหนึ่งโดยมี “สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนบวก” ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่

1. โครงสร้างซีโอไลต์ (Framework)
2. ไอออนบวกที่ติดอยู่ในโครงสร้าง (Exchangable Cation)
3. ไอออนบวกตัวใหม่ (Another Cation)

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

สมดุลการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ขึ้นกับ อุณหภูมิของ การแลกเปลี่ยน ปกติ พิจารณาการแลกเปลี่ยนที่อุณหภูมิคงที่ และความเข้มข้นของไอออนเปลี่ยนไป



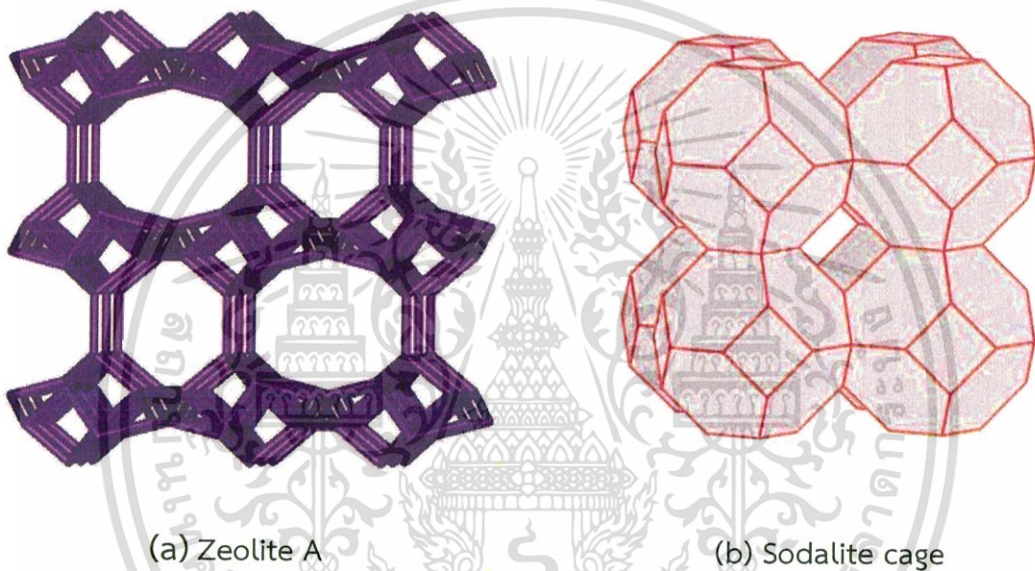
รูปที่ 2.15 แสดงสัดส่วนโมลของไอออนบวก A และ B ทั้งในสารละลายซีโอไลต์ [11]

จากรูป 2.15 หากพิจารณาในส่วนของสารละลาย (แกน Y) เมื่อมีไอออนบวก A อยู่ในสารละลาย 20% อีก 80% ที่เหลือคือ ไอออนบวก B และที่มีไอออนบวกในสารละลาย A 100% ก็แสดงว่าไม่มีไอออนบวก B อยู่ในสารละลายเลย และในทำนองเดียวกันสำหรับไอออนบวกในซีโอไลต์ (แกน X)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

- Hardness-Softness ของโครงสร้างซีโอไลต์ จะพิจารณาจากความหนาแน่นของ negative framework
- ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ จะ hard กว่าซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง
- ซีโอไลต์ที่มี Si/Al เท่ากัน รูพรุนเล็กกว่าจะ hard มากกว่า Cation ที่ hard มี interaction ได้ดีกับซีโอไลต์ ที่ hard เช่น Zeolite X (Si/Al ~1) จะ hard กว่า Zeolite Y (Si/Al ~2.5), Sodalite cage hard กว่า Zeolite A



รูปที่ 2.16 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ เอ และ โซดาไลต์ เคจ [11]

### 2.3.5.3 สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieves)

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

ความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์ จึงเกิดจาก แรงขับทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อให้พลังงานของระบบลดลง การดูดซับจึงเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic Process) เสมอ จะมากหรือน้อยขึ้นกับ interaction ระหว่างผนังรูพรุนซีโอไลต์ (Wall) กับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไว้ ด้วยเหตุนี้ ในสภาวะปกติ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำจึงมีน้ำดูดซับในรูพรุนเสมอ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงขึ้นจะมีความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง แต่จะสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น ดังนั้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำออกจากรูพรุนซีโอไลต์จึงมีความสามารถในการดูดซับสารชนิดต่างๆได้ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับความเหมาะสมระหว่างความความเป็นขั้วของซีโอไลต์และความเป็นขั้วของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ กล่าวคือซีโอไลต์ที่มีขั้วสูง (Si/Al) ต่ำจะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วสูง ส่วนซีโอไลต์ที่มีขั้วต่ำ (Si/Al) สูง จะดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดี

นอกจากนั้น ขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่แตกต่างกันจะมี interaction กับซีโอไลต์ได้แตกต่างกันด้วย เราจึงสามารถซีโอไลต์เป็นสารดูดซับในการคัดแยกโมเลกุลได้อย่างละเอียด แม้ว่าโมเลกุลเหล่านั้นจะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เนื่องจาก configuration และ conformation ที่ต่างกัน ก็ทำให้ความสามารถในการแพร่และการดูดซับในซีโอไลต์ต่างกันไปด้วย ด้วยสมบัติพิเศษและเฉพาะตัวเช่นนี้ เราจึงให้สมญาซีโอไลต์ว่าเป็น ตัวกรองโมเลกุล (Molecular Sieves) นั้นเอง

### 2.3.6 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการให้ความร้อนที่ความดันไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส และความดันสูง การทำปฏิกิริยานี้จะถูกทิ้งไว้ตามระยะเวลา ความดัน และอุณหภูมิที่กำหนด ภายใต้ปริมาณน้ำที่มีมากเกินไป อย่างไรก็ตามได้มีวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ซึ่งซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิน้ำเดือด

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ทำได้โดยการนำแหล่งของซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะผสมกัน ซึ่งไฮดรอกไซด์จะเป็น ตัวช่วยเปลี่ยนซิลิกาให้อยู่ในรูปของซิลิเกต โดยสารละลายที่ผสมกันแล้วเรียกว่าเจล ซึ่งเป็นสาร hydrous metal aluminosilicate ที่เกิดจากการเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ของซิลิเกตและอะลูมินเนตที่อยู่ในสารละลาย โดยมีกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (Condensation-polymerization mechanism) เจลที่ได้สามารถนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการตกผลึกภายใต้กระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ตั้งแต่อุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิประมาณ 175 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม บางครั้งอาจใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้เป็นความดันอิ่มตัว ซึ่งมีความดันใกล้เคียงกับความดันไออิ่มตัว (Saturated vapor pressure) ของน้ำที่อุณหภูมิที่กำหนดระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกอาจมีค่าตั้งแต่สองถึงสามชั่วโมงไปจนถึงระยะเวลาที่เป็นวัน

## 2.4 เครื่องมือวิเคราะห์ และเทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์

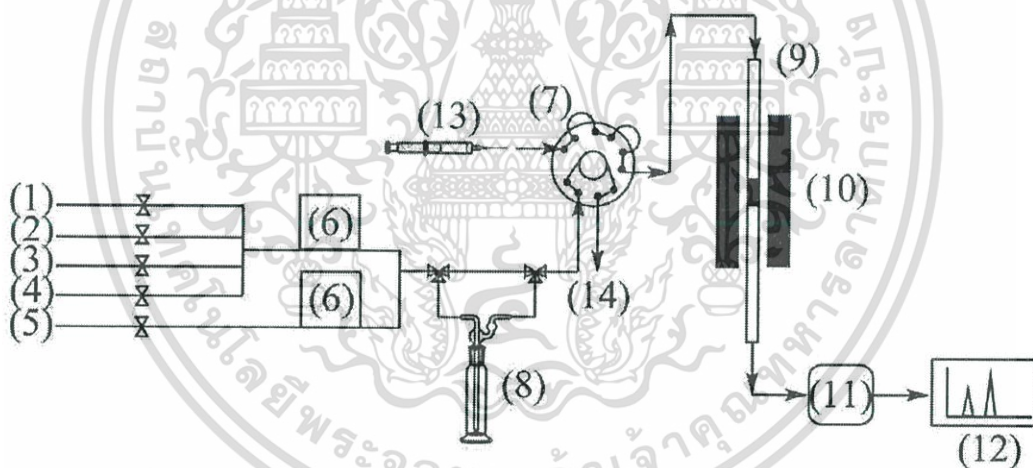
### 2.4.1 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature-Programmed Technique)[12]

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสารที่มีอันตรกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) หรือสารตั้งต้นในการทดสอบปฏิกิริยาเคมี โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ เช่น ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ปริมาณสารที่ถูกคายซับ (desorption) ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกัน ดังจะได้อธิบายต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.1.1 ส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

รูปที่ 2.17 แสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิซึ่งประกอบด้วยแก๊สชนิดต่าง ๆ (1)-(5) ที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสามารถเลือกใช้ได้ตามความเหมาะสม แก๊สที่ออกจากถังจะถูกควบคุมอัตราการไหลด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหล(6) ก่อนจะถูกส่งผ่านไปยังวาล์ว (7) ซึ่งสามารถเลือกให้เข้าท่อปฏิกิริยา (9) โดยตรงหรือให้ผ่านทิ้งไป (14) (โดยการปรับวาล์ว) หรืออาจเลือกให้แก๊สผ่านเครื่องแก้วช่วยให้เกิดไออิ่มตัว (8) โดยเครื่องแก้วนี้จะใส่สารที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งระเหยง่ายเพื่อให้เกิดการดูดซับในตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตัวอย่างที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาระเหยยากอาจใช้การป้อนด้วยเข็มฉีดยาโดยตรงจากตำแหน่งที่ (13) โดยปกติท่อปฏิกิริยานิยมทำด้วยควอตซ์ซึ่งเป็นวัสดุที่ทนอุณหภูมิสูงและเฉื่อยต่อปฏิกิริยา โดยจะบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาในท่อซึ่งกันด้วยใยควอตซ์ หรือเศษควอตซ์เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถบรรจุอยู่ในท่อปฏิกิริยาได้ และท่อปฏิกิริยานี้จะวางไว้ในเตาเผา (10) ซึ่งสามารถควบคุมหรือโปรแกรมอุณหภูมิได้ สารที่ออกจากท่อปฏิกิริยาจะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัด (11) ชนิดต่าง ๆ เช่น ตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer; MS) ตัวตรวจวัดชนิดไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (flame ionization detector; FID) หรือตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน (thermal conductivity detector; TCD) Liu et al. (2005) และจะถูกประมวลผลออกมา (12)



รูปที่ 2.17 ไดอะแกรมแสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ (ปรับปรุงจาก Buzek and Lnenickova (2010)) (1)-(5) แก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อากาศหรือออกซิเจน (Air/O<sub>2</sub>), ไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>), (6) เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (mass flow controller), (7) วาล์วชนิด 10 ช่อง, (8) เครื่องแก้วบรรจุสารที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดไออิ่มตัว (saturator), (9) ท่อปฏิกิริยาควอตซ์, (10) เตาเผา, (11) ตัวตรวจวัด (detector), (12) หน่วยประมวลผล (13) เข็มฉีดยาตัวอย่างที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพาของแก๊ส, (14) ทางออกของแก๊ส [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

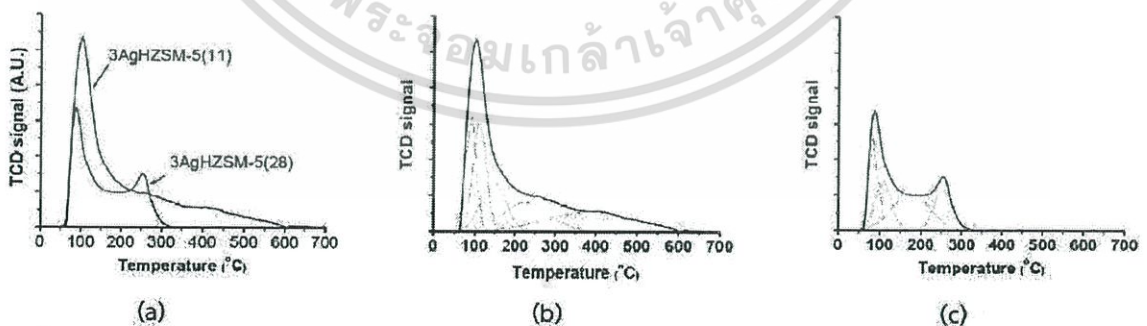
### 2.4.1.2 ชนิดของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

#### 1. เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature-programmed desorption ; TPD)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊สและตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินที่ว่องไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรดสารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่าเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ -TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ -TPD) พื้นที่ได้พิกที่แสดงการคายซับ จะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตามต้องการ) เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว ในขั้นตอนนี้อาจใช้แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศ (หรือออกซิเจน) หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตรต่อนาที่จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) จากนั้นจะผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวถูกดูดซับไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ปกติทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อยเพื่อกำจัดตัวถูกดูดซับในส่วนที่มากเกินไป ให้คงเหลือเฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 องศาเซลเซียสต่อนาที่) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน หรือตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวถูกดูดซับ ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่มีซิลิกอนและอลูมิเนียมเป็นส่วนประกอบ โดยอลูมิเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นเตตระไฮดรอล ทำให้มีประจุลบเกิดขึ้น และมีไอออนประจุบวกสำหรับทำหน้าที่ดุลประจุ (charge balancing cation) ซึ่งในกรณีของ HZSM-5 คือ กรดบรอนสเตด (Brønsted acid site;  $\text{Si-OH-Al}$ ) ปกติซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 จะแสดงพีคของการคายซับแอมโมเนียใน 2 ช่วงอุณหภูมิ ช่วงแรกอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียสแสดงการดูดซับทางฟิสิกส์ (physisorption) เกิดขึ้นเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{Si-OH}$ ) ของซีโอไลต์ หรือจากโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ (non-zeolitic impurity) ในช่วงที่สองอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส แสดงการดูดซับทางเคมี (chemisorption) เกิดขึ้นเนื่องจากตำแหน่งกรดบรอนสเตด จากรูปที่ 2.18a ตัวเร่งปฏิกิริยา 3AgHZSM-5(11) และ 3AgHZSM-5 (28) ที่ได้รับการแลกเปลี่ยนซิลเวอร์ไอออนในปริมาณที่เท่ากัน ( $\sim 3$  เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) บนซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 11 และ 28 ตามลำดับ แสดงพีคของการคายซับแอมโมเนียในหลายช่วงอุณหภูมิ (เมื่อทำการวิเคราะห์ที่พิกด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (รูปที่ 2.18b-c) โดยปรากฏพีคของการคาย

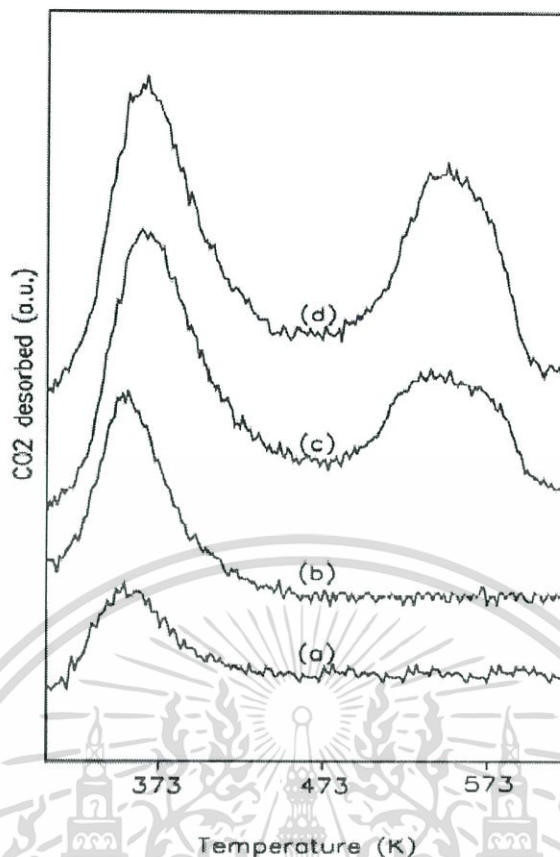
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซัพที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียสซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเติมแต่งซิลเวอร์ (ทำหน้าที่เป็นกรด ลิวอิส(Lewis acid site)) ในซีโอไลต์ ร่วมกับการคายซัพซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากตำแหน่งกรดบรอนสเตด นอกจากนี้ปริมาณการคายซัพของแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) จะมีค่ามากกว่า เนื่องจากมีตำแหน่งกรดที่ว่องไวมากกว่าสอดคล้องกับค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของซีโอไลต์ที่มีค่าต่ำกว่าจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซัพ แอมโมเนียสามารถใช้แสดงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นกับตัวถูกดูดซับ(แอมโมเนีย) ได้ทั้งตำแหน่งกรดบรอนสเตด และตำแหน่งกรดลิวอิสพร้อมทั้งเปรียบเทียบปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไว และความแรงของตำแหน่งกรด (acid strength) ได้อีกด้วยตัวอย่างการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไว เป็นเบสจากรูปที่ 2.19a ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ไม่ได้รับการเติมแต่งแคลเซียม และรูปที่ 2.19b ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งได้รับการเติมแต่งแคลเซียม(เติมแต่งแคลเซียมลงบนอลูมินาด้วยวิธีการ ผังตัวก่อนที่จะเติมแต่ง Pd) ในปริมาณ 0.06 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Pd-Ca(0.06)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) จะปรากฏ พีกของการคายซัพของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิต่ำ(~ 350 เคลวิน) ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับตำแหน่งเบสของไฮดรอกซิลของอลูมินา (basic hydroxyl groups of alumina) แต่เมื่อมีการเติมแต่งแคลเซียมในปริมาณที่สูงขึ้น คือ 0.50 และ 0.93 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (รูปที่ 2.19c-d) พบว่าพีกของการคายซัพคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิต่ำเกิดการเลื่อน (shift) โดยปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ 360 เคลวิน และมีปริมาณเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบพีกของการคายซัพของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (~ 550 เคลวิน) ซึ่ง เกิดขึ้นเนื่องจากการเติมแต่งแคลเซียมซึ่งเป็นตำแหน่งเบสซึ่งมีอันตรกิริยาที่สูงกับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยปริมาณของการคายซัพของคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณของ แคลเซียมที่ถูกเติมแต่งลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เพิ่มขึ้นเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อ ทดสอบการคายซัพเป็นเทคนิคที่จะแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับโดยพิจารณา จากอุณหภูมิที่เกิดการคายซัพ ส่วนปริมาณตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาได้จาก ปริมาณของการคายซัพ (พื้นที่ใต้พีก) อย่างไรก็ตามอันตรกิริยาดังกล่าวอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการดูดซับ ชนิดหลายชั้น (multilayer adsorption) ทำให้ไม่สามารถคำนวณปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวได้ อย่างถูกต้อง



รูปที่ 2.18 โปรไฟล์ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 3AgHZSM-5(11) และ 3AgHZSM-5(28) (b) 3AgHZSM-5(11) ที่ทำการวิเคราะห์พีกด้วยเทคนิคแก๊สเซียน และ (c) 3AgHZSM-5(28) ที่ได้ถูกใช้เพื่อทำการวิเคราะห์พีกด้วยเทคนิคแก๊สเซียน(Ausavasukhi et al., 2008) [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 โปรไฟล์  $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา; (a) undoped Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) Pd-Ca(0.06)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) Pd-Ca(0.50)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d) Pd-Ca(0.93)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Scire et al., 1998) [12]

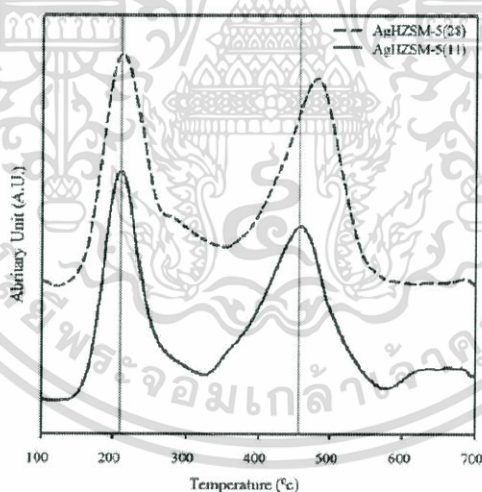
## 2. เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (temperature-programmed reduction; TPR)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะไอออน หรือโลหะออกไซด์ซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) สูง แก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจะรีดิวซ์โลหะไอออน และ/หรือโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสถานะออกซิเดชันลดลง พิกที่แสดงอุณหภูมิของการรีดักชัน จะช่วยให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (ในกรณีที่ต้องการเตรียมตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะ) รวมถึงสามารถแสดงสปีชีส์ของตำแหน่งที่ว่องไว ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของอากาศ (หรือออกซิเจน) เพื่อทำให้ตำแหน่งที่ต้องการทดสอบการรีดักชันอยู่ในรูปออกไซด์ หรือมีสถานะออกซิเดชันสูง หรือแก๊สเฉื่อยเมื่อต้องการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะปกติ และเพื่อเป็นการทำความสะอาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลง (ปกติที่อุณหภูมิ 50 หรือ 100 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยจากนั้นจะผ่านแก๊สไฮโดรเจน (ปกติจะใช้ไฮโดรเจนความเข้มข้น 2-7 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สอาร์กอน) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการรีดักชัน ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ดังนั้นจึงต้องทำการดักจับ (trap) น้ำด้วยไอของ ไนโตรเจนเหลว (อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียส) หรืออะซิโตน/น้ำแข็งแห้ง (อุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส) ปริมาณของไฮโดรเจนที่เหลือจากการรีดักชันจะถูกวิเคราะห์ด้วยตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน (ในกรณีของการใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นตัวตรวจวัด ไม่จำเป็นต้องมีการดักจับน้ำเพราะตัวตรวจวัดนี้สามารถแยกความแตกต่างระหว่างน้ำและไฮโดรเจนได้)

ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะไอออน จากรูปที่ 2.20 แสดงการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) ที่ได้รับการแลกเปลี่ยนซิลเวอร์ไอออนในปริมาณที่เท่ากันบน HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 11 และ 28 ตามลำดับ พบว่าการใช้ไฮโดรเจนเพื่อการรีดักชัน ( $H_2$  consumption) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) ซึ่งเป็นพีคของการรีดักชันซิลเวอร์ไอออน ( $Ag^+$ ) ที่ทำหน้าที่เป็นไอออนสำหรับดูลประจุของซีโอไลต์เป็นซิลเวอร์แคตไอออนิกคลัสเตอร์ (Ag cationic clusters;  $Ag_n^+$ ) และพีคการรีดักชันที่สองเกิดขึ้นที่ 457 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และที่อุณหภูมิ 485 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(28) ซึ่งเป็นพีคของการรีดักชันซิลเวอร์แคตไอออนิกคลัสเตอร์เป็นโลหะซิลเวอร์ (Ag metallic;  $Ag_n$ ) ความแตกต่างของอุณหภูมิในการรีดักชันในช่วงที่สองของตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของซีโอไลต์ HZSM-5 มีผลต่อการเกิดรีดักชัน

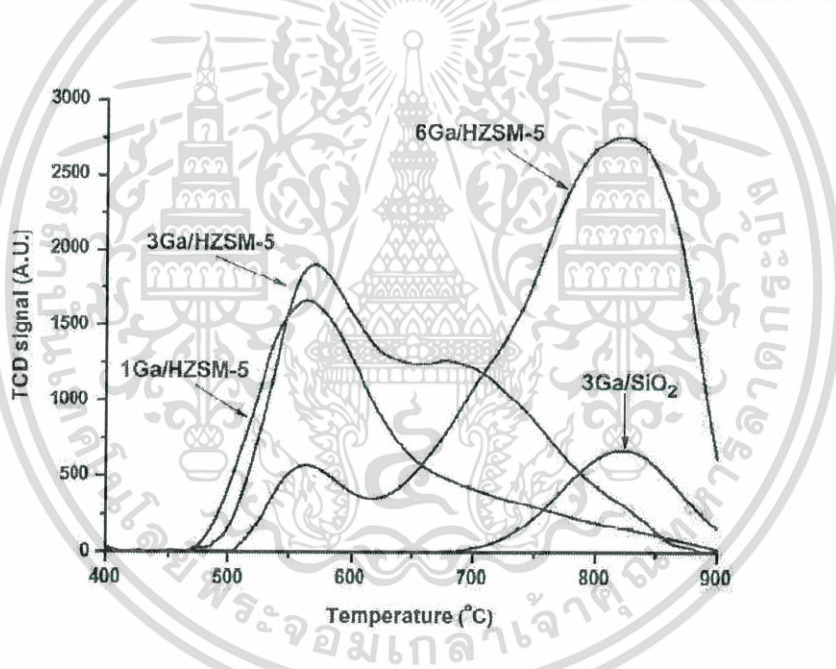


รูปที่ 2.20 โปรไฟล์  $H_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) (Ausavasukhi et al., 2008) [12]

ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะออกไซด์ จากรูปที่ 2.21 พบพีคของการรีดักชันของ 1Ga/HZSM-5 และ 3Ga/HZSM-5 (ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีการเติมแต่งแลกเปลี่ยนด้วยเทคนิคการฝังตัว (impregnation) ในปริมาณ 1 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ) ในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 550-560 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีคที่แสดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การรีดักชันของแกเลียมออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก (small  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  particles) และในช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 600-660 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการรีดักชันของ  $\text{GaO}^+$  ซึ่งเป็นสปีชีส์ (ชนิดของโลหะที่แตกต่างกัน) ที่มีอันตรกิริยากับซีโอไลต์ และในช่วงที่สามที่อุณหภูมิ 700-760 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการรีดักชันของแกเลียมออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ (larger  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  particles) (การวิเคราะห์พีคทำด้วยเทคนิคแก๊สเฟส) จากข้อมูลนี้แสดงถึงสปีชีส์ของแกเลียมที่แตกต่างกันเมื่อเติมแต่งแกเลียมในซีโอไลต์ HZSM-5 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณแกเลียมลงบนซีโอไลต์ถึง 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (6Ga/HZSM-5) จะพบพีคของการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งคาดว่าเกิดขึ้นเนื่องจากการเกาะกลุ่ม (agglomerate) ของแกเลียมเมื่อมีปริมาณเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 3Ga/SiO<sub>2</sub> ที่มีการเติมแต่งแกเลียมบนซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นวัสดุรองรับ (supporting material) ที่มีตำแหน่งกรดที่แรงน้อยกว่าซีโอไลต์ HZSM-5 จะพบพีคของการรีดักชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงเช่นกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุรองรับมีผลต่อการกระจายตัวของแกเลียมเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันสามารถแสดงความแตกต่างของสปีชีส์ของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับ โดยพิจารณาจากจำนวนพีคของการรีดักชันที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่าง ๆ และปริมาณของสปีชีส์ของโลหะซึ่งสามารถพิจารณาได้จากพื้นที่ใต้พีคซึ่งแสดงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดรีดักชัน



รูปที่ 2.21 โปรไฟล์  $\text{H}_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1Ga/HZSM-5, 3Ga/HZSM-5, 6Ga/HZSM-5, และ 3Ga/SiO<sub>2</sub> (Ausavasukhi et al., 2009) [12]

#### 2.4.2 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุน ด้วยวิธีบรูนเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (BET) [13,27]

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธีแต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นารวัดปริมาณของแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุตั้งแต่แสดงในรูปที่ 2.22 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.23 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

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

โดย  $W$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$

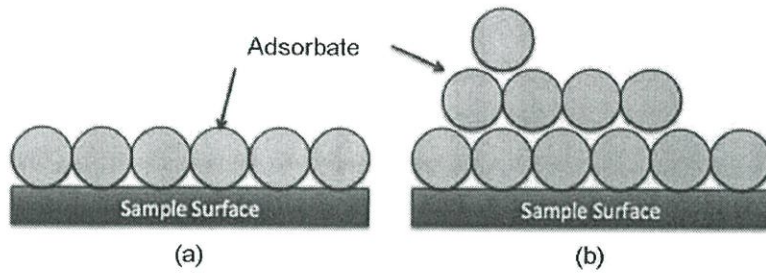
$W_m$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

$P$  = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$P_0$  = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

$C$  = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

รูปที่ 2.22 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [13]



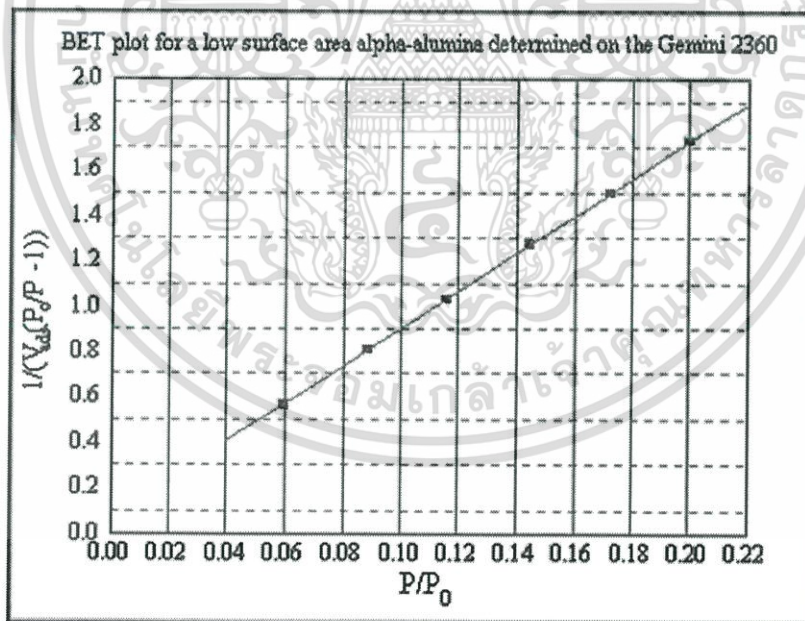
รูปที่ 2.23 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ [13]

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/W[(P_0/P) - 1]$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.24 มีความชัน (slope,  $s$ ) ดังสมการ ;

$$S = \frac{C-1}{W_m C}$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept,  $i$ ) ดังสมการ ;

$$i = \frac{1}{W_m C}$$



รูปที่ 2.24 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $W_m$ )  
คำนวณโดยนำ  $s$  และ  $i$  แทนค่าในสมการ

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ  $W_m$  แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M}$$

โดย  $S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

$N$  = เลขอาโวกราโดร ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

$M$  = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

$A_{cs}$  = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-23}$ ) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า  $S_t$  ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ ( $w$ ) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{W}$$

ปริมาตรรูพรุนรวม ( $V_p$ ) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ( $r_p$ ) ของวัสดุคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$V_p = \frac{W_s}{P}$$

$$r_p = \frac{2V_p}{S_t}$$

โดย  $W_s$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิว ของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ )  $\approx 1$

$r$  = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ )  $\approx 1$

$S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 2.25 ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ ( $P_0$ ) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ( $P/P_0 @ 1$ ) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน



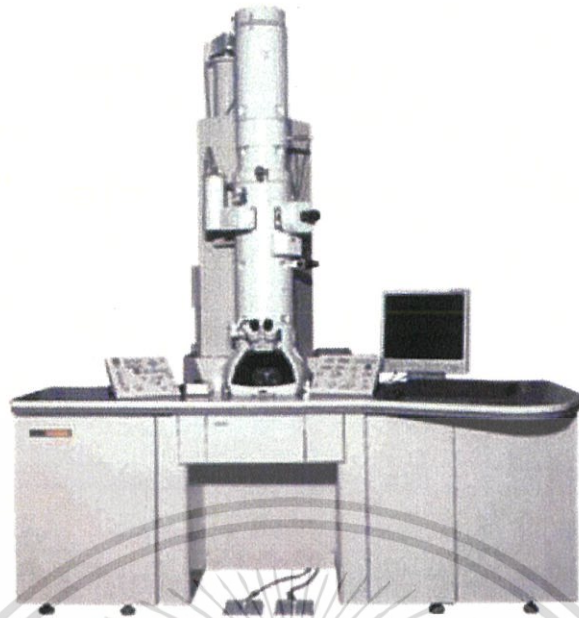
รูปที่ 2.25 แสดงเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน [13]

## 2.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscope) [14]

### 2.4.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM)

เป็นเครื่องมือที่อาศัยลำแสงอิเล็กตรอนส่องผ่านตัวอย่าง ที่ผ่านการเตรียมตัวอย่างและตัดให้มีลักษณะบางเป็นพิเศษ 60 - 90 nm ซึ่งมีกำลังขยายสูงมากถึง 620,000 เท่า และใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบของเซลล์ต่าง ๆ และตัวอย่างทางวัสดุศาสตร์ เอิร์นสต์ รุสกา สร้างสำเร็จเป็นคนแรก ในปี ค.ศ.1932 ใช้ในการศึกษาโครงสร้างภายในของเซลล์โดยลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องผ่านเซลล์ หรือวัตถุตัวอย่างที่ศึกษา ซึ่งต้องมีลักษณะบางเป็นพิเศษ ขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างที่ศึกษาย่างยาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



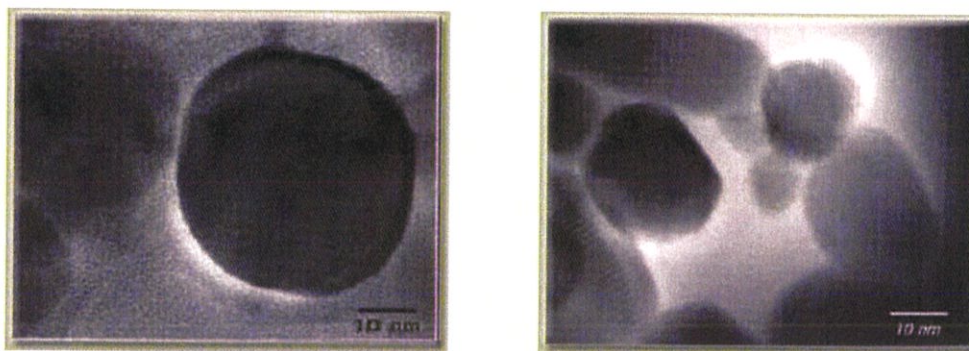
รูปที่ 2.26 ลักษณะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [14]

หลักการการทำงานของ TEM จะทำงานโดยลำแสงอิเล็กตรอนเกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูงเข้าไปในขดลวดทังสเตน (Tungsten filament) ทำให้มีอิเล็กตรอนวิ่งออกมาจากส่วนปลายของ filament จากนั้นจะวิ่งตรงไปยังวัตถุ ซึ่งลำแสงอิเล็กตรอนที่วิ่งผ่านวัตถุจะวิ่งไปยังเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) และจะถูกขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้นโดย Objective lens สุดท้ายอิเล็กตรอนจะไปกระตุ้นโมเลกุลของซิงค์ซัลไฟด์ (Zinc sulfide) ที่ฉาบอยู่บนฉากรับภาพ (Fluorescence screen) ทำให้เกิดเป็นภาพ 2 มิติ โดยที่วัตถุที่มีค่าเลขอะตอม (Atomic number) มากนั้น ภาพที่ได้จะเห็นเป็นสีดำ ส่วนวัตถุที่มีค่าเลขอะตอมน้อย ภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว



รูปที่ 2.27 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [14]

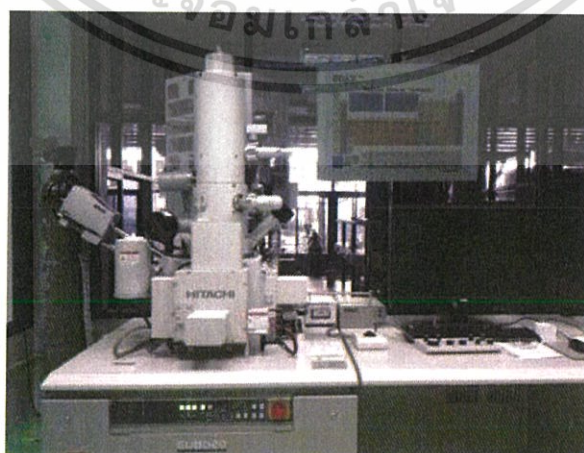
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 โครงสร้างนาโนที่ได้จากการสำรวจโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [14]

#### 2.4.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

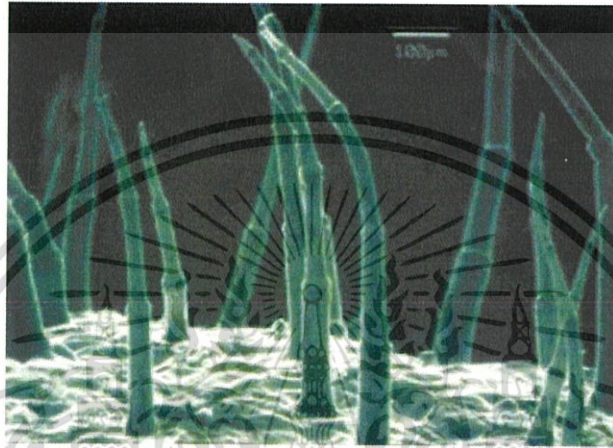
เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของ ตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก เอ็ม วอน เอนเดนนี่ (M Von Andenne) สร้างเสร็จในปี ค.ศ. 1938 โดยใช้ศีกษาผิวของเซลล์หรือผิวของตัวอย่างวัตถุที่นำมาศึกษา โดยลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนผิวของวัตถุ ทำให้ได้ภาพซึ่งมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ



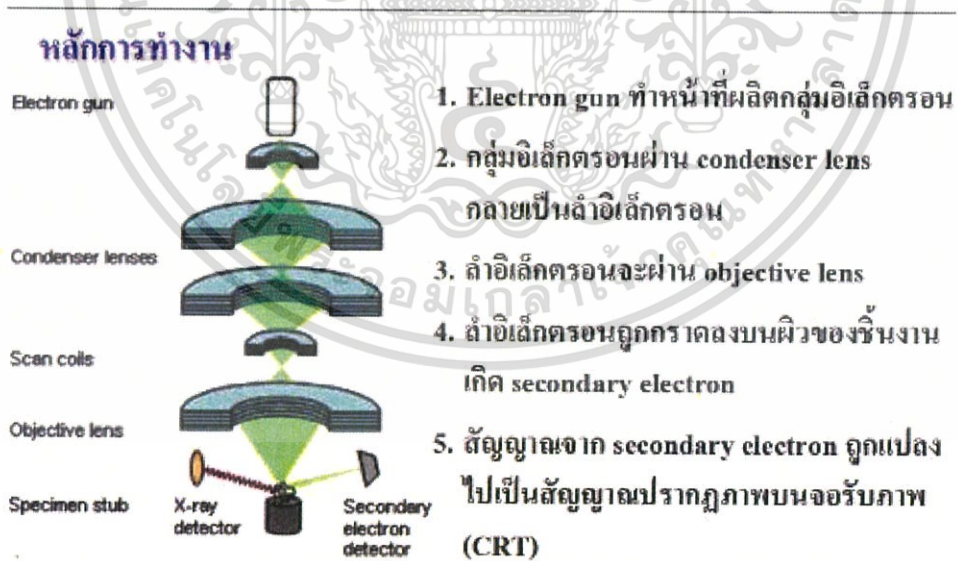
รูปที่ 2.29 ลักษณะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการการทำงานของ SEM เกิดจากการที่ Primary electron วิ่งไปกระทบพื้นผิวของวัตถุ ทำให้มีการสะท้อนกลับของพลังงานในรูปแบบต่างๆ เช่น back-scatter electron, รังสีเอ็กซ์ (X-ray) หรือ secondary electron เป็นต้น และในลำกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด จะมีตัวรับสัญญาณที่ทำหน้าที่รับและเปลี่ยน secondary electron ให้เป็นสัญญาณอิเล็กตรอน (electrical signal) แล้วส่งสัญญาณไปยังจอภาพ (Cathode ray tube) เพื่อทำให้เกิดภาพที่ตามองเห็นได้ โดยภาพที่ออกมาจะมัลักษณะ 3 มิติ จากนั้นจะบันทึกภาพลง Photographic



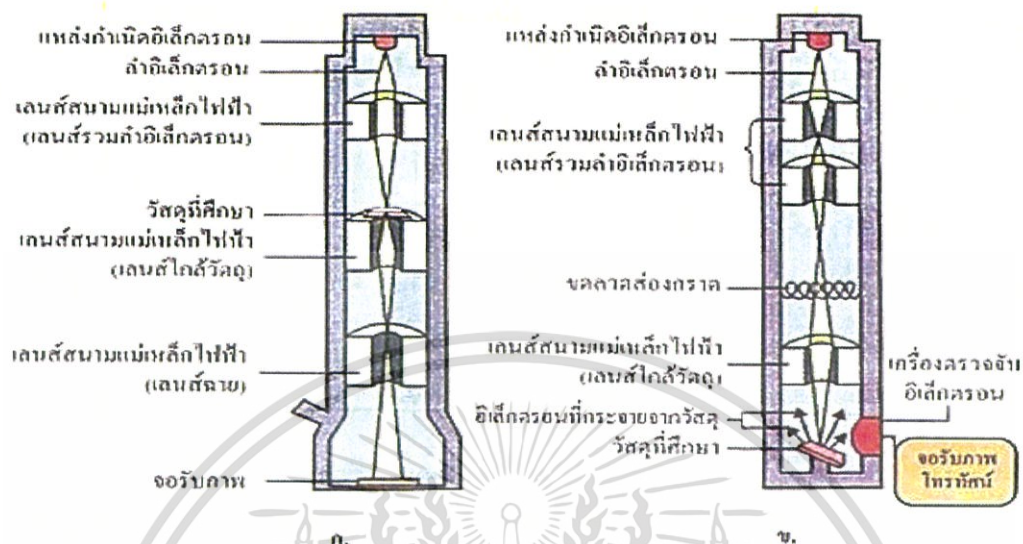
รูปที่ 2.30 โครงสร้างที่ได้จากการสำรวจโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [14]



รูปที่ 2.31 หลักการทํางานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.3.3 เปรียบเทียบการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

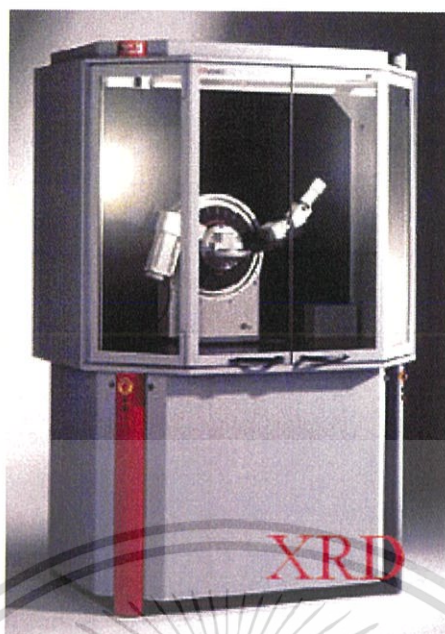


รูปที่ 2.32 เปรียบเทียบเส้นทางเดินลำแสงอิเล็กตรอน ก) แบบส่องผ่าน ข) แบบส่องกราด [14]

### 2.4.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) [15,16]

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐาน ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับวิหาระบบโครงสร้างผลึก เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิต ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติของวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตตามขั้นตอนต่าง ๆ

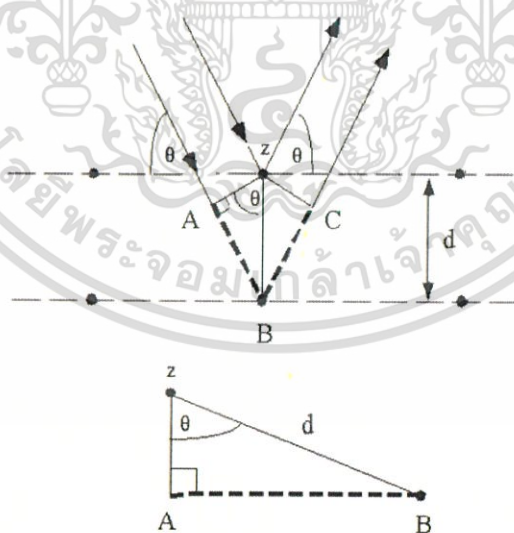
ทฤษฎีพื้นฐานของ XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ในปี ค.ศ. 1912 นาย W.L.Bragg ได้นำทฤษฎีดังกล่าวมาศึกษาในรูปแบบโครงสร้างผลึกของแร่ต่าง ๆ ต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้น เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ขึ้นในปี 1948 และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งสามารถนำคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงาน และวิเคราะห์ประมวลผล เพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.33 เครื่อง X-ray Diffractometer [15]

#### 2.4.4.1 หลักการพื้นฐาน [17]

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะอาศัยคุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึกในสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของ Bragg



รูปที่ 2.34 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และตัวแปรในสมการของ Bragg [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการของแบรกก์มาจากสมการทางฟิสิกส์

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n$  = เลขจำนวนเต็ม

$\theta$  = มุมตกกระทบ

$\lambda$  = ความยาวคลื่น

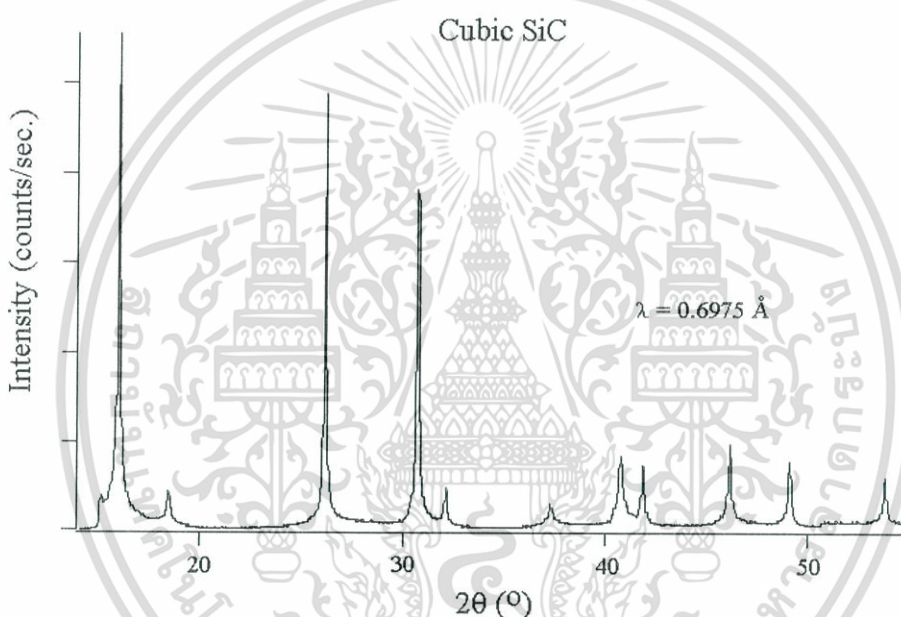
ผู้ที่เป็นคนพิสูจน์สมการพื้นฐานนี้เป็นคนแรกคือ นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ ชื่อ เซอร์ ดับบลิว เอช แบรกก์ และลูกชายของเขา ในปี ค.ศ. 1913 เพื่อใช้อธิบายโครงสร้างของผลึก เมื่อกระทบเข้ากับรังสีเอกซ์ ด้วยมุมตกกระทบ  $\theta$  ที่แตกต่างกัน โดยการเปลี่ยนค่า  $d$  และค่าแลมด้า  $\lambda$  (ดูในแอฟเฟลิต) ภายในแอฟเฟลิตจะมีรังสีเอกซ์ 2 ลำ ส่องกระทบเข้ากับ ระนาบ 2 ระนาบของผลึก ที่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ถ้ามองจากแอฟเฟลิตระนาบของผลึกจะเห็นเป็นเส้น แต่ที่จริงเป็นแผ่นเหมือนกับแผ่นกระจก สองแผ่น วางขนาน และห่างกันเป็นระยะ  $d$  เริ่มต้นทดลองรังสี 2 ลำ ก่อนที่จะกระทบกับระนาบของผลึก มันจะมีเฟสเดียวกัน โดยรังสีลำแรกจะไปกระทบกับระนาบบนของผลึก และอีกลำหนึ่งจะไปกระทบกับระนาบที่อยู่ลึกถัดไปของผลึก รังสีทั้งสองจะสะท้อนออกมา ซึ่งจะทำให้เฟสของรังสีทั้ง 2 ลำมีความแตกต่างกันไป เนื่องมาจากคลื่นมีระยะทางในการเคลื่อนที่ไม่เท่ากัน ถ้าเฟสทั้งสองของรังสีสะท้อน มีเฟสไม่ตรงกัน เมื่อเกิดการแทรกสอดจะให้ความเข้มของคลื่นต่ำ ตัวดีเทคเตอร์ทางฝั่งสะท้อนจะรับสัญญาณความเข้มได้ต่ำ เข้มจะอยู่ทางซ้าย และสัญญาณจะปรากฏออกเป็นสีแดง แต่ถ้าเฟสทั้งสองของรังสีสะท้อน มีเฟสตรงกัน การแทรกสอดจะเสริมกัน และจะให้ความเข้มของคลื่นออกมาสูง ตัวดีเทคเตอร์ก็จะรับสัญญาณความเข้มออกมาได้สูง เข้มจะตีไปทางด้านขวา และสัญญาณจะปรากฏออกเป็นสีเขียว เข้มที่ใช้วัดความเข้มของสัญญาณ จะขึ้นได้มากหรือน้อยนั้น อยู่ที่การปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรสามตัว ในแอฟเฟลิต โดยผู้ทดลองสามารถใช้เมาส์คลิก บนลูกศร หรือพิมพ์ค่าต่างๆลงในช่องว่าง โดยเฉพาะ ค่า  $d$  และ  $\theta$  ผู้ทดลองสามารถใช้เมาส์กดและลากเปลี่ยนค่าในแอฟเฟลิตได้เลย

กฎของแบรกก์อาศัยหลักการทางฟิสิกส์ที่เรียกว่า การแทรกสอดของคลื่นรังสีเอกซ์ (Roentgenstrahlinterferenzen) แต่นิยมเรียกว่า การเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ X-ray diffraction (XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมืออันสำคัญยิ่งของนักฟิสิกส์ และนักเคมี เพื่อใช้อธิบายโครงสร้างของผลึกภายในตารางธาตุ ซึ่งแต่ก่อนไม่มีนักวิทยาศาสตร์เข้าใจโครงสร้างของผลึกอย่างท่องแท้ ได้แต่คาดเดาโดยใช้การทดลองง่ายๆ และไม่สามารถที่จะเห็นโครงสร้างผลึกออกมาได้ด้วยตาของตนเอง หลังจากที่แบรกก์เปิดโลกของอะตอมออกมา ตารางธาตุจึงได้รับการปรับปรุง และใช้กันอย่างแพร่หลายมาจนทุกวันนี้ อย่างไรก็ตามนักวิทยาศาสตร์ท่านอื่นๆได้พัฒนาวิธีที่ละเอียดและเหมาะสมกับขนาดของโครงสร้างผลึกนั้นๆ ขึ้น โดยใช้ คลื่นรูปแบบอื่น อาทิเช่น รังสี อีออน อิเล็กตรอน นิวตรอน และโปรตอน เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.4.4.2 การใช้งาน และผลที่ได้

สารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของแข็งที่เป็นผงขนาดเล็กกว่า 45 ไมครอน(325 เมช) ปริมาณผงตัวอย่างที่เหมาะสมประมาณ 1-2 กรัม (หากตัวอย่างมีน้อย สามารถอัดบนแผ่นวางตัวอย่างแบบ zero background ได้) และอัดด้วยแรงกระทำสม่ำเสมอเท่ากันทุกทิศทาง บริเวณผิวหน้าของตัวอย่างต้องเรียบสม่ำเสมอ ตัวอย่างที่ดีต้องมีการจัดเรียงตัวของผลึกอย่างอิสระ(random orientation) หากตัวอย่างเป็นก้อน ต้องตัดและขัดหน้าตัวอย่างให้เรียบ ขนาดก้อนตัวอย่างประมาณ 10 x 10 เซนติเมตร การเตรียมตัวอย่างที่ดีมีผลมากต่อผลการวิเคราะห์ เช่น หากบดตัวอย่างละเอียดเกินไปจะทำให้ลายโครงสร้างผลึกหรือหากใช้แรงอัดตัวอย่างมากเกินไปจะทำให้เกิด Preferred Orientation ขึ้นได้ หลังจากนั้นเราจะได้ผลวิเคราะห์จากเครื่องมือในลักษณะที่เป็นกราฟ ซึ่งเราสามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ต่อไป



รูปที่ 2.35 กราฟที่ได้จากการทดลองการเลี้ยวเบนของผลึก SiC โดยใช้เครื่องกำเนิดรังสีซินโครตรอนที่มีความยาวคลื่น 0.6975 อังสตรอม [17]

#### 2.4.4.3 ประโยชน์ของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ [18]

##### 1. ประโยชน์ของ XRD เพื่อการวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุและผลึก

หลักการการทำงานของ XRD ถูกนำมาใช้ประโยชน์เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุและผลึกตัวอย่างอย่างแพร่หลายตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์แร่ซึ่งหากดูจากภายนอกคล้ายหินสบูหรือทัลค์ แต่เมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าแร่นี้มีส่วนประกอบคือ ควอร์ตซ์และดิกโคต์ หรือการพบแร่ไฟไรต์ซึ่งมีลักษณะคล้ายสินแร่ทองคำ ก็สามารถใช่เทคนิค XRD วิเคราะห์ได้ว่า แร่ที่พบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เห็นนั้นใช่แร่ทองคำจริงหรือไม่ นอกจากนี้ การวิเคราะห์องค์ประกอบของวัตถุด้วย XRD ยังสามารถใช้ประโยชน์เพื่อจำแนกชนิดของสาร เช่น ตัวอย่าง A มีลักษณะภายนอกเป็นผงสีขาว ซึ่งผู้ขายแจ้งว่า ตัวอย่าง A คือ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แต่เมื่อนำมาทดสอบด้วย XRD พบว่า ตัวอย่าง A ประกอบไปด้วยซิงค์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO<sub>3</sub>) ในขณะที่สารซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วย XRD จะเห็นผลที่ได้จากกราฟซึ่งแตกต่างกัน ซึ่งไม่สามารถแยกแยะด้วยตาเปล่าได้เนื่องจากสารทั้งสองชนิดมีลักษณะภายนอกเป็นผงสีขาวเหมือนกัน

## 2. ประโยชน์ของ XRD เพื่อคำนวณพิกัดภาษีขาเข้า

เทคนิค XRD ถูกนำมาใช้เพื่อการทดสอบผลิตภัณฑ์เพื่อคำนวณพิกัดภาษีสินค้าขาเข้า ได้แก่ผลิตภัณฑ์เครื่องใช้บนโต๊ะอาหารประเภทเซรามิกและแก้ว ตามข้อตกลง ASEAN-China FTA เครื่องใช้บนโต๊ะอาหารประเภทเซรามิกที่ไม่ใช่ชนิดพอร์ซเลนหรือไชน่า จะถูกพิกัดภาษีขาเข้าร้อยละ 30 ในขณะที่สินค้าที่เป็นเครื่องใช้บนโต๊ะอาหารประเภทแก้วจะได้รับการยกเว้นภาษีขาเข้า ในปัจจุบันเครื่องใช้บนโต๊ะอาหารบางชนิดจำแนกด้วยสายตาได้ยากว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเซรามิกหรือแก้ว จำเป็นต้องใช้เทคนิค XRD ในการตรวจสอบ หากผลิตภัณฑ์นั้นเป็นเซรามิก เมื่อลำแสง x-ray ตกกระทบจะเกิดการกระเจิงและหักเหของลำรังสี เกิดเป็น peak ที่องศาต่างๆ ตามลักษณะโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง แต่หากผลิตภัณฑ์เป็นแก้วจะไม่เกิดเป็น peak ให้เห็น เนื่องจากแก้วเป็นวัสดุที่ไม่มีโครงสร้างผลึก

## 3. ประโยชน์ของ XRD เพื่อควบคุมคุณภาพวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์

XRD มีประโยชน์มากในอุตสาหกรรมการผลิตที่ต้องควบคุมคุณภาพ (quality control) เช่น อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่า การผลิตปูนซีเมนต์เป็นสาเหตุของการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก เพื่อลดปัญหาดังกล่าว ผู้ผลิตปูนซีเมนต์จึงเติมวัตถุดิบอื่นเพื่อลดการใช้ปูนเม็ด เช่น เถ้าลอย อย่างไรก็ตามการผสมวัตถุดิบอื่นเมื่อนำไปเผาจะมีผลทำให้ปูนซีเมนต์ที่ได้มีโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลกระทบต่อสมบัตินำไปใช้งาน เช่น ความแข็งแรงลดลง การแข็งตัวของปูนช้าลง ผู้ผลิตจึงต้องใช้เทคนิค XRD วิเคราะห์องค์ประกอบของปูนเพื่อรักษาโครงสร้างผลึกให้สม่ำเสมอ

### 2.4.5 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) [21,22]

แก๊สโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับแยกตัวอย่างที่เป็นสารผสมที่ระเหยได้ โดยเปลี่ยนสารผสมให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง ไอที่เกิดขึ้นจะถูกนำเข้าสู่คอลัมน์โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ carrier gas ตาม flow rate ที่ต้องการภายในคอลัมน์บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่ในการแยก เรียกว่าเฟสคงที่ (stationary phase) สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วนๆ ที่คอลัมน์นี้ด้วยความแตกต่างของสมบัติทางเคมี โครงสร้าง น้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด สารที่แยกได้ผ่านออกไปสู่ส่วนตรวจวัด (detector) ทำให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าส่งไปยังระบบประมวลผล (Data system)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งสามารถคำนวณและรายงานผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม ให้ทราบถึงองค์ประกอบหรือเทียบปริมาณของสารตัวอย่างได้ กล่าวคือสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

ชนิดของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีนั้นถูกแบ่งออกเป็น 2 ชนิดหลักๆ ได้แก่

- 1) ถ้า stationary phase เป็น active solid เรียกเทคนิคนี้ว่า Gas-Solid Chromatography (GSC) กลไกการแยกแบบดูดซับ (adsorption)
- 2) ถ้า stationary phase เป็น liquid ที่เคลือบบางๆ บนผิวของ inert granular solid support เทคนิคนี้เรียกว่า Gas Liquid Chromatography (GLC) กลไกการแยกแบบแบ่งแยก (partition)

#### 2.4.5.1 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี [21]

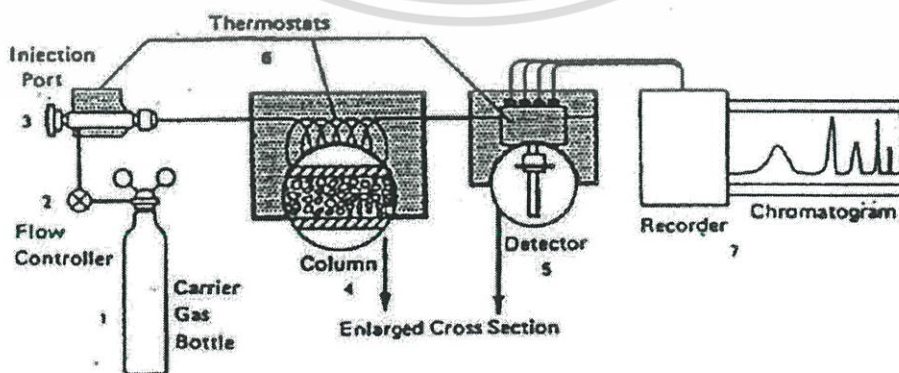
แก๊สโครมาโทกราฟีมีส่วนประกอบหลักๆ ได้แก่

- 1) ส่วนฉีดสาร (Injector)
- 2) เตาอบ (Oven)
- 3) คอลัมน์ (Column)
- 4) ตัวตรวจวัดสัญญาณ (Detector)
- 5) ระบบบันทึก และเก็บข้อมูล (Recorder, Integrator)
- 6) ผลที่ได้แสดงในรูปของโครมาโทแกรม (Chromatogram) ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.36

ในการใช้งานแก๊สโครมาโทกราฟีนั้นจำเป็นต้องมีส่วนที่เป็น mobile phase ซึ่งเราจะเรียกว่าเป็น แก๊สพา (Carrier gas) โดยคุณสมบัติของ Carrier gas มีดังนี้

- 1) inert ไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการแยก หรือ stationary phase
- 2) มีการแพร่ร้อยละและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
- 3) หาง่าย ราคาถูก
- 4) มีความบริสุทธิ์สูง

5) เหมาะกับระบบตรวจวัดที่ใช้แก๊สพาที่ออกจากท่อแก๊สควรทำให้บริสุทธิ์โดยผ่านท่อที่บรรจุด้วย molecular sieve เพื่อช่วยขจัดไอน้ำหรือไอน้ำมัน



รูปที่ 2.36 ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1 ) ส่วนฉีดสาร (Injector)

คือ ส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง และระเหยเป็น gas พร้อมมกับ ถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนที่จะเข้าสู่ column อุณหภูมิที่เหมาะสมของ injector ควรเป็น อุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ต้องไม่ถูกทำให้สลายตัว (decompose)

### 2 ) เตาอบ (Oven)

ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุ column เอาไว้และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของ column ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารที่ถูกฉีด ซึ่งอุณหภูมิของ oven นั้นจะสามารถปรับเปลี่ยนได้ 2 แบบคือ

- isocratic temperature (isothermal)
- gradient temperature (program temperature)

ข้อดีของการทำ gradient temperature คือสามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มี จุดเดือดกว้าง(wide boiling range) และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ (analysis time) ลงได้อีก ด้วย

### 3 ) คอลัมน์ (Column)

เป็นส่วนที่ใช้แยกสารตัวอย่าง คอลัมน์ที่ใช้กันทั่วไปใน GC นั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ packed column และ capillary column การเลือกใช้คอลัมน์แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับ คุณสมบัติของสารผสม ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจน แต่สามารถพิจารณาเลือกจาก catalog ที่ บริษัทผู้ผลิตคอลัมน์ออกมามีจำหน่าย และค้นคว้าจากงานวิจัยในวารสารด้านโครมาโทกราฟี

### 4 ) ตัวตรวจวัด (Detector)

ส่วนที่ใช้สำหรับตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ดูว่าสารที่เรา สนใจนั้นมีปริมาณอยู่เท่าไร ซึ่งความสามารถของการตรวจวัดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของ detector ที่ เลือกใช้ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี คือ detector

detector จะทำการเปลี่ยนเป็นสัญญาณทาง electronic ก่อนส่งไปยังตัว ประมวลผลเพื่อ ทำการเขียนเป็นความสัมพันธ์กับเวลาได้ออกมาเป็น chromatogram ดังนั้นการ เลือก detector จึงต้องทำให้ เหมาะสมกับสารที่จะวิเคราะห์ โดยตัวตรวจวัดที่ดีควรมีคุณสมบัติ ดังนี้ ความไวเพียงพอ , เสถียรภาพและแม่นยำสูง , ให้สัญญาณสัมพันธ์กับความเข้มข้นสารที่เป็นเส้นตรง ในช่วงกว้าง , อุณหภูมิช่วง RT - 400°C อย่างน้อย , เวลาตอบสนองเร็ว , มีความถูกต้องน่าเชื่อถือ , มีความจำเพาะสูง และไม่ทำลายสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

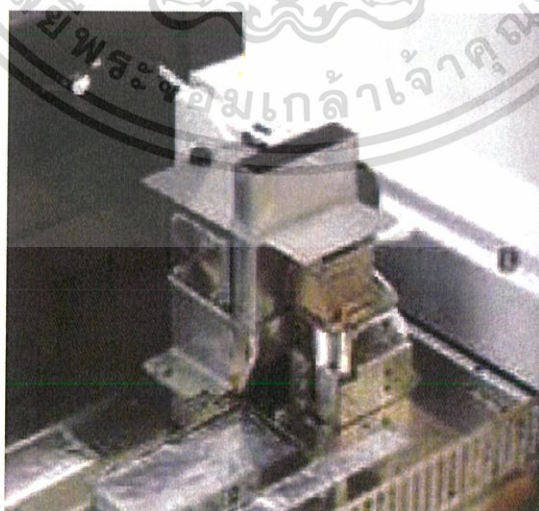
### ชนิดของตัวตรวจวัด

ตัวตรวจวัดนั้นมีด้วยกันหลายชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมต่อสารที่จะตรวจวัด ดังนั้นในการเลือกใช้ตัวตรวจวัดควรเลือกชนิดตัวตรวจวัดให้เหมาะสม โดยชนิดของตัวตรวจวัด มีดังนี้

1. Flame Ionization Detector FID
2. Thermal Conductivity Detector TCD
3. Flame Thermionic Detector FTD
4. Flame Photometric Detector FPD
5. Electron Capture Detector ECD
6. Photoionization Detector PID
7. Electrolytic Conductivity Detector ELCD
8. Mass Spectrometer MS
9. Pulsed Flame Photometric Detector PFPD

#### 1) Flame Ionization Detector (FID)

มีคุณลักษณะของ GC ดีเทคเตอร์ในอุดมคติแทบทุกอย่าง หลักการคือการสันดาปไอของสารที่ออกมาจากคอลัมน์ในเปลวไฟของไฮโดรเจนในอากาศหรือออกซิเจนและวัดไอออนที่เกิดขึ้นจากองค์ประกอบของพีคที่ออกจากคอลัมน์ของ GC ปริมาณที่สามารถตรวจวัดต่ำสุด (minimum detectable quantity; MDQ) เท่ากับ 10-11 กรัม และช่วงของกราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงถึง 10<sup>7</sup> สารประกอบหลายอย่างที่ไม่สามารถตรวจวัดโดย FID เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจน น้ำ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่จะตรวจวัดโดย FID ได้จะต้องสามารถผ่านกระบวนการออกซิเดชันได้ โดยลักษณะของ FID สามารถดูได้ตามรูปที่ 2.37

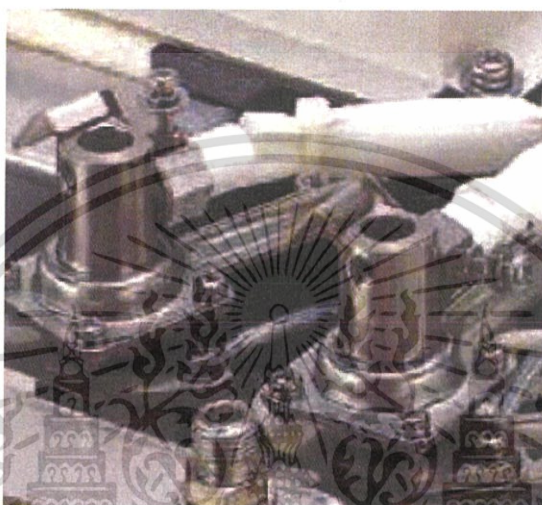


รูปที่ 2.37 Flame Ionization Detector (FID) [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2 ) Electron Capture Detector (ECD)

Detector ชนิดนี้เป็น selective detector เฉพาะที่ใช้วัด Electrophilic compounds อย่างเช่น Halogens, Nitrates และ conjugated carbonyls องค์ประกอบหลักของ detector นี้คือ  $^{63}\text{Ni}$  ซึ่งจะให้ electrons เมื่อมีกระแสไฟฟ้าคงที่เมื่อสารที่เป็น electrophilic compounds เข้าไปจับกับ electrons เป็นผลให้มีการเปลี่ยนแปลงของกระแสในการวัดสภาพไวสูง แต่ linearity range แคบ โดย ECD มีลักษณะตามรูปที่ 2.38



รูปที่ 2.38 Electron Capture Detector (ECD) [21]

### ตารางที่ 2.4 ลักษณะเปรียบเทียบของ GC Detector ที่สำคัญ [21]

ดีเทคเตอร์	หลักการ	ความจำเพาะ	ความไว	ช่วงเส้นตรง
เทอร์มัลคอนดักทีวิตี ดีเทคเตอร์ (TCD)	วัดความแตกต่างของค่าการนำความร้อนของแก๊ส	สนองตอบต่อสารประกอบทุกอย่าง	$10^{-10}$	$10^4$
เฟลมไอออนเซชันดีเทคเตอร์ (FID)	เผาสารประกอบในเปลวไฟ $\text{H}_2/\text{O}_2$ ที่ $2000\text{ }^\circ\text{C}$	สนองตอบต่อสารอินทรีย์ที่สามารถออกซิไดซ์	$10^{-12}$	$10^7$
อิเล็กตรอนแคปเจอร์ ดีเทคเตอร์ (ECD)	วัดการเปลี่ยนแปลงของกระแสอิเล็กตรอนที่เกิดจากปฏิกิริยาจากสารประกอบอินทรีย์กับอิเล็กตรอน	ตอบสนองต่อสารประกอบทุกอย่างที่ทำให้ปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน	$10^{-14}$	$10^3$ ( $10^6$ สำหรับ Pulsed operation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.5.2 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative)

เพื่อวิเคราะห์สารตัวอย่างว่าเป็นสารอะไร มีกี่ชนิดและเป็นสารใดบ้าง

1. ใช้คาร์เท็นชั้นโทมของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน แต่สารต่างชนิดกันอาจให้ค่ารีเท็นชันโทมตรงกันก็ได้ อาจวิเคราะห์อีกแต่สภาวะการแยกต่างกัน เช่นคอลัมน์ อุณหภูมิ อัตราการไหล เป็นต้น

2. เทคนิค spiking บอกว่าพิกัดเป็นของสารใดในสารผสมนั้น โดยเติมสารสารนั้นลงในสารตัวอย่าง ถ้าโครมาโทแกรมที่ได้มีพิกัดที่มีพื้นที่ใต้พิกัด หรือความสูงเพิ่มขึ้นแสดงว่า พิกัดนั้นเป็นของสารที่เราเติมลงไป (known compound)

### 2.4.5.3 การทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative)

ใช้พื้นที่ใต้พิกัด หรือความสูงของพิกัดในการทำคุณภาพวิเคราะห์ โดยเทียบกับสารมาตรฐาน External standard , Standard addition และ Area normalisation

## 2.5 การทรีตเมนต์ (Treatment) [1]

### 1. การแคลไซน์ (Calcination)

การแคลไซน์หรือการเผาโดยอากาศนั้นเป็นการทำเพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมที่เมืองการให้สลายตัวออกไป รวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคืออยู่ในรูปออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuCO}_3$  เป็น  $\text{CuO}$ ) หรือคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuOH}$  เป็น  $\text{CuO}$ ) หรือซิงค์คาร์บอเนต เป็น ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnCO}_3$  เป็น  $\text{ZnO}$ ) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย คือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นด้วยและอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นกับความสามารถในการสลายของตัวพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิด [Thaipublica,2558]

### 2. การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นอีกขั้นตอนที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยา หรืออีกนัยหนึ่งคือทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก  $\text{Cu}^{2+}$  เป็น  $\text{Cu}^+$  และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}^0$  ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnO}$  จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}^+$  และ  $\text{Cu}^0$  ปนกันโดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการทรีตเมนต์ ตามลำดับ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้งาน [Thaipublica, 2558]

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศุภฤกษ์ เห็นประเสริฐแท้ และ คณะ (2551) [23] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสมัยใหม่ที่ใช้ผลิตไฮโดรเจน จากปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงสภาพของเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic methanol reforming process) ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีบทบาทสำคัญอย่างมากในการผลิต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจน เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) งานวิจัยชิ้นนี้จะเน้นศึกษาไปที่วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn ทั้งแบบที่มีการใช้ยูเรีย (Urea) และแบบที่ไม่ใช้ โดยเตรียมผ่านวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Incipient wetness impregnations) ที่มีการใช้โลหะและปัจจัยในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลงกว่าเดิมที่เคยเป็น หลังจากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ทดสอบสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงสภาพของเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะสังเคราะห์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม และใช้อุณหภูมิของการดำเนินการในช่วง 453 - 523 เคลวิน โดยผลที่ได้นั้นจะมีผลจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราเตรียมขึ้น และจากตัวเร่งปฏิกิริยาตามท้องตลาดทั่วไป ซึ่งการเปรียบเทียบผลนั้นเราจะวิเคราะห์จากการทำแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) โดยดูจากปริมาณไฮโดรเจนที่ได้ออกมาของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราเตรียมขึ้นมานั้นจะถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer , XRD) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) เพื่อวิเคราะห์สมบัติต่างๆทั้งทางกายภาพ และทางเคมี ผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ไฮโดรเจนผู้วิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้ยูเรียในการสังเคราะห์นั้นจะให้ผลผลิตของไฮโดรเจนที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ใช้ยูเรียในการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นจะให้ผลที่ดีที่อุณหภูมิ 453 เคลวิน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn ที่เตรียมผ่านวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก และสังเคราะห์ลงบน  $Al_2O_3$  จะให้ผลผลิตเป็นไฮโดรเจนสูงถึง 28% ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตามท้องตลาดทั่วไปแล้วจะให้ประสิทธิภาพสูงกว่าถึง 97% สรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบน  $Al_2O_3$  นั้นจะให้ผลการทดลองที่ดีขึ้น และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก เป็นอีกวิธีทางเลือกหนึ่งที่ดีและใช้ต้นทุนต่างๆในการสังเคราะห์ต่ำกว่าวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่ถูกใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามท้องตลาดทั่วไป

Malte Behrens และ คณะ (2553) [24] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) ไม่เหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysts) นั้นเพราะบริเวณว่องไว (Active site) ของมันมีความซับซ้อนและยากต่อการพิสูจน์ว่าทำงานอย่างไร ซึ่งนี่เป็นปัญหาหนึ่งที่ทำให้ยากต่อการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ งานวิจัยชิ้นนี้จึงทำการถึงวิธีการในการระบุอัตลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล นั่นคือ  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  โดยใช้วิธีการหลากหลายทั้ง วิธีการเบค (Bulk method) , วิธีการทดสอบที่ผิวหน้า (Surface-sensitive method) และวิธีการวาดแบบร่าง (Imaging method) ร่วมไปกับการคำนวณโดยใช้ การคำนวณแบบดีเอฟที (DFT calculations) ซึ่งผลการแสดงให้เห็นว่าเราสามารถพิสูจน์อัตลักษณ์ของบริเวณว่องไว ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ได้โดยการใช้วิธีการข้างต้นในการวิเคราะห์ร่วมกัน

Shan Jiang และคณะ (2547) [25] ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออก (Dehydration) ของเมทานอล เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethylether , DME) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแซตเอสเอ็มไฟว์ (ZSM-5) ซีโอไลต์ และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกรมมาอลูมินา ( $\gamma-Al_2O_3$ ) ในการทดลองนี้ผู้วิจัยพบว่าเมื่อทำการลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) ลงพร้อมทั้งเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกา/อลูมินามากขึ้น เราจะได้ความจำเพาะ (Selectivity)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อ DME มากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกแซตเอสเอ็มไฟว์ (H-ZSM-5) และเอ็นเอเฮกแซตเอสเอ็มไฟว์ (NaH-ZSM-5) ซีโอล์ดจะให้ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้น (Conversion) มากกว่าแกรมมาอลูมินา โซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) ได้ถูกใช้แลกเปลี่ยนไอออนกับเฮกแซตเอสเอ็มไฟว์ได้เป็น เอ็นเอเฮกแซตเอสเอ็มไฟว์ จะให้ค่าการเลือกเกิดต่อดีเอ็มอีที่มากกว่าเฮกแซตเอสเอ็มไฟว์ ซึ่งเป็นผลมาจากการลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลง

Riesta Anggarania และคณะ (2556) [7] ศึกษาว่า DME มีความสามารถในการทดแทน LPG ที่ใช้ในครัวเรือนได้ อินโดนีเซียเป็นประเทศที่มีสารตั้งต้นในการผลิต DME อยู่มาก การนำ DME มาใช้จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ การทดลองนี้จึงทำขึ้นเพื่อดูถึงประโยชน์ของ DME ในการใช้เป็นแก๊สในครัวเรือน การทดลองดำเนินไปโดยการผสม LPG และ DME โดยใช้ความเข้มข้นของ DME ที่ 5% , 10% , 15% , 20% , 25% , 30% และ 50% จากนั้นทำการเปรียบเทียบกับ LPG ที่ได้มาจากถังแก๊ส ตัวอย่างที่ใช้ในครัวเรือน 6 ถัง ในการทดลองนี้จะทำการเปรียบเทียบค่า Heat consumption(ความร้อนที่ถูกใช้ไป) , Fuel efficiency(ประสิทธิภาพเชื้อเพลิง) และ Flame stability(ความเสถียรต่อเปลวไฟ) ของตัวอย่าง ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า ยิ่งความเข้มข้น DME สูงขึ้น จะทำให้ heat consumption สูงขึ้น แต่จะให้ค่า Fuel efficiency ลดลง

Faen song และคณะ (2557) [26] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ที่ถูกเตรียมโดยใช้ปริมาณเซอร์โคเนียที่แตกต่างกันไป ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนร่วม จากนั้นถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยวิธี inductively coupled plasma , ทดสอบการดูดซับไนโตรเจน , วิธีการสลายตัวของ  $\text{N}_2\text{O}$  ,  $\text{H}_2$ -TGA , XRD และ  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ -temperature-programmed desorption จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่า การเติม  $\text{ZrO}_2$  ลงไปใน  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าที่ได้จาก BET และเพิ่มพื้นผิวสัมผัสของคอปเปอร์ ทั้งยังช่วยทำให้การกระจายตัวและความสามารถในการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ดีขึ้นอีกด้วย แต่การเติมเซอร์โคเนียนั้นเมื่อตัวเร่งเกิดการรีดักชันจะได้ขนาดของผลึกของคอปเปอร์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ตัวเร่ง  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ที่เตรียมขึ้นจะถูกนำไปผสมแบบกายภาพกับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เพื่อให้เราสามารถสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์ได้โดยตรง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาผสมจะถูกนำไปสังเคราะห์ดีเอ็มอีโดยใช้ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมเซอร์โคเนียในปริมาณ 3% ให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่ดีที่สุด เนื่องมาจากการกระจายตัวและความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งที่ดีขึ้น ทั้งยังมาจากการเพิ่มขึ้นของพื้นผิวของคอปเปอร์อีกด้วย

## บทที่ 3

# วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing และเทคนิค Co-precipitation-impregnation ต่อการสังเคราะห์ DME ซึ่งมีวิธีการดำเนินงานดังนี้

### 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

#### 3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตร ยี่ห้อ Pyrex
2. ปีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ยี่ห้อ Pyrex
3. กรวยแยกสารขนาด 500 มิลลิลิตร ยี่ห้อ Pyrex
4. เครื่องปั่นกวน
5. เครื่องวัดสภาพความเป็นกรด-ด่าง ยี่ห้อ Matler taledo
6. เครื่องวัดสภาพการนำไฟฟ้า
7. ฟลอยด์
8. เครื่องวัดอุณหภูมิ
9. ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ยี่ห้อ Pyrex
10. ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร ยี่ห้อ Pyrex

#### 3.1.2 การเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)
2. แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography: GC) รุ่น CP 3800 โดยใช้เครื่องตรวจวัดคือ Flam Ionization Detector (FID) และ Thermal Conductivity Detector (TCD)
3. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
4. ชุดตะแกรงกรองตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาด 500 ไมโครเมตร
5. เครื่องอัดเม็ด ยี่ห้อ Chavachote
6. ถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง (Tedlar bag) ยี่ห้อ SKC ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. ชุดเครื่องแก้ว ยี่ห้อ Pyre

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

### 3.2.1 สารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

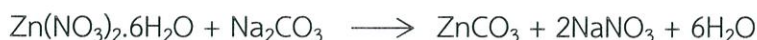
1. น้ำปราศจากไอออน
2. ซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 เกรดการค้า (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) บริษัท อังกอร์ เคมีคอล จำกัด ประเทศไทย
3. คอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรด วิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt, Ltd. ประเทศอินเดีย
4. ซิงค์ไนเตรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรด วิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt, Ltd. ประเทศอินเดีย
5. อลูมิเนียมไนเตรต (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรด วิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt, Ltd. ประเทศอินเดีย
6. โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรด วิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich Pte, Ltd. ประเทศสิงคโปร์

### 3.2.2 สารเคมีสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
2. คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5)
3. อะซิโตนหรือเมทานอล (Acetone or Methanol)
4. น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water)
5. Quartz sand
6. Grass wool

## 3.3 วิธีการทดลอง

### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต 18.23 กรัม ซิงค์ไนเตรต 10.96 กรัม และอลูมิเนียมไนเตรต 3.68 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เทใส่บีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออนเพิ่มอีก 250 มิลลิลิตร จนมีปริมาตร 750 มิลลิลิตร

2. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 41.98 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เทใส่บีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออนเพิ่มอีก 250 มิลลิลิตร จนมีปริมาตร 750 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสมลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร และจัดอุปกรณ์ตาม

รูปที่ 3.1

5. ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสโดยจะต้องรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7 ปั่นกวนที่ 600 รอบ/นาที

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมดให้ปั่นกวนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7. นำบีกเกอร์มาห่อด้วยพอลิธังไว้ 1 คืน

8. นำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศา

9. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

10. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส/นาที

### 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ

1. ชั่ง HZSM-5 ที่ calcined  $500^\circ\text{C}$  ตามอัตราส่วน  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  : HZSM-5 เป็น 2 : 1 โดยน้ำหนัก

2. นำไปบดผสมกับ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ในโรงบดสาร

### 3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต 18.23 กรัม ซิงค์ไนเตรต 10.96 กรัม และอลูมิเนียมไนเตรต 3.68 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เทใส่บีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออนเพิ่มอีก 250 มิลลิลิตร จนมีปริมาตร 750 มิลลิลิตร

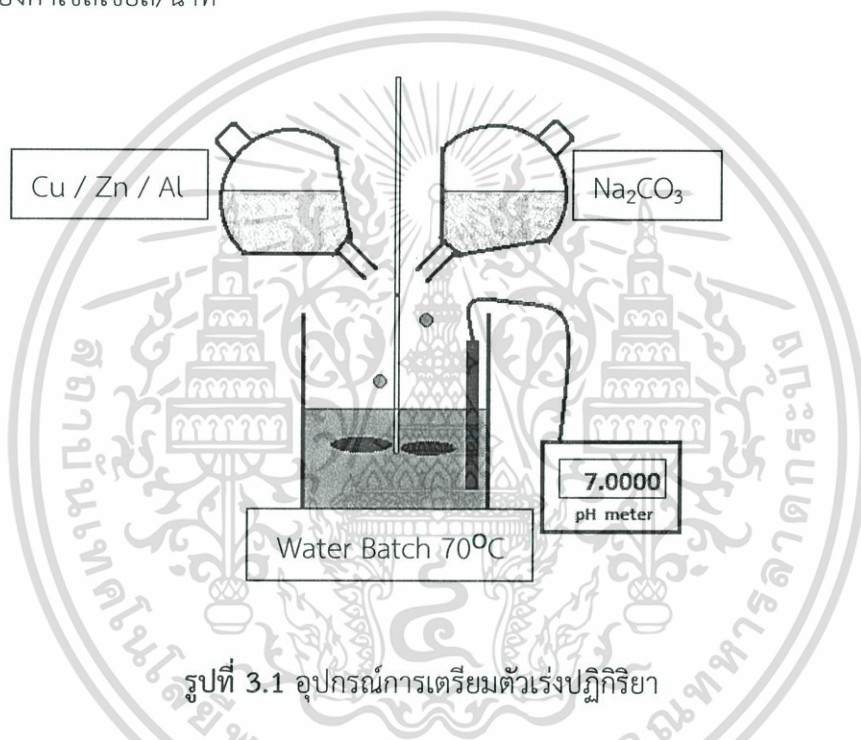
2. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต 41.98 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เทใส่บีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออนเพิ่มอีก 250 มิลลิลิตร จนมีปริมาตร 750 มิลลิลิตร

3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

4. เทสารละลายโลหะผสมลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ซังสาร HZSM-5 ที่ calcined 500°C ปริมาณ 5.00 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 3000 มิลลิลิตรที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน
6. ค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสโดยจะต้องรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ที่ 7 และปั่นกวนที่ 600 รอบ/นาที
7. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมดให้ปั่นกวนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
8. นำบีกเกอร์มาห่อด้วยฟอยล์ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน
9. นำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
10. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
11. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส/นาที



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีมาตรวจสอบเอกลักษณ์เพื่อวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

#### 3.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกอสัณฐาน

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Advance อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้  $\text{Cu K}\alpha$  (ความยาวคลื่น 1.54 Å) เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

X-ray source ศึกษา intensity ที่  $2\theta$  ในช่วง  $5 - 80^\circ$  (step เป็น  $0.2^\circ$  และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step)

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

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

เมื่อ K คือ Unit cell geometry dependent constant

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของ X-ray

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

$\theta_B$  คือ Bragg angle

### 3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

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

### 3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

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

### 3.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

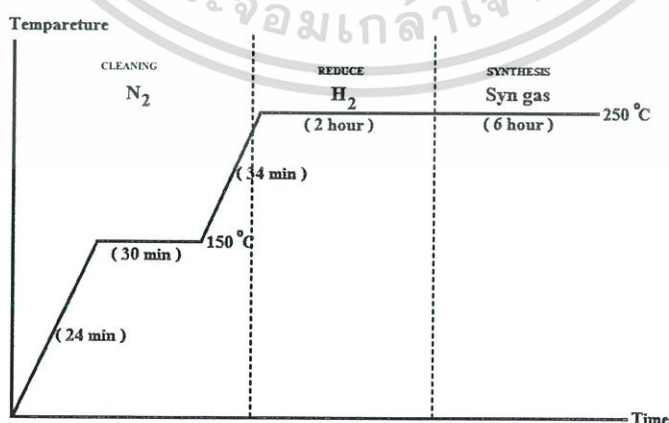
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO, 1455VP โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ลงไปในพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่าง ทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดและแสดงเป็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารนั้นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

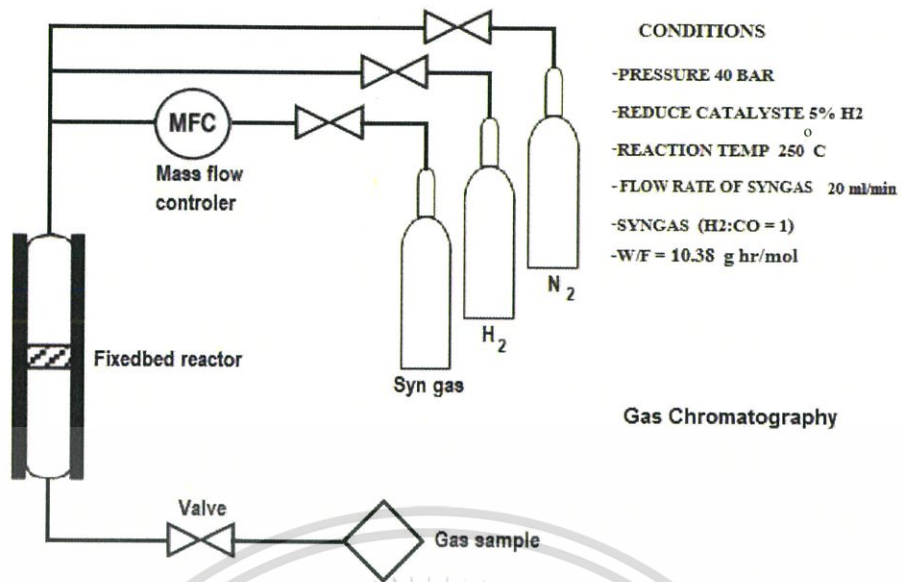
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากจากแก๊สสังเคราะห์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)

1. เก็บตัวอย่างแก๊สสังเคราะห์ไปตรวจวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี เพื่อใช้ในการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลง
2. ทำการชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  บริสุทธิ์ ปริมาณ 0.5 กรัมและชั่ง Quartz sand ปริมาณ 0.5 กรัมด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่งแล้วนำมาผสมกัน จากนั้นนำตัวเร่งที่ทำการผสมอัดลงในเครื่องปฏิกรณ์
3. ทำการป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ปฏิกรณ์เพื่อไล่แก๊สออกซิเจนและสารตกค้างอื่นๆ
4. เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการไหลให้อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นระยะเวลา 24 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส
5. คงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิ 150 องศาเป็นระยะเวลา 20 นาที
6. ลดอุณหภูมิด้วยอัตราการไหล 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นระยะเวลา 34 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
7. ทำการป้อน 5% แก๊สไฮโดรเจนแทนแก๊สไนโตรเจน เพื่อทำการรีดิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
8. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งใช้อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อวินาที โดยใช้อัตราส่วน  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  = 1 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง (เพื่อสังเกตแนวโน้มของการเกิดไดเมทิลอีเทอร์และไฮโดรคาร์บอน)
9. ทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ 1 ชั่วโมง แล้วนำแก๊สตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ซึ่งมีอุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด TCD 120 องศาเซลเซียส และ FID 250 องศาเซลเซียส
10. ทำซ้ำตาม ข้อ 2 โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยเทคนิค Physical mixing และเทคนิค Co-precipitation-impregnation ตามลำดับ

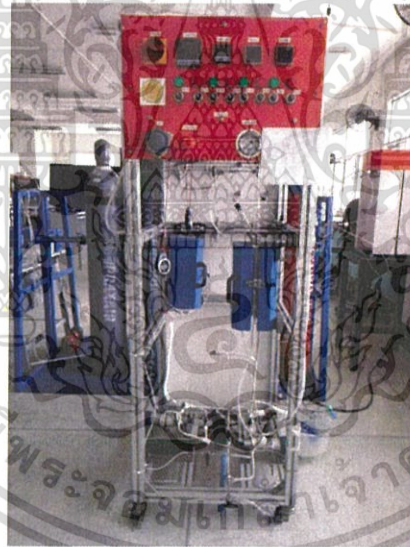


รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 แผนภาพเครื่องมือและสภาวะที่ใช้ควบคุมการเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed-Bed Reactors)

### 3.6 การวิเคราะห์ผลจากการเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ผลการวิจัยนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี ทำการคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### การหา %CO Conversion

$$\frac{\text{CO moles (initial amount)} - \text{CO moles (final amount)}}{\text{CO moles (initial amount)}} \times 100$$

### การหา %DME Selectivity

$$\frac{\text{2DME moles produced}}{\text{All products (moles)}} \times 100$$

หรือ

$$\frac{\text{2DME (moles)}}{\text{2DME} \times \text{Methanol} \times \text{Hydrocarbon (moles)}} \times 100$$

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลใช้ตัวตรวจวัด 2 ชนิด ประกอบด้วย FID (Flame Ionization Detector) และ TCD (Thermal Conductivity Detector) ซึ่งมีคุณสมบัติ ดังนี้

#### 1. Flame Ionization Detector (FID)

วิเคราะห์ : ไดมethylอีเทอร์, เมทานอล และไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆ เป็นต้น

อุณหภูมิ : 250 °C

ยี่ห้อ : Agilent

ขนาด(L\*Diam.\*Flim) : 30m\*0.530mm\*40µm

Part number : 19095P-Q04

#### 2. Thermal Conductivity Detector (TCD)

วิเคราะห์ : คาร์บอนมอนอกไซด์, อาร์กอน เป็นต้น

อุณหภูมิ : 120 °C

ยี่ห้อ : Agilent

ขนาด(L\*Diam.\*Flim) : 25m\*0.530mm\*50µm

Part number : CP7538

โดยมีการดำเนินงานในเครื่อง ดังนี้

Carrier Gas : He

Column Oven : ช่วงคงที่ Temp = 40 °C

Hold time = 7 min

: ช่วงเพิ่มอุณหภูมิ Temp = 120 °C

Hold time = 6 min

Temp rate = 0 °C/min

Total time = 7 min

Temp rate = 10 °C/min

Total time = 28 min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มโดยมีอัตราส่วนระหว่าง Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ 2: 1: 1 ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยในบทนี้ได้นำเสนอผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  และ HZSM-5 จากการวิเคราะห์ 4 เทคนิคด้วยกันคือ การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค(SEM), การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา(BET), การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและ อัสัณฐาน(XRD) และการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา(FT-IR) และผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ กับค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) โดยมีรายละเอียดดังนี้

### 4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

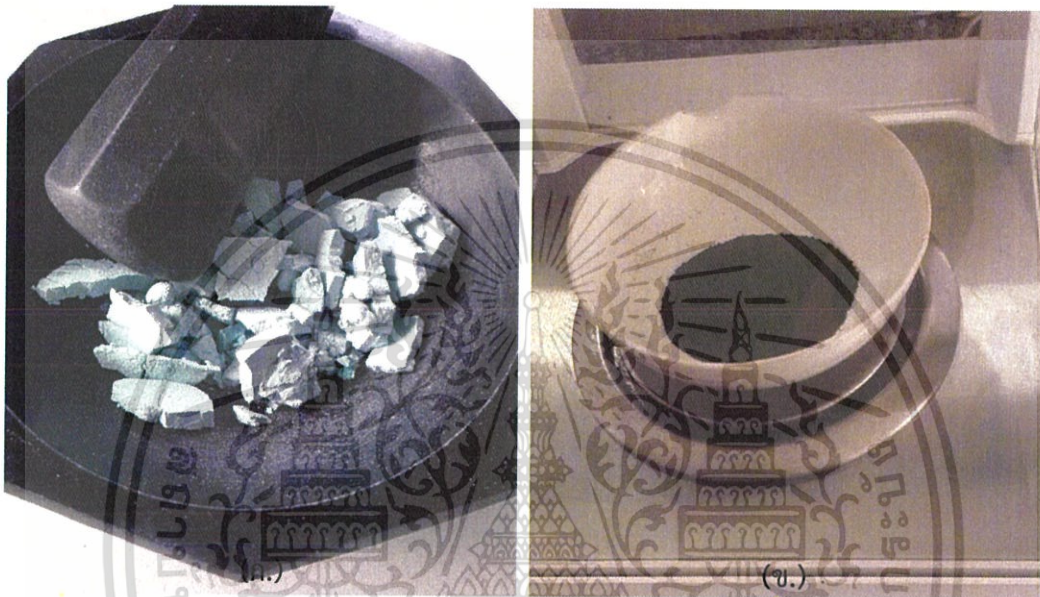
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ วิธีการผสมทางกายภาพ(Physical mixing) และวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม(Co-precipitation impregnation) โดยมีอัตราส่วนระหว่าง Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ 2: 1: 1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

#### 4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ )

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเริ่มจากการเตรียมสารละลายโลหะประกอบด้วยคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และอลูมิเนียมไนเตรดโดยอัตราส่วนของ Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ 2: 1: 1 โดยน้ำหนัก โดยมีสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยในการตกตะกอนระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 70 องศาเซลเซียส และความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 หลังจากการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงสีดำของ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$

Method	Cu:Zn:Al ratio	Sample	Theoretical weight (g)	Actual Weight (g)	% Yield
Co-precipitation	2:1:1	$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$	4.00	3.99	99.75
	6:3:1	$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$	10.00	9.66	96.60



รูปที่ 4.1 (ก.) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ก่อนนำไปเผา และ (ข.) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังนำไปเผา

4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์/เอชซีเอสเอ็มไฟว์ ( $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ )

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ เริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ด้วยการตกตะกอนร่วมของสารละลายคอปเปอร์ ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และอลูมิเนียมไนเตรด โดยอัตราส่วนของ Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ 2: 1: 1 ใช้ โซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยในการตกตะกอน ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 70 องศาเซลเซียสและความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 หลังจากการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงสีดำของ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  แล้วจึงนำไปผสมกับ HZSM-5 มีอัตราส่วนระหว่าง  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  และ HZSM-5 เป็น 2: 1 โดยน้ำหนัก

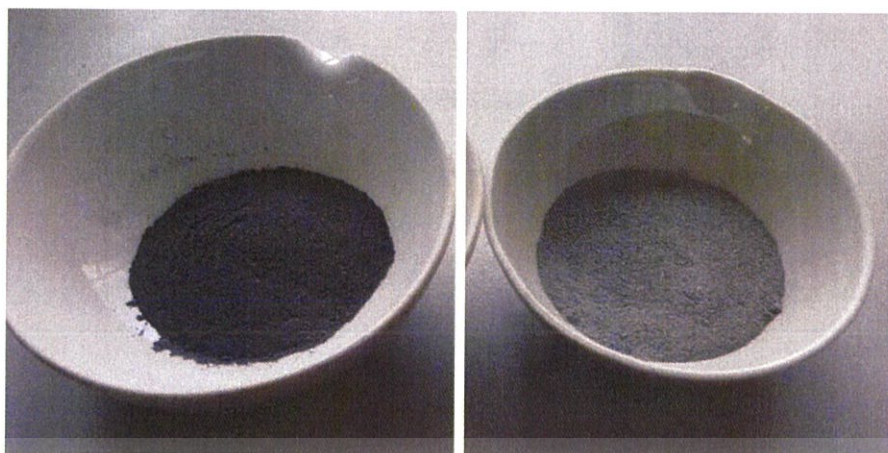
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม เริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ด้วยการตกตะกอนร่วมของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และอลูมิเนียมไนเตรด โดยอัตราส่วนของ Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ 2: 1: 1 ใช้ โซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยในการตกตะกอนและจะมีการเติม HZSM-5 ลงไปในบีกเกอร์ที่ทำการตกตะกอนด้วย มีอัตราส่วนระหว่าง  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  และ HZSM-5 เป็น 2: 1 โดยน้ำหนัก ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 70 องศาเซลเซียสและความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 หลังจากการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีฟ้าจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงสีดำของ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$

**ตารางที่ 4.2** ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$

Method	Cu:Zn:Al ratio	Sample	Theoretical weight (g)	Actual Weight (g)	% Yield
Physical mixing	2:1:1	$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	6.00	5.99	99.75
	6:3:1	$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	15.00	14.49	96.60
Co-precipitating impregnation	2:1:1	$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	6.00	5.09	84.83
	6:3:1	$\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	15.00	14.74	98.26

จากตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 แสดงร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  พบว่ามีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไป ซึ่งอาจเกิดระหว่างการทำการทดลองคือ ในขั้นตอนของการล้างตะกอนซึ่งต้องใช้น้ำปราศจากไอออนล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประมาณ 10 ครั้ง เพื่อกำจัดโซเดียมไอออนซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพในขั้นตอนนี้เองอาจทำให้เกิดการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไป ส่งผลให้ร้อยละของผลผลิตที่ได้จริงนั้นมีค่าน้อยกว่าร้อยละของผลผลิตตามทฤษฎี



(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.2 (ก.) ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปผสมกับ HZSM-5 และ (ข.) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการผสมกับ HZSM-5 แล้ว

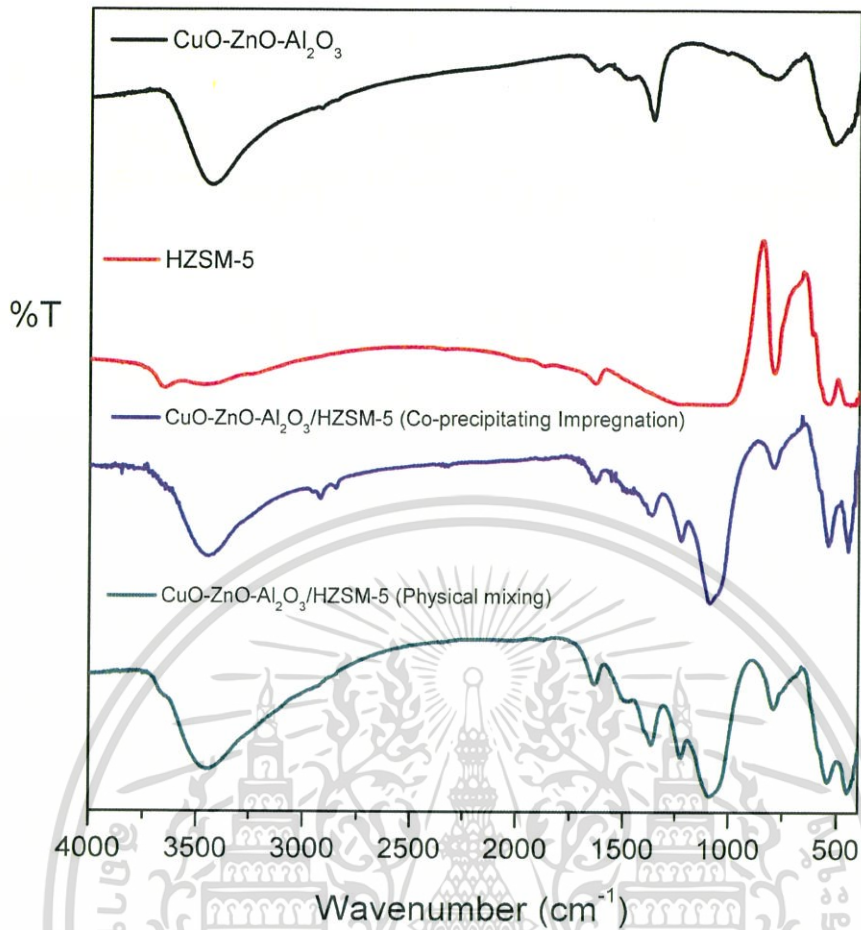
## 4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ วิธีการผสมทางกายภาพและวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มโดยมีอัตราส่วนของ Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ 2: 1: 1 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วย 4 เทคนิคด้วยกันคือ การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET), การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาค (SEM) และการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)

### 4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมี ในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดง FT-IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , HZSM-5,  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  (Physical mixing) และ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  (Co-precipitating impregnation)

รูปที่ 4.3 แสดง FT-IR pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีนั้นปรากฏพีกในช่วงการดูดกลืนใกล้เคียงกัน โดยพีกของ metal oxide ปรากฏพีกการดูดกลืนในช่วง  $400-800 \text{ cm}^{-1}$  พีกของ CuO จะปรากฏพีกการดูดกลืนประมาณ  $540 \text{ cm}^{-1}$  ZnO ปรากฏพีกของการดูดกลืนประมาณ  $450 \text{ cm}^{-1}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ปรากฏพีกของการดูดกลืนประมาณ  $790 \text{ cm}^{-1}$  ในส่วนของ HZSM-5 จะพบพีกปรากฏในช่วงการดูดกลืนประมาณ  $1090 - 1225 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกของ Si(Al)-O นอกจากนี้ยังพบพีกที่ขึ้นในช่วงการดูดกลืน  $3400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกของหมู่ไฮดรอกซิล(-OH) จาก FT-IR pattern ดังกล่าวทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบของ CuO, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ HZSM-5 อยู่จริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

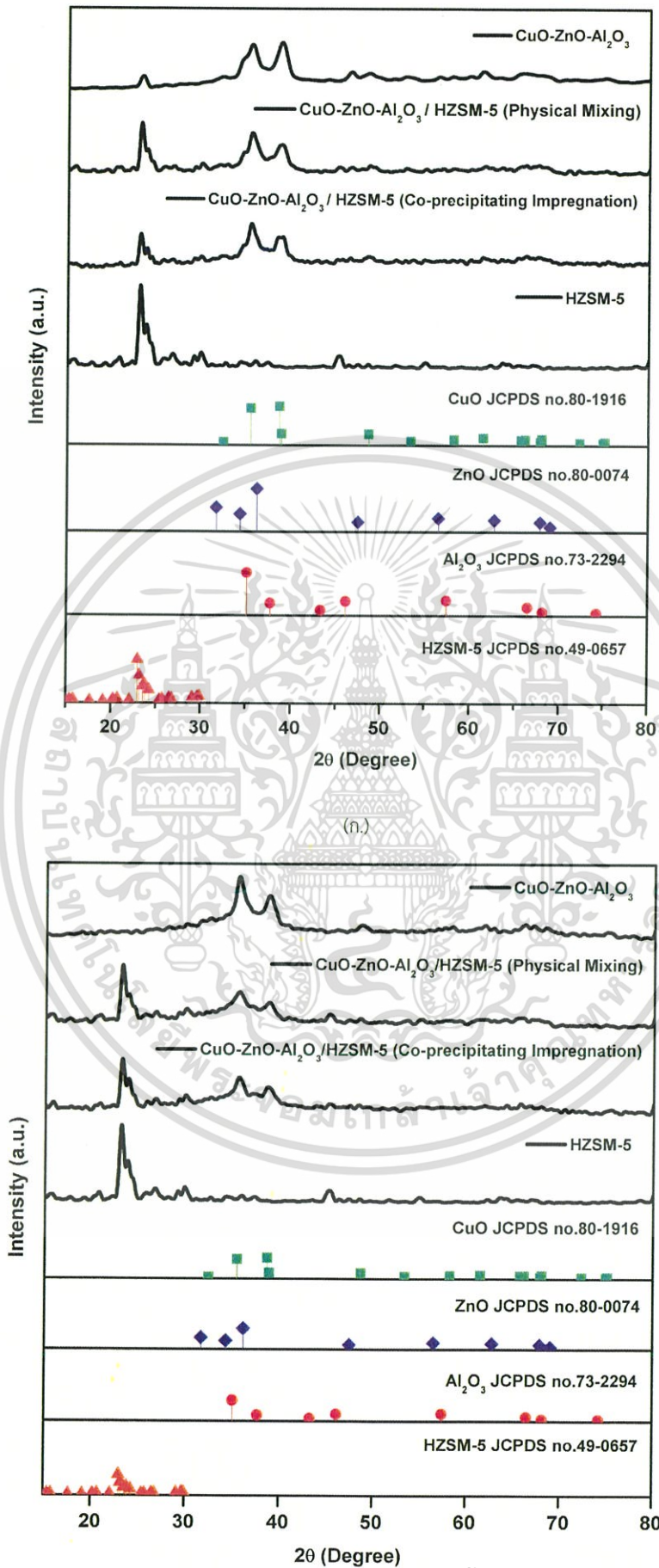
#### 4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือความเป็นผลึกของสารด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังช่วยยืนยันโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้น

XRD-pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.4 พบว่าพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.49° และ 38.69° มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Monoclinic (CuO, JCPDS no.80-1916) พีคของ ZnO ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.73° 34.36° และ 36.21° มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Hexagonal (ZnO, JCPDS no.80-74) เนื่องจากปริมาณของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อย ทำให้มีความเข้มของพีคต่ำ จึงทำให้พีคที่ปรากฏใน XRD-pattern ไม่สามารถมองเห็นได้อย่างชัดเจน ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีพีคหลักปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22.99° (HZSM-5, JCPDS no.49-0657) จาก XRD-pattern ดังกล่าวทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนั้นมีสมบัติที่คล้ายกันกับ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 จริง

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่แตกต่างกันนั้น จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่แตกต่างกัน สามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer :  $D = K\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$  โดยที่ค่า K คือค่าคงที่ Scherrer,  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของ x-ray,  $\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงพีค (Full width half maximum, FWHM) และ D คือขนาดผลึกที่ต้องการหา

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองอัตราส่วนนั้นไม่แตกต่างกันเนื่องจากมีอัตราส่วนระหว่าง Cu: Zn ที่เหมือนกันคือ 2: 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่มจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึก CuO เท่ากับ 26.8 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพที่มีขนาดผลึกของ CuO เท่ากับ 13.2 nm ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการผสมทางกายภาพมีการกระจายตัวของ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าคือเท่ากับ 7.3 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่มซึ่งมีค่าการกระจายตัวของ CuO เท่ากับ 3.6 เปอร์เซ็นต์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
(ข.)  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**รูปที่ 4.4** แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน (ก.) อัตราส่วนระหว่าง Cu: Zn: Al เป็น 6: 3: 1 และ (ข.) อัตราส่วนระหว่าง Cu: Zn: Al เป็น 2: 1: 1

**ตารางที่ 4.3** ขนาดผลึกและการกระจายตัวของ CuO ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม การผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน

Sample	Cu : Zn :Al Ratio	CuO Crystallite size (nm)	CuO Dispersion (%)
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Co-precipitation)	2:1:1	10.60	9.10
	6:3:1	13.50	7.10
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Physical mixing)	2:1:1	13.20	7.30
	6:3:1	13.20	7.30
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating impregnation)	2:1:1	26.50	3.60
	6:3:1	26.80	3.60

#### 4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET โดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน หรือ N<sub>2</sub>-Adsorption พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นปัจจัยสำคัญซึ่งส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากสารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้ดี

จากตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ของอัตราส่วน 6:3:1 และ 2:1:1 จากอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียม 6:3:1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 116.60 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.27 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 21.46 Å ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 556.0 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.0806 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 14.07 Å แต่เมื่อนำไปผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะทำให้พื้นที่ผิวของ HZSM-5 ลดลงโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มนั้นจะได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 225.0 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.1875 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุนเท่ากับ 21.59 Å ขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการผสมทางกายภาพนั้นจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวเท่ากับ  $259.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ  $0.2319 \text{ cm}^3/\text{g}$  และขนาดรูพรุนเท่ากับ  $14.02 \text{ \AA}$

จะเห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 6:3:1 ของ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มจะได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมทางกายภาพเนื่องจากอนุภาคของคอปเปอร์, ซิงค์และอลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในรูพรุนของ HZSM-5 ขณะที่ทำการตกตะกอนส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวของ HZSM-5 ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ในขณะเดียวกันเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ในอัตราส่วน 6:3:1 และ 2:1:1 พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของอัตราส่วน 6:3:1 มีค่ามากกว่าอัตราส่วน 2:1:1

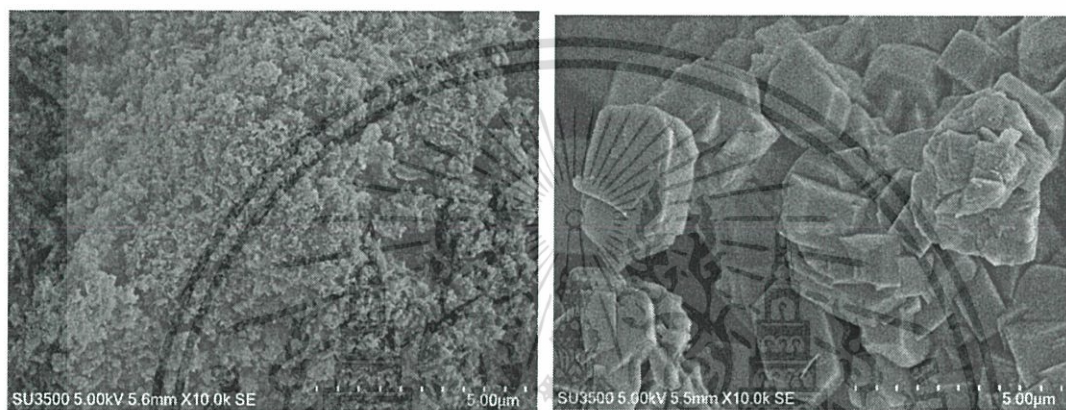
**ตารางที่ 4.4** ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม การผสมทางกายภาพและการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ด้วยเทคนิค BET

Sample	Cu:Zn:Al Ratio	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Diameter ( $\text{\AA}$ )
CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Co-precipitation)	2:1:1	110.00	0.25	19.33
	6:3:1	116.60	0.27	21.46
CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / HZSM-5 (Physical Mixing)	2:1:1	231.90	0.21	12.20
	6:3:1	259.00	0.23	14.02
CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (Co-precipitating Impregnation)	2:1:1	214.50	0.16	20.40
	6:3:1	225.00	0.19	21.59
HZSM-5	-	556.00	0.08	14.07

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอนุภาค (SEM)

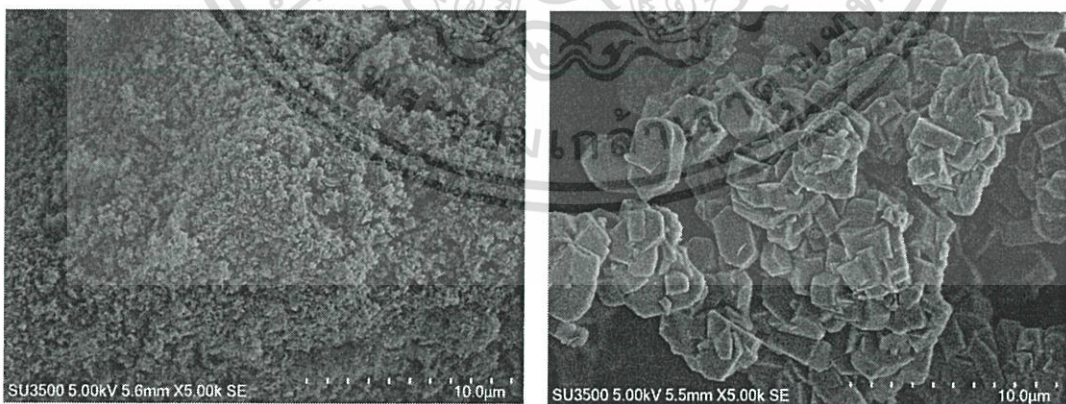
การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) นอกจากสามารถอธิบายลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้วยังสามารถบอกขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  พบว่ามีลักษณะเป็นผลึกแผ่นเล็กๆที่มีขนาดแตกต่างกันและมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ โดยมีขนาดผลึกประมาณ 2-8 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6



(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.5 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  (ก.) และ HZSM-5 (ข.) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



(ก.)

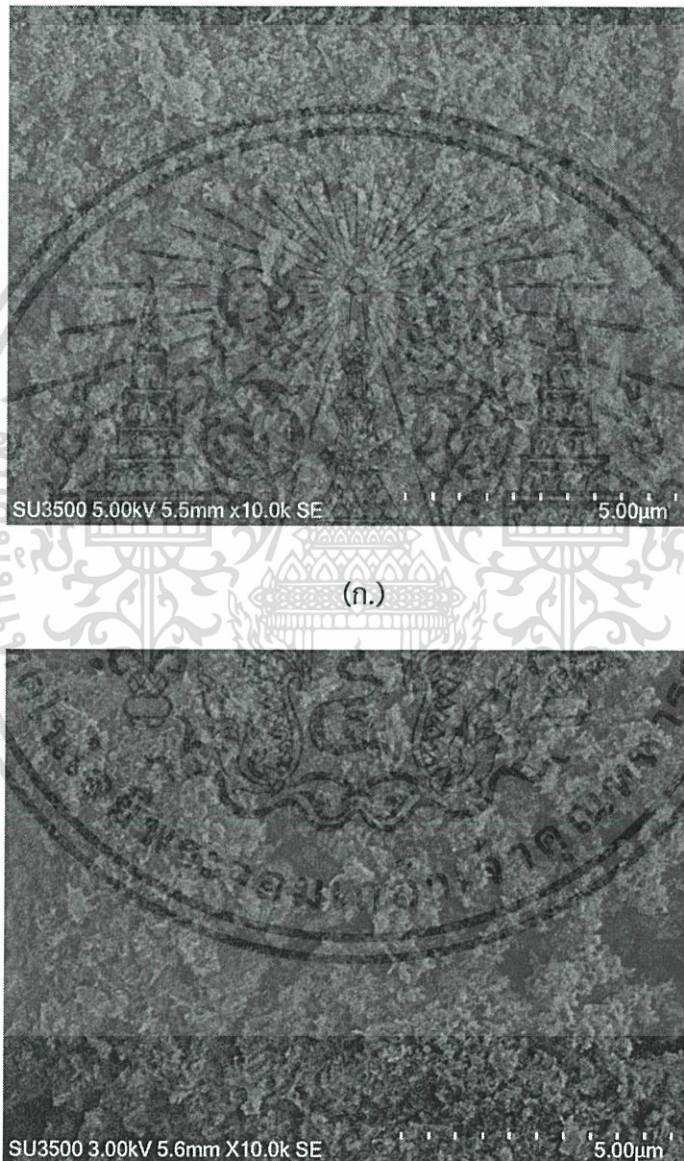
(ข.)

รูปที่ 4.6 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  (ก.) และ HZSM-5 (ข.) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าพบว่าโครงสร้างของ HZSM-5 มีลักษณะเป็นผลึกทรงหกเหลี่ยม มีขนาดผลึกประมาณ 1-2 ไมโครเมตร

จากรูปที่ 4.7 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่เตรียมได้จากวิธีการผสมทางกายภาพ (ก.) และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (ข.) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการผสมทางกายภาพจะมีการกระจายตัวของ  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  ที่ดีกว่าเนื่องจากมีขนาดผลึกที่เล็กกว่า



(ข.)

รูปที่ 4.7 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  ที่เตรียมด้วย (ก.) วิธีการผสมทางกายภาพ และ (ข.) การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

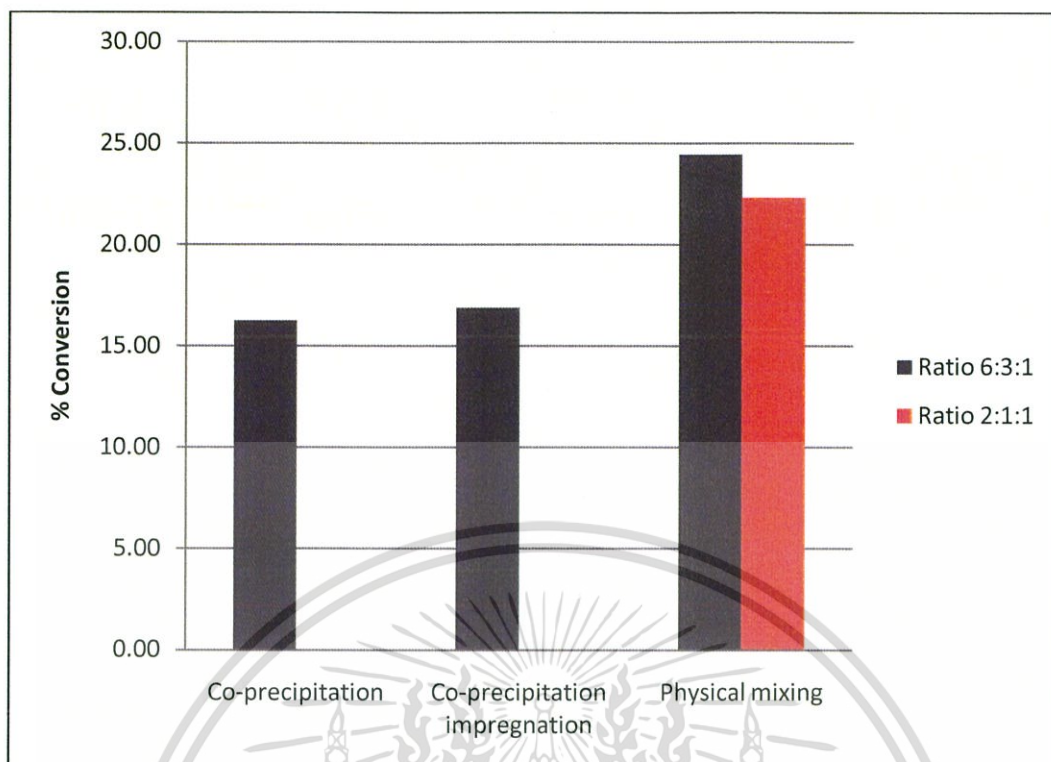
### 4.3 ผลของการเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

#### 4.3.1 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตารางที่ 4.5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ (%Conversion) ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) และร้อยละผลผลิต (%Yield DME) ของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitationการตกตะกอนร่วมแบบเอิบชุ่ม(Co-precipitation- impregnation) การผสมทางกายภาพ (Physical mixing) อัตราส่วน 6 :3 :1 และ ที่ได้จากการผสมทางกายภาพ อัตราส่วน 2 :1 :1

Percentage	Cu:Zn:Al ratio	Co-precipitation	Co-precipitation impregnation	Physical mixing
% Conversion	6:3:1	16.26	16.88	24.24
	2:1:1	-	-	22.32
% DME Selectivity	6:3:1	0.00	42.2	71.59
	2:1:1	-	-	72.67
% MeOH Selectivity	6:3:1	60.04	12.24	0.39
	2:1:1	-	-	2.44
% HCs Selectivity	6:3:1	0.00	45.56	28.02
	2:1:1	-	-	24.48
% Yield DME	6:3:1	0.00	7.22	17.1
	2:1:1	-	-	16.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



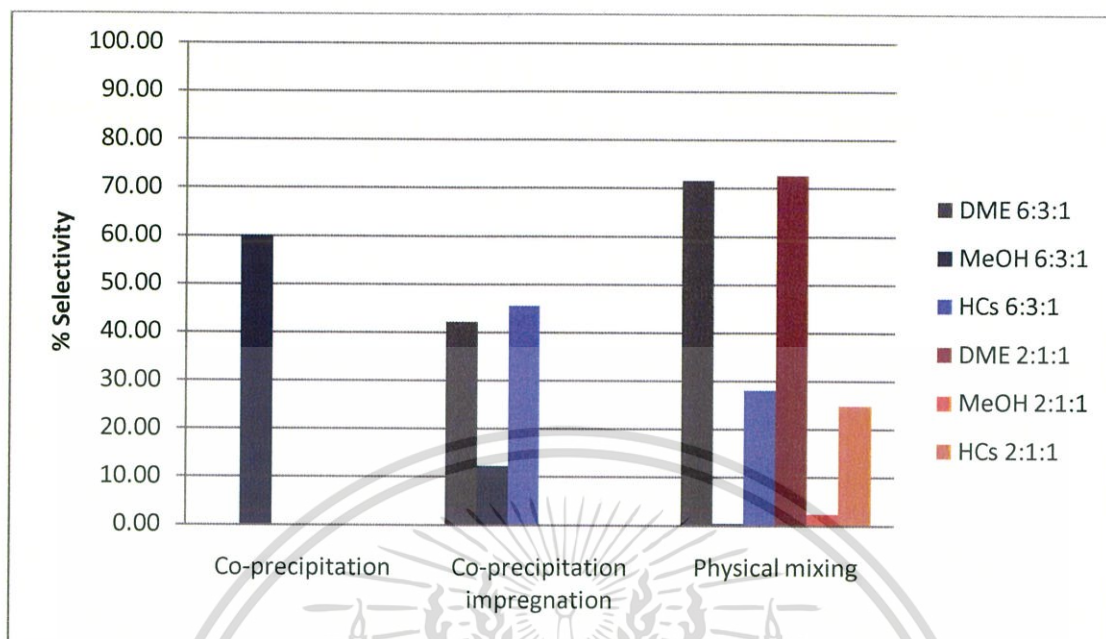
รูปที่ 4.8 ผลร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วม การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม อัตราส่วน 6 : 3 : 1 และการผสมทางกายภาพทั้งอัตราส่วน 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยต่ำที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 16.26 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยเท่ากับ 16.88

จะเห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ของทั้งสองวิธีมีค่าไม่แตกต่างกันมาก เกิดจากขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ โดยวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดเล็กกว่าและการกระจายตัวมากกว่า ตามตารางที่ 4.3 ส่งผลให้คาร์บอนมอนอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า ในทำนองเดียวกันพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มมีค่ามากกว่า ตามตารางที่ 4.4 ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของทั้งสองวิธีมีค่าไม่แตกต่างกันมาก

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ทั้งสองอัตราส่วนนั้นให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยที่มากกว่าแบบอื่นๆ โดยอัตราส่วน 6:3:1 ให้ค่าเฉลี่ยที่ 24.24 ซึ่งให้ค่าที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วน 2:1:1 ซึ่งให้ค่าเฉลี่ยที่ 22.32 สาเหตุที่เป็นเช่นนี้มาจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากัน ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นไม่แตกต่างกันมาก

### 4.3.2 ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 4.9 ผลค่าร้อยละการเลือกเกิดเฉลี่ยของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และไฮโดรคาร์บอน ซึ่งได้จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วม และการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม อัตราส่วน 6 : 3 : 1 และการผสมทางกายภาพทั้งอัตราส่วน 6:3:1 และ 2:1:1

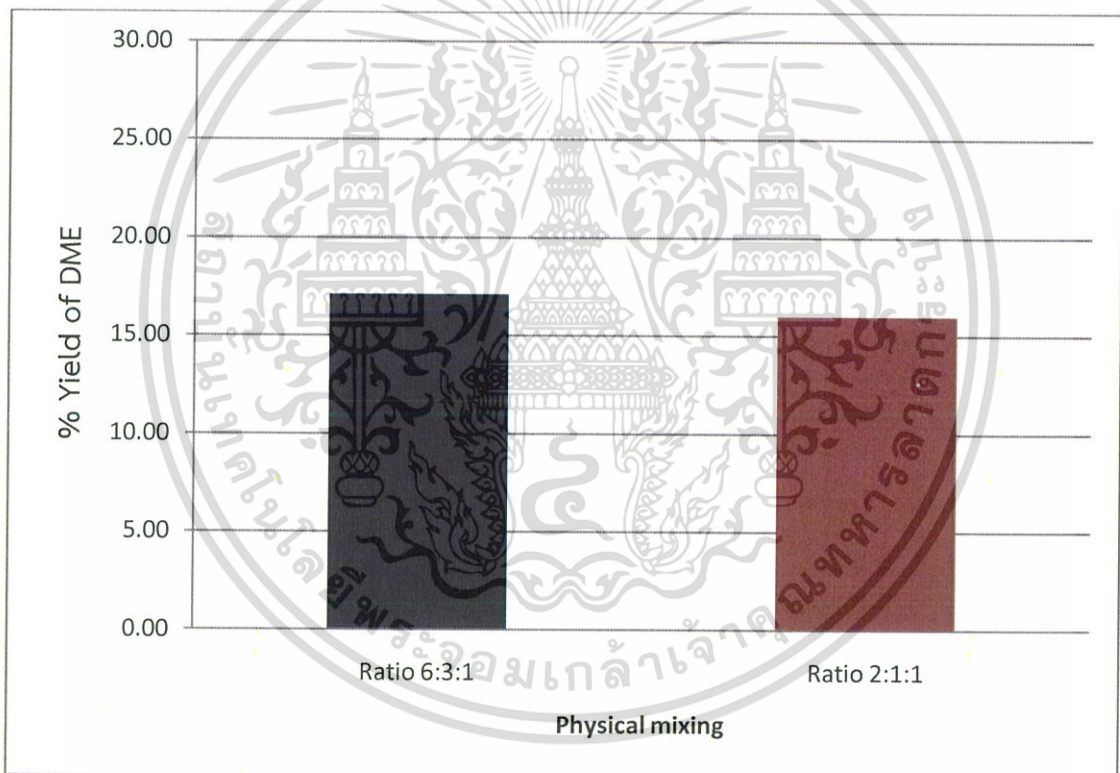
ผลประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นวิเคราะห์จากค่าร้อยละการเลือกเกิดเฉลี่ยของไดเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 6:3:1 ที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วมนั้นไม่มีการเกิดไดเมทิลอีเทอร์เกิดขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์เข้าไป ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงมีแค่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเฉลี่ยของเมทานอลอยู่ที่ 60.04 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเฉลี่ยของไดเมทิลอีเทอร์อยู่ที่ 42.20 ซึ่งให้ค่าที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีผสมทางกายภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีผสมทางกายภาพให้ค่าการเลือกเกิดเฉลี่ยของไดเมทิลอีเทอร์อยู่ที่ 71.59

จะเห็นว่าจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่มในขั้นตอนการเตรียมนั้นได้ทำการตกตะกอนคอปเปอร์ซิงค์คลอไรด์ลงไปในเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์โดยตรง ทำให้เกิดการสูญเสียโครงสร้างและพื้นที่ผิวของเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์ไป ทั้งคอปเปอร์ซิงค์คลอไรด์ยังไปบดบังรูพรุนของเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์ด้วย ทำให้เฮกแซคเอสเอ็มไฟว์สูญเสียประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไป ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการผสมทางกายภาพที่คอปเปอร์ซิงค์คลอไรด์และเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์ถูกนำมาผสมรวมกันโดยกายภาพ ทำให้โครงสร้างของเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์ไม่ได้ถูกทำลาย

สำหรับไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการผสมทางกายภาพนั้น เป็นผลมาจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเป็นกรดสูงเกิดไดเมทิลอีเทอร์ได้ดี) โดยคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกแซคเอสเอ็มไฟว์จะมีความเป็นกรดสูง เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม ตัวเร่งเอกซารีนเป็นเอกซารีนที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาจะมีความเป็นกรดลดลง เนื่องจากคอปเปอร์ซิงค์คลอไรด์มีความเป็นเบสและเข้าไปบดบังตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกแซตเอสเอ็มไพร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีไดเมทิลอีเทอร์ต่ำกว่า ในทางกลับกัน การเตรียมตัวเร่งจากวิธีการผสมทางกายภาพ เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมาผสมรวมกันโดยกายภาพ จึงไม่ได้ส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดขึ้นจากการเตรียมด้วยวิธีผสมทางกายภาพจึงเกิดขึ้นได้มากกว่า และด้วยความที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดนี้ส่งผลให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำได้ด้วย ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆได้

ค่าร้อยละผลผลิตการเกิดไดเมทิลอีเทอร์เฉลี่ยของอัตราส่วน 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1 ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพอยู่ที่ 17.10 และ 16.01 ตามลำดับ เป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของอัตราส่วน 6:3:1 มีมากกว่าอัตราส่วนของ 2:1:1 ตามตารางที่ 4.4 แต่ทั้งสองอัตราส่วนมีค่าที่แตกต่างกันน้อยมาก จึงสรุปผลได้ว่าทั้งสองอัตราส่วนให้ร้อยละผลผลิตในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ไม่แตกต่างกันดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละผลผลิตการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียม วิธีการผสมทางกายภาพ ในอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์คลอไรด์ 6:3:1 และ 2:1:1

## สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์บนเฮกซาคอนติสเอเอ็มไพร์ (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5) โดยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน และทำการวิเคราะห์กับผลที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BET) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิคการสั่นพันธะด้วยคลื่นอินฟราเรด (FT-IR) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

โครงการพิเศษฉบับนี้ได้ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์บนเฮกซาคอนติสเอเอ็มไพร์ (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5) ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีที่แตกต่างกัน แล้วนำไปเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ ค่าน้ำหนักต่ออัตราการไหล (W/F) 10.38 กรัมชั่วโมงต่อโมล อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ (Syngas CO/H<sub>2</sub> = 1) และใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม (Heterogenous Catalyst) นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์บนเฮกซาคอนติสเอเอ็มไพร์ (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกัน 2 ส่วน ส่วนแรกคือคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ซึ่งทำหน้าที่ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol Synthesis) ซึ่งคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์จะถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อลูมิเนียมออกไซด์จะมีด้วยกัน 2 อัตราส่วนของ CuO : ZnO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ได้แก่ 6 : 3 : 1 และ 2 : 1 : 1 ส่วนที่สองคือเฮกซาคอนติสเอเอ็มไพร์ (HZSM-5) เป็นส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกของเมทานอล (Methanol Dehydration) เพื่อเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์และเฮกซาคอนติสเอเอ็มไพร์ในโครงการวิจัยนี้จะเตรียมขึ้นจาก 2 วิธี วิธีที่หนึ่งคือการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) โดยการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบดรวมกัน เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยารวนี้พบว่าที่อัตราส่วน 6 : 3 : 1 ขนาดผลึก 13.2 nm และร้อยละการกระจายตัว 7.3 ส่วนอัตราส่วน 2 : 1 : 1 มีค่าขนาดผลึก 13.2 nm และร้อยละการกระจายตัว 7.3 ซึ่งพบว่ามีค่าเท่ากัน วิธีที่สองคือการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) ซึ่งเป็นการตกตะกอนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ลงบนเฮกซาคอนติสเอเอ็มไพร์โดยตรง พบว่าอัตราส่วน 6 : 3 : 1 มีค่าพื้นที่ผิว 225 m<sup>2</sup>/g ขนาดผลึก 26.8 nm ร้อยละการกระจายตัว 3.6 ส่วนอัตราส่วน 2 : 1 : 1 ค่าขนาดผลึก 26.5 nm และร้อยละการกระจายตัว 3.6 ซึ่งทั้งสองอัตราส่วนมีค่าที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใกล้เคียงกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราใช้ในโครงการานพิเศษนี้มีทั้งหมด 6 ตัว ได้แก่ คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์ทั้งสองอัตราส่วน คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์/เฮกแซตเอสเอ็มไพร์ วิธีผสมทางกายภาพทั้งสองอัตราส่วน และคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์/เฮกแซตเอสเอ็มไพร์ วิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มทั้งสองอัตราส่วน ซึ่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์ทั้งสองอัตราส่วนเราจะทำการเร่งปฏิกิริยาเพื่อดูผลจากการสังเคราะห์เมทานอลเท่านั้น ส่วนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์/เฮกแซตเอสเอ็มไพร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราสนใจในการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

จากการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) ในการวิเคราะห์เป็นค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (%DME Selectivity) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมทางกายภาพทั้งสองอัตราส่วนให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่ใกล้เคียงกันเนื่องจากทั้งคู่มีค่าขนาดผลึกและค่าการกระจายตัวที่ใกล้เคียงกัน โดยอัตราส่วน 6 : 3 : 1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ย 24.45 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์เฉลี่ย 71.59 และอัตราส่วน 2 : 1 : 1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ย 22.32 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์เฉลี่ย 72.67 ส่วนวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่มทั้งสองอัตราส่วนให้ค่าที่น้อยกว่าวิธีผสมทางกายภาพ โดยอัตราส่วนที่ 6 : 3 : 1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ย 16.88 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์เฉลี่ย 42.20 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมทางกายภาพนั้นมีค่าพื้นที่ผิวที่มากกว่าทำให้สารตั้งต้นสามารถเข้าจับกับตัวเร่งได้ดีกว่า และมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าทำให้การที่สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งนั้นเกิดได้ดียิ่งขึ้น และด้วยร้อยละการกระจายตัวที่มากกว่าทำให้ตัวเร่งไม่จับตัวกันเป็นก้อนและทำให้สารตั้งต้นสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากยิ่งขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์/เฮกแซตเอสเอ็มไพร์ สามารถทำการปรับปรุงตัวเร่งได้โดยการเจือโลหะอื่นๆเช่น เซอร์โคเนียม โครเมียม ไทเทเนียม เป็นต้น เพื่อเพิ่มความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ดีกว่า
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/อลูมิเนียมออกไซด์/เฮกแซตเอสเอ็มไพร์ นั้นมีความไวต่อความชื้นมากซึ่งจะทำให้ตัวเร่งเสื่อมสภาพได้ ดังนั้นจึงควรเก็บไว้ในพื้นที่ที่ปลอดความชื้นและควรมีวัสดุดูดความชื้นเพื่อป้องกันความชื้นที่จะเกิดขึ้น
3. สามารถนำเทคนิคอื่นมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปริมาตรรูพรุน ขนาดผลึกและการกระจายตัวของตัวเร่งที่ดีกว่า เช่น เทคนิคของการเตรียมด้วยวิธีของโซลเจล เทคนิคการเตรียมจากคลื่นไมโครเวฟ เทคนิคการเตรียมจากคลื่นอัลตราโซนิก เป็นต้น
4. เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกแซตเอสเอ็มไพร์มีความเป็นกรดสูง ซึ่งเป็นผลเสียที่จะทำให้เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนได้มาก โดยสามารถเปลี่ยนตัวเร่งอื่นแทนได้ เช่น แกรมมาอลูมินา เอชเอ็มไออาร์ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. Rahimpour, Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, Chem. Eng. Process. 82 (2014) 150-172.
- [2] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, J. power source 156 (2006) 497-511.
- [3] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, Catal. Today 34 (1997) 281-305.
- [4] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. เทคโนโลยีการผลิตพลังงานเชื้อเพลิงจากยานยนต์ที่ใช้แล้ว. [Online]. Available: [www.dpim.go.th/service/download?Articleid=3501&F=6473](http://www.dpim.go.th/service/download?Articleid=3501&F=6473). สืบค้นเมื่อ 15 ธันวาคม 2559.
- [5] S.H. Park, C.S. Lee, Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel, Energy Convers. Manage. 86 (2014) 848-863.
- [6] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, Fuel 87 (2008) 1014-1030
- [7] R. Anggarani, C.S. Wibowo, D. Rulianto, Application of Dimethyl Ether as LPG Substitution for Household Stove, Energy Procedia 47 (2014) 227-234.
- [8] A. Serov, C. Kwak, Progress in development of direct dimethyl ether fuel cells, App. Catal. B: Envir. 91 (2009) 1-10.
- [9] ผลงานความคิด. ผลงานทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมัน. [Online]. Available: [ww.fio.co.th/institution/woodeconomy/main\\_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20\(BTL\).pdf](http://www.fio.co.th/institution/woodeconomy/main_web/data/Biomass%20to%20Liquid%20(BTL).pdf). สืบค้นเมื่อ 15 ธันวาคม 2559.
- [10] ประพันธ์ คุชฌารา. เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน. [Online]. Available: [www.vcharkarn.com/varticle/37774](http://www.vcharkarn.com/varticle/37774). สืบค้นเมื่อ 3 มกราคม 2560.
- [11] ตะวัน สุขน้อย. (2549). ซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [12] อาทิตย์ อัครสุชี, Characterization of Catalyst by Temperature-Programmed Technique, ว.วิทย์. มข. 42(1) (2557) 38-52.
- [13] สุพะไชย จินดาวุฒิกุล, การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ, วารสารวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 60, ฉบับที่ 189.
- [14] สมศักดิ์ เสนาใหญ่. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscope). [Online]. Available: [http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/2576-กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน+\(Electron+Microscope\)+1?groupid=426](http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/2576-กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน+(Electron+Microscope)+1?groupid=426). สืบค้นเมื่อ 4 มกราคม 2560.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์. X-ray Diffraction. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. [Online]. Available : [www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStartOf\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStartOf_XRD1.htm). สืบค้นเมื่อ 4 มกราคม 2560.
- [16] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม. การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. [Online]. Available: [science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction](http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction). สืบค้นเมื่อ 5 มกราคม 2560.
- [17] จรัส บุญยธรรมมา. การเลี้ยวเบนกับกฎของแบรกก์. [Online]. Available: <http://www.rmutphysics.com/charud/virtualexperiment/bragg-law/bragg-law.htm>. สืบค้นเมื่อ 10 มกราคม 2560.
- [18] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. ประโยชน์จากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน(XRD) ในงานทดสอบวัสดุติบ และผลิตภัณฑ์. กรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 63 ฉบับที่ 197.
- [19] สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์. [Online]. Available: [www.nst.or.th/article/article494/article49418.htm](http://www.nst.or.th/article/article494/article49418.htm). สืบค้นเมื่อ 12 มกราคม 2560.
- [20] [Online]. Available: [www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf\\_XRFS.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartOf_XRFS.htm). สืบค้นเมื่อ 12 มกราคม 2560.
- [21] Tonkra insawang, Gaschromatography,GC. KKU News, ปีที่ 2 ฉบับที่ 7 ประจำเดือน กรกฎาคม 2558.
- [22] Supaporn sangsrichan, Priciple of Chromatography, PPT presentation, จัดทำวันที่ 25 กันยายน 2556.
- [23] S. Henprasertae, P. Toochinda, Effects of preparation of Cu/Zn over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for Hydrogen production from Methanal reforming, Suranaree J. Sci. Technol. 16(2):103-112.
- [24] M. Behrens, F. Studt, Methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The active site in industrial catalysis, SLAC-PUB-14662.
- [25] Shan Jiang, Jin-Soo Hwang, Taihuan Jin, Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 Zeolite, Bull. Korean Chem. Soc. 2004, Vol. 25, No. 2.
- [26] Faen Song, Y. Tan, Hongjuan Xie, Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2(x)</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts : Effect of Zr-loading, Fuel Processing Technology 126 (2014) 88-94.
- [27] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. [Online]. Available: [lib3.dss.go.th/fulltext/dess\\_j/2555\\_189\\_60\\_p22-24.pdf](http://lib3.dss.go.th/fulltext/dess_j/2555_189_60_p22-24.pdf). สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2560.



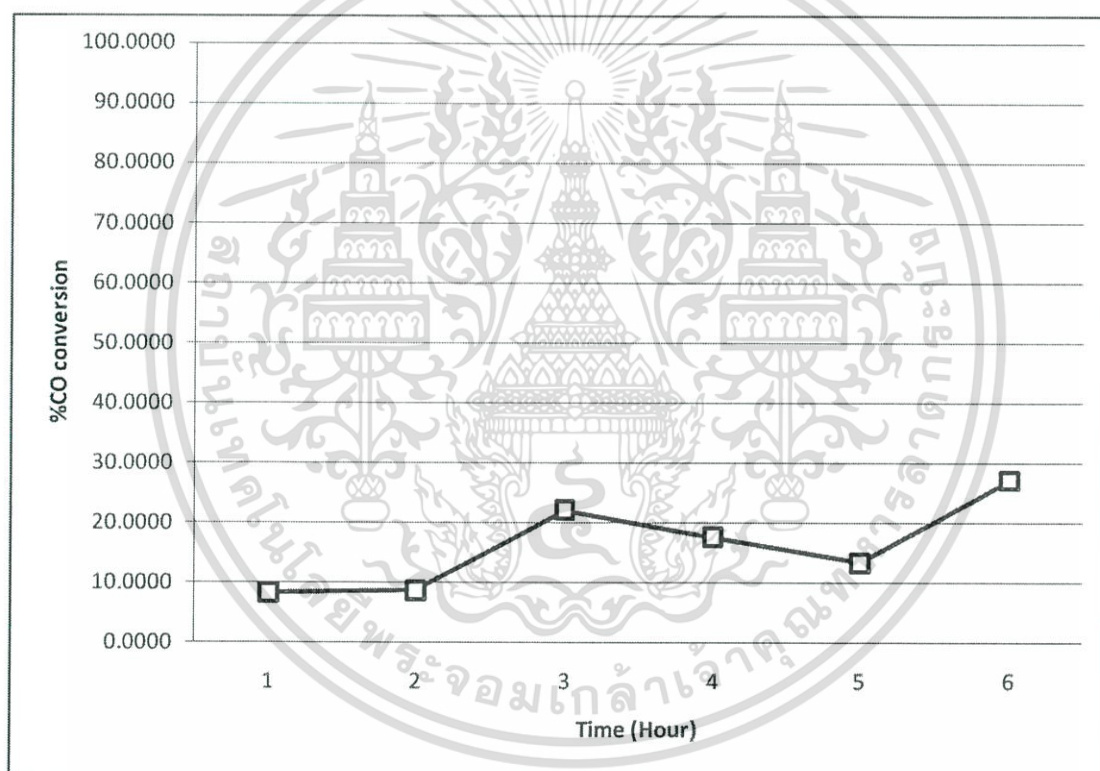
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### ผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time (Hour)	1	2	3	4	5	6
%CO conversion	8.3562	8.7072	22.1788	17.6997	13.4204	27.1736

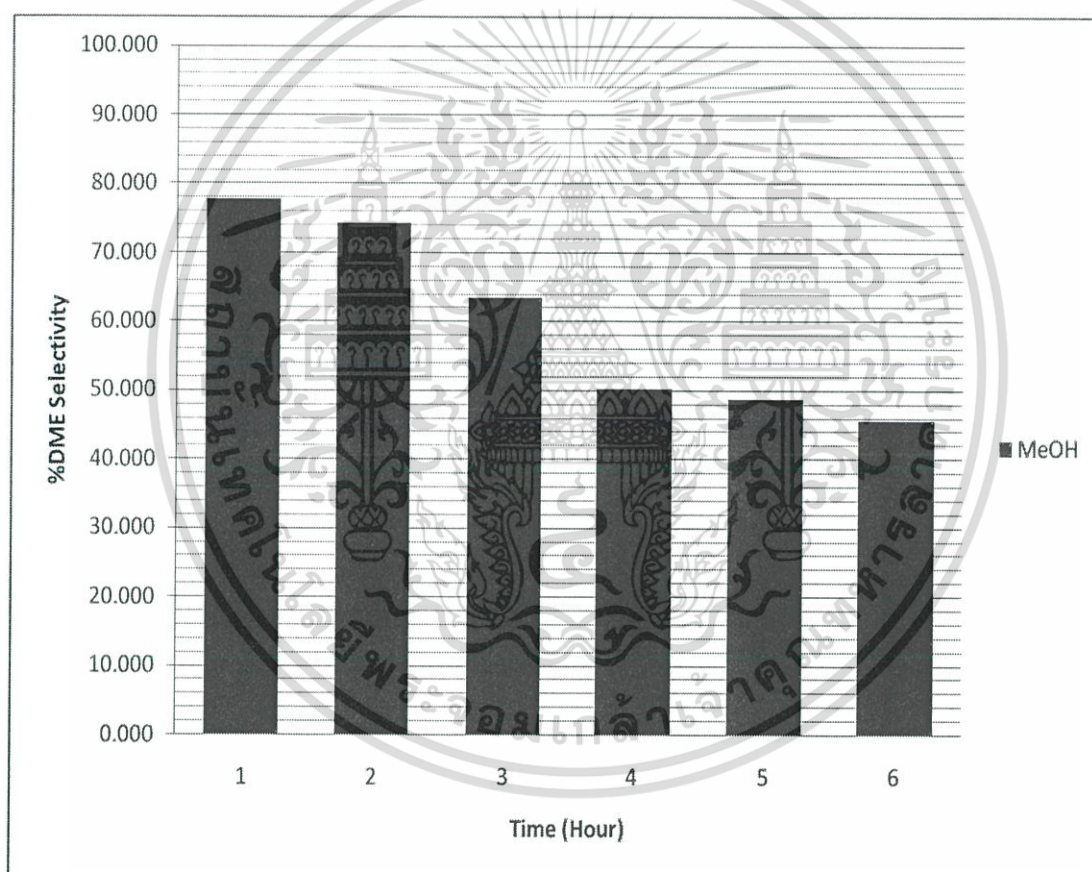


รูปที่ ก.1 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.503 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 19.49 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time ( Hour)	% DME Selectivity	% MeOH Selectivity
1	0.000	77.8456
2	0.000	74.2647
3	0.000	63.4069
4	0.000	50.2984
5	0.000	48.8497
6	0.000	45.5864

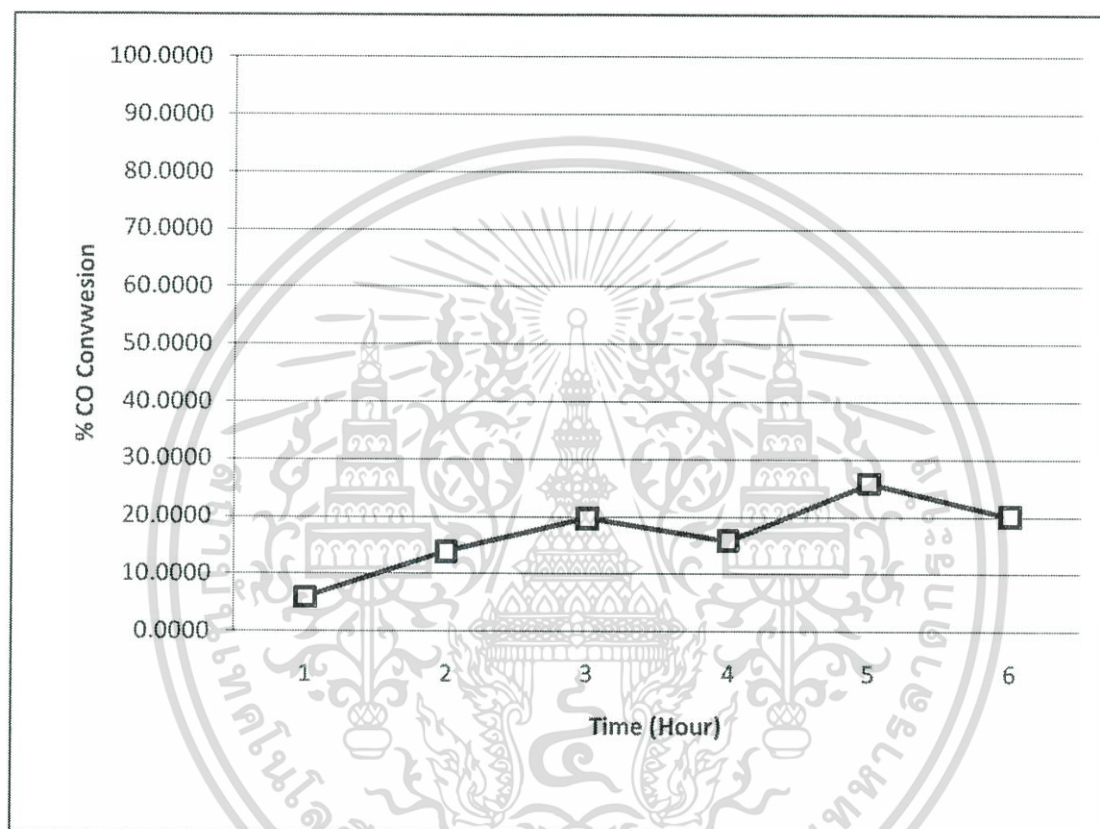


รูปที่ ก.2 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.503 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 19.49 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time (Hour)	1	2	3	4	5	6
% CO conversion	5.9403	13.9008	19.7258	15.8564	25.7719	20.1009

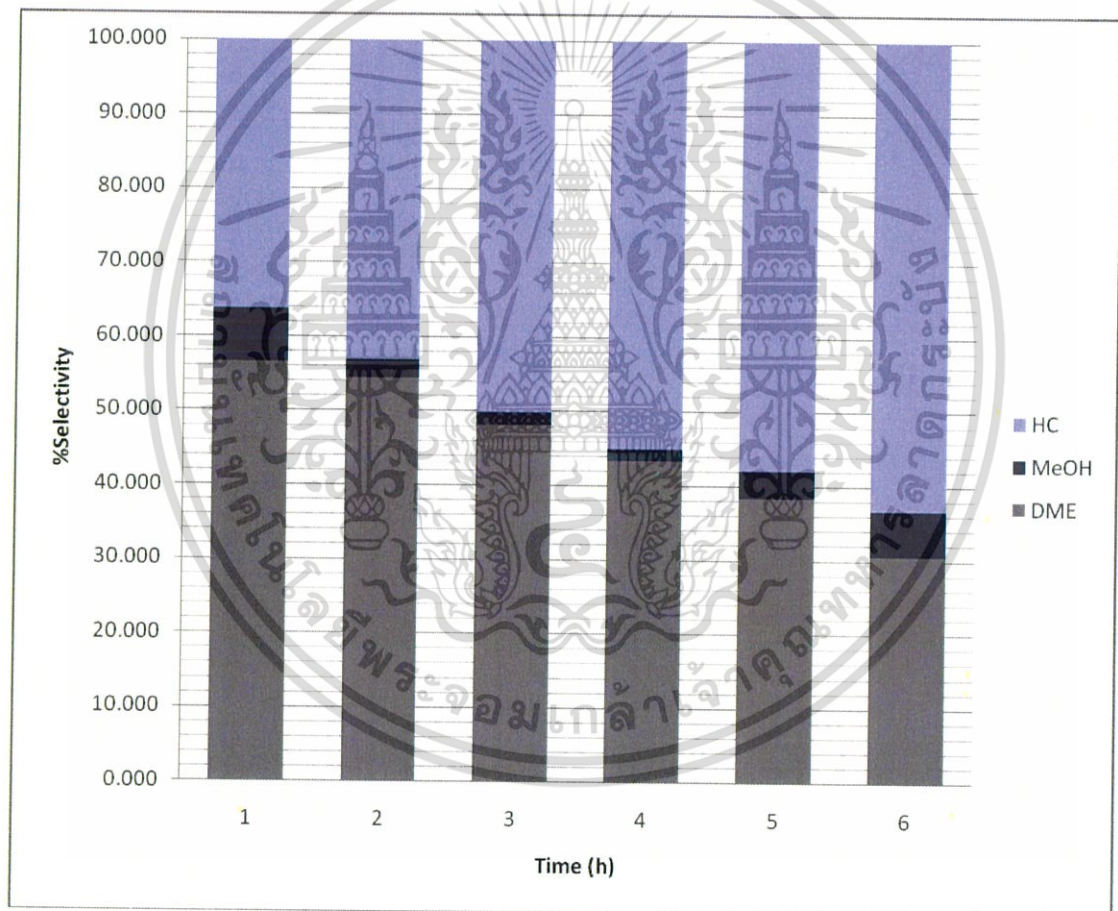


รูปที่ ก.3 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.501 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.79 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time (Hour)	% DME Selectivity	% MeOH Selectivity	% HC Selectivity
1	56.606	7.0941	36.300
2	54.413	2.4026	43.185
3	48.098	1.8190	50.083
4	43.502	1.4640	55.034
5	38.344	3.7244	57.932
6	30.582	6.0895	63.329

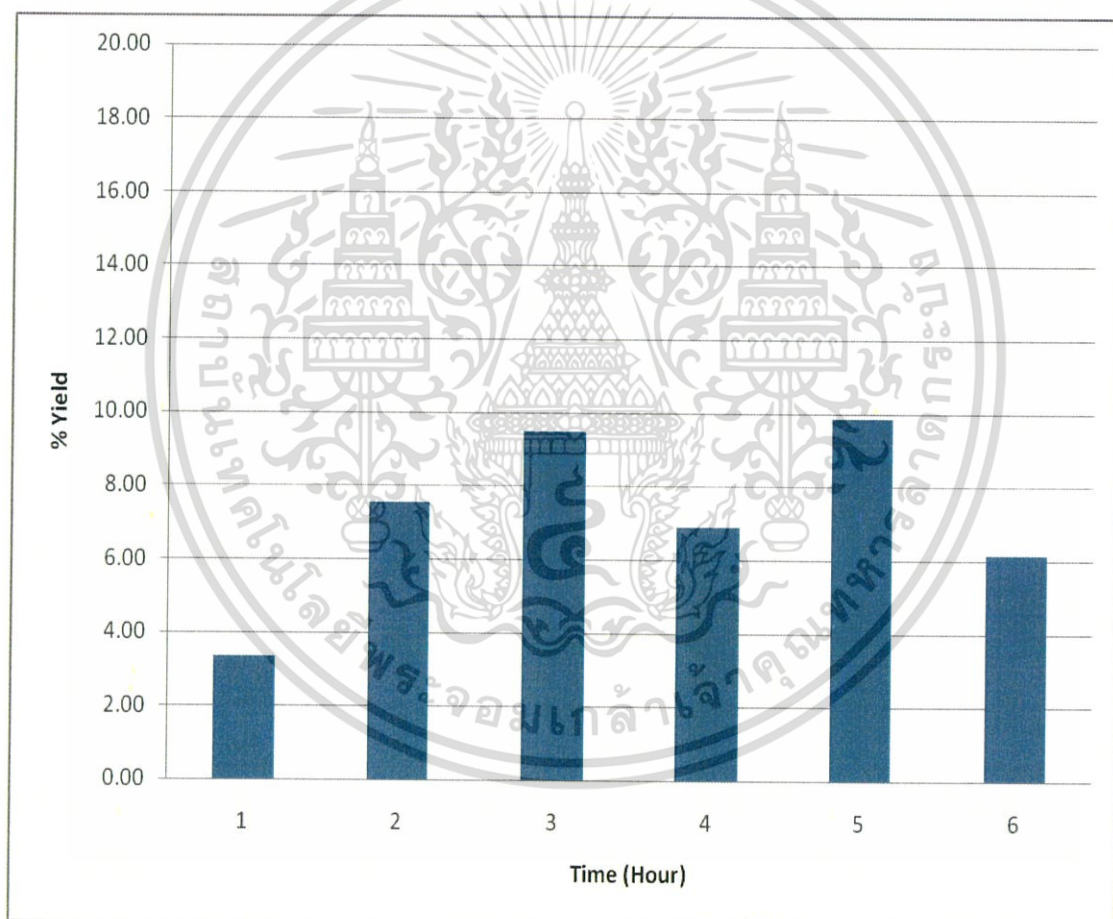


รูปที่ ก.4 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.501 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.79 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time	% Yield
1	3.36
2	7.56
3	9.49
4	6.90
5	9.88
6	6.15

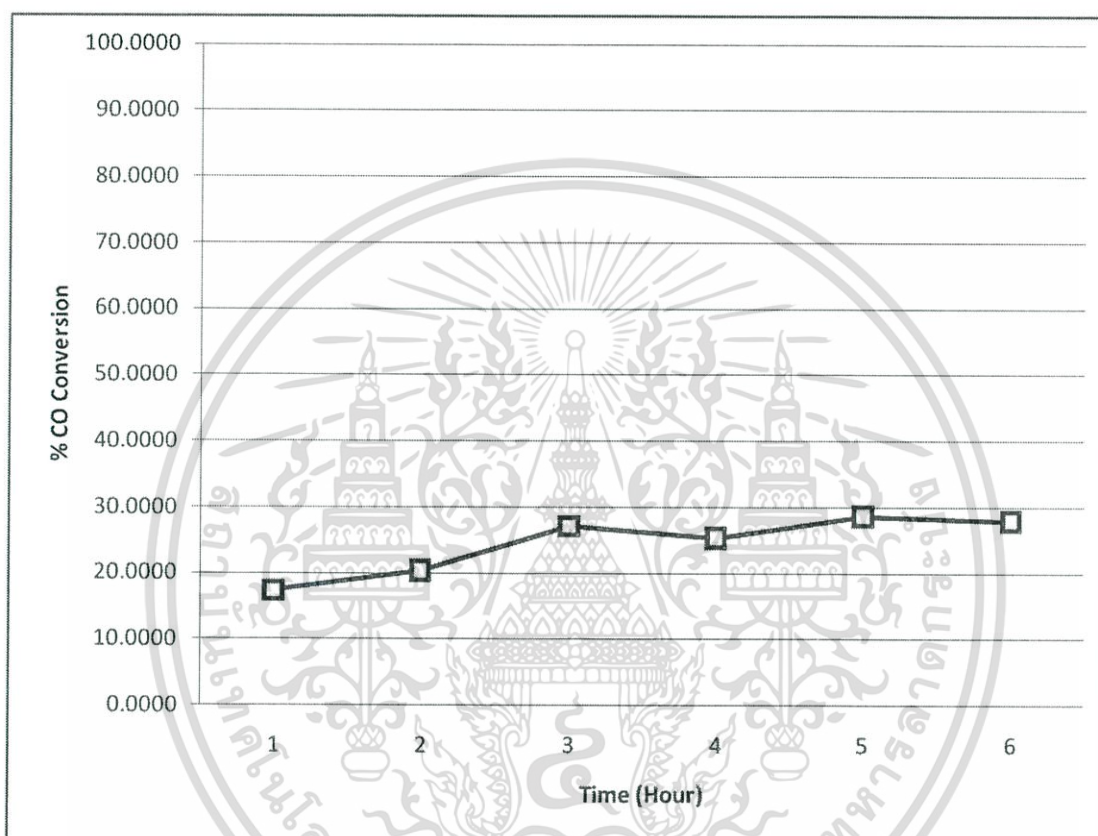


รูปที่ ก.5 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Co-precipitation impregnation อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.501 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.79 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.6 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time (Hour)	1	2	3	4	5	6
%CO conversion	17.3848	20.4031	27.0647	25.3117	28.6319	27.8923

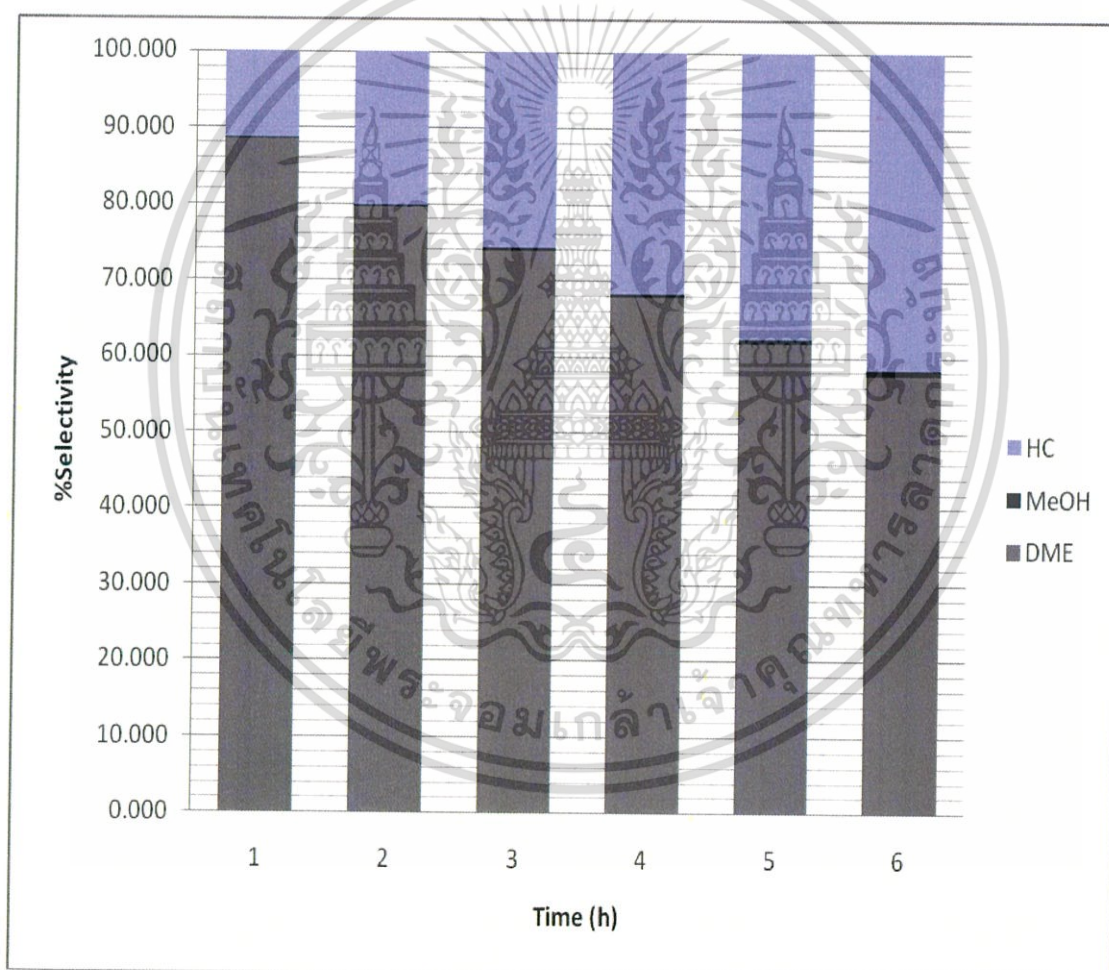


รูปที่ ก.6 % CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.99 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.7 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time (Hour)	% DME Selectivity	% MeOH Selectivity	% HC Selectivity
1	88.481	0.1545	11.365
2	79.709	0.2105	20.081
3	74.012	0.2541	25.734
4	67.912	0.3848	31.703
5	61.789	0.5921	37.619
6	57.621	0.7384	41.640

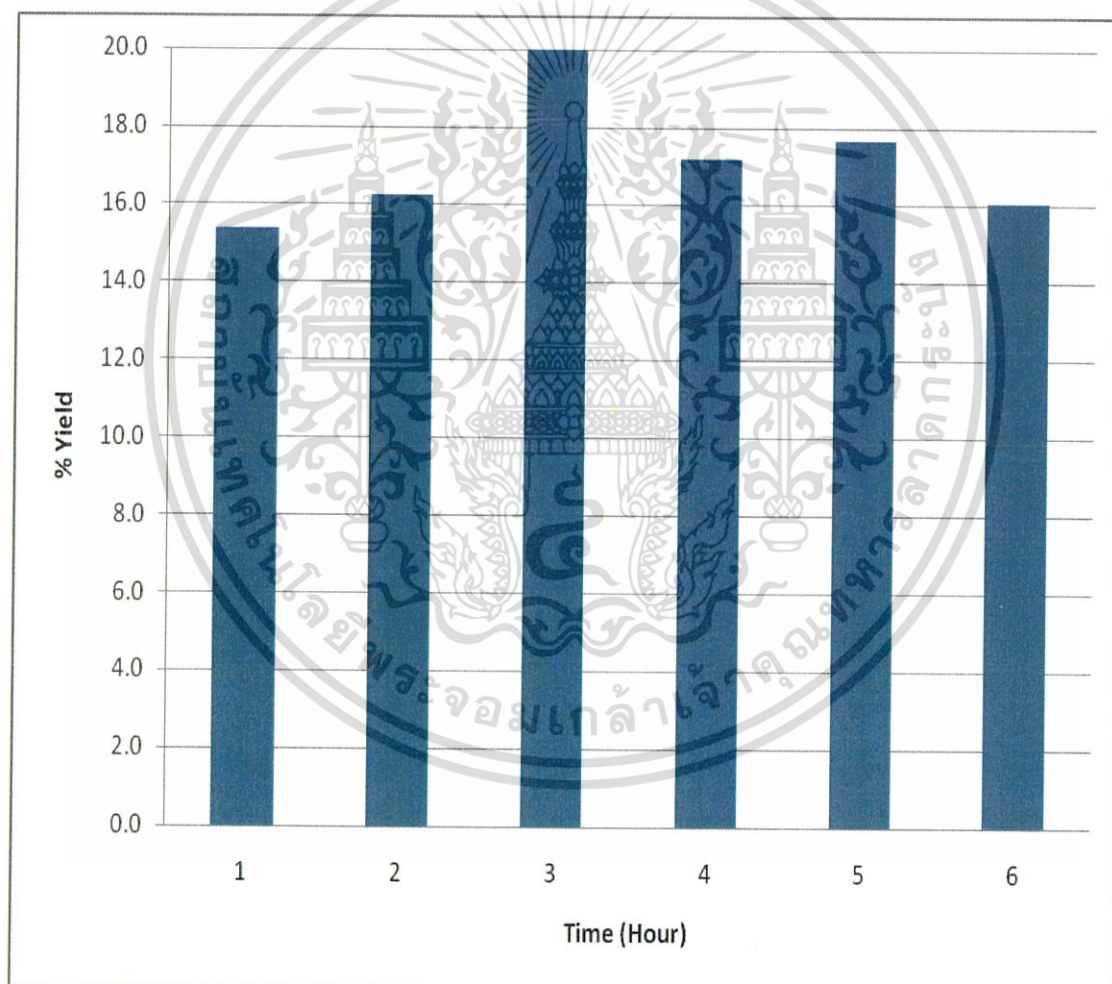


รูปที่ ก.7 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.99 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.8 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1

Time	% Yield
1	15.4
2	16.3
3	20.0
4	17.2
5	17.7
6	16.1

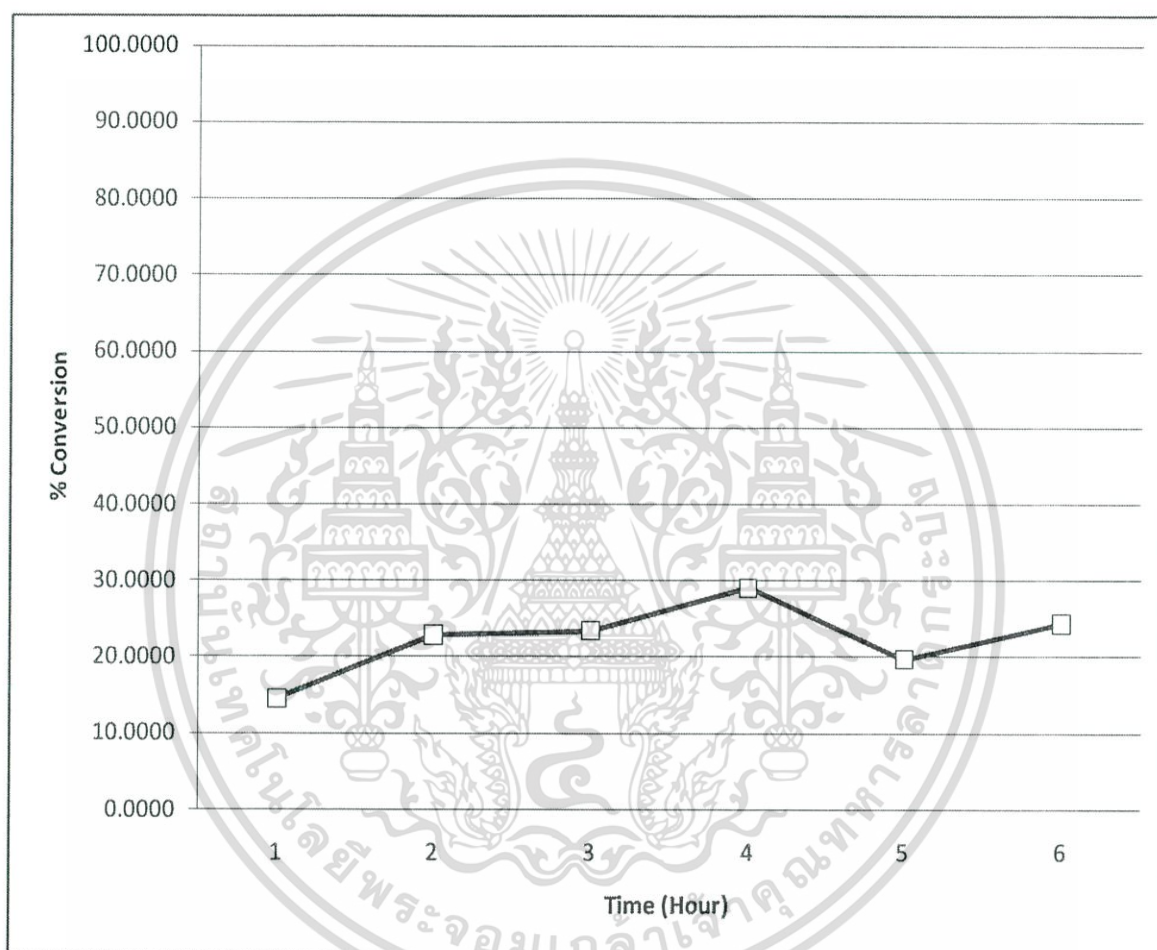


รูปที่ ก.8 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 6:3:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.500 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 18.99 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.9 %CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1

Time (h)	1	2	3	4	5	6
%conversion	14.5298	22.8207	23.4436	29.0420	19.7345	24.3659

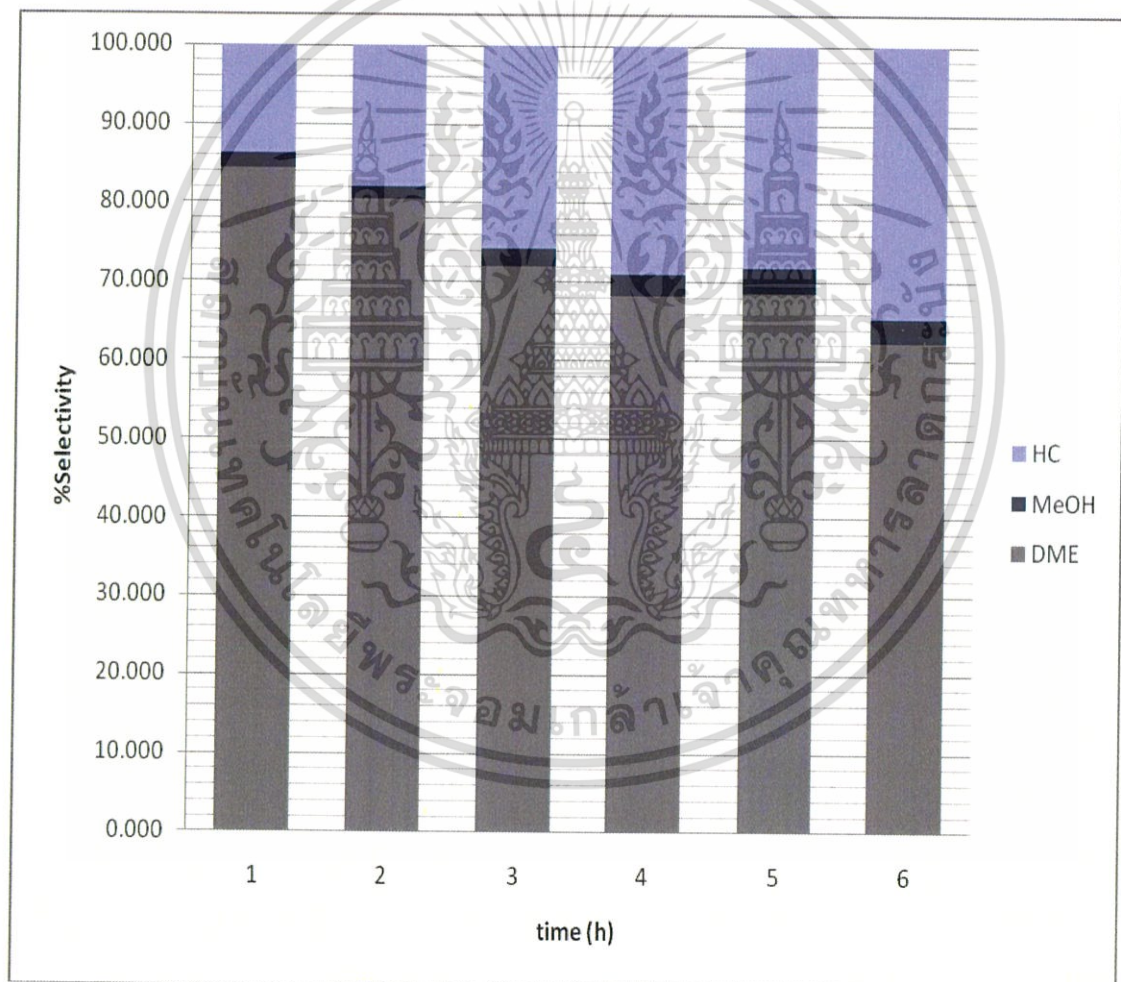


รูปที่ ก.9 % CO Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.502 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 21.06 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.10 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1

Time (Hour)	% DME Selectivity	% MeOH Selectivity	% HC Selectivity
1	84.378	1.9188	13.703
2	80.533	1.5588	17.908
3	71.984	2.2143	25.802
4	68.276	2.7034	29.020
5	68.640	3.1378	28.222
6	62.240	3.1627	34.597

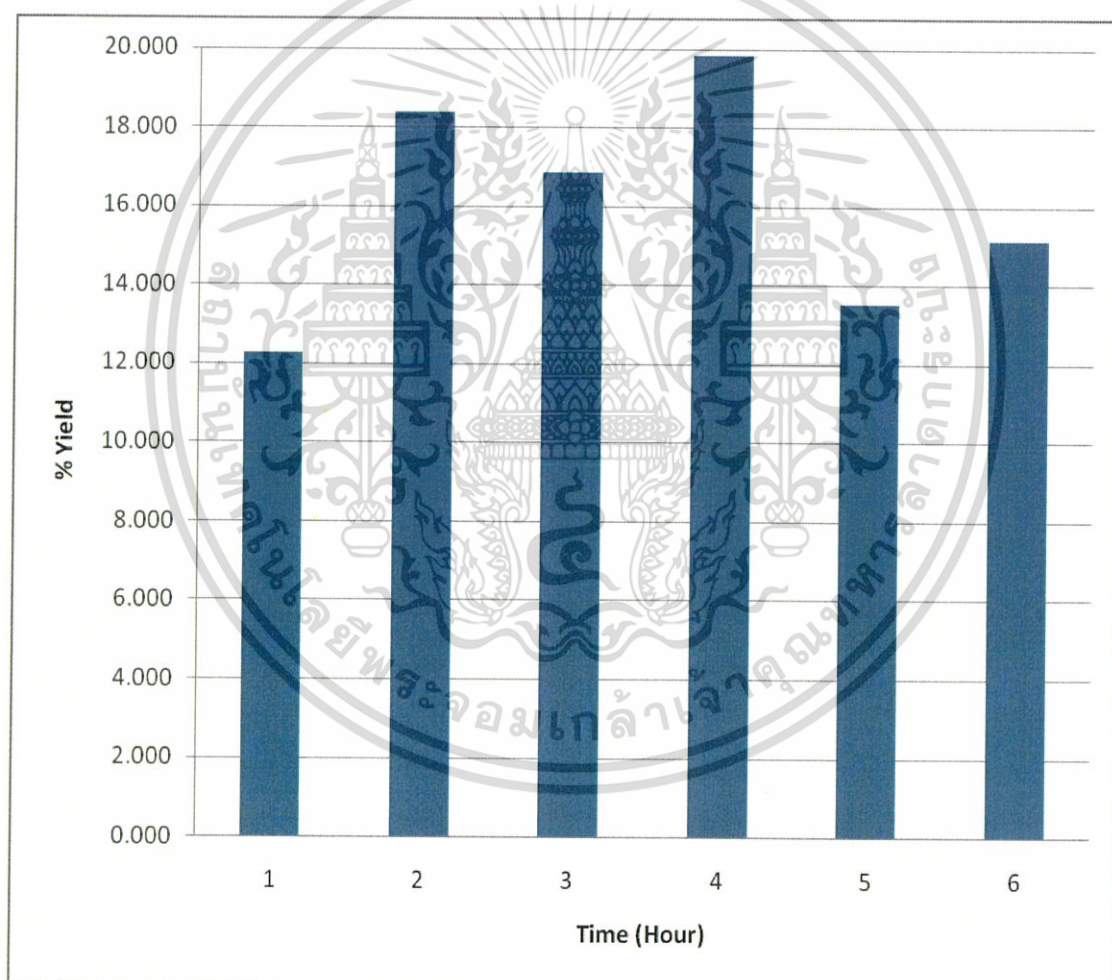


รูปที่ ก.10 % Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.502 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 21.06 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.11 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1

Time (Hour)	%Yield
1	12.260
2	18.378
3	16.876
4	19.829
5	13.546
6	15.165



รูปที่ ก.11 % Yield ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing อัตราส่วน CuZnAl เท่ากับ 2:1:1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.502 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 21.06 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน และค่าร้อยละการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

#### 1. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO \text{ Conversion} = \frac{CO \text{ (Initial amount)} - CO \text{ (Final amount)}}{CO \text{ (Initial amount)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing

- ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา ( CO amount initial)

ตารางที่ ข.1 แสดงผลการวิเคราะห์ของพื้นที่ใต้กราฟของสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สอาร์กอนก่อนเข้าทำปฏิกิริยา ในแต่ละครั้ง

Level	Area CO	Area Ar	CO:Ar
1	461751	43588	10.5935
2	405817	36523	11.1113
3	382751	34428	11.1174
4	383909	33942	11.3107
5	382052	33612	11.3665
mean	-	-	11.0999

ดังนั้น ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา เท่ากับ 11.0999

- ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์หลังเข้าทำปฏิกิริยา ( CO amount final)

ตารางที่ ข.2 แสดงผลการวิเคราะห์ของพื้นที่ใต้กราฟของสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สอาร์กอนหลังเข้าทำปฏิกิริยา ในแต่ละชั่วโมง

Time (Hour)	Area CO	Area Ar	CO:Ar
1	425941	46448	9.1703
2	450559	50996	8.8352
3	464874	57628.5	8.0667
4	451143	54418	8.2903
5	453657	57267	7.9218
6	447281	55883	8.0039

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- คำนวณ % CO Conversion

### พิจารณาชั่วโมงที่ 1

$$\% \text{ CO Conversion (Hour 1)} = \frac{11.0999 - 9.1703}{11.0999} \times 100 = 17.3839 \%$$

ตารางที่ ข.3 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั่วโมง โดยปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา เท่ากับ 11.0999

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ หลังเข้าทำปฏิกิริยา	% CO Conversion
1	9.1703	17.3839
2	8.8352	20.4028
3	8.0667	27.3263
4	8.2903	25.3119
5	7.9218	28.6318
6	8.0039	27.8921

### 2. ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

$$\% \text{DME Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME moles produced}}{\text{All products (moles)}} \times 100$$

หรือ

$$\% \text{DME Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME moles produced}}{2 \text{ DME} + \text{MeOH} + \text{HC} + \text{CO}_2 \text{ (moles)}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิค Physical mixing

จากสูตร

$$PV = nRT$$

จะได้

$$n = \frac{PV}{RT}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{Moles of DME} = \left[ \left[ \frac{PV}{RT} \right] \times \frac{\text{Area peak of DME}}{\text{Standard peak (STD)}} \right] \times \text{Number of carbon}$$

ข้อมูลจากผลการวิเคราะห์ กำหนดให้

$$\text{Standard peak (STP)} = 2629837.667, \quad P = 1 \text{ atm}$$

$$V_{in} = 20 \text{ ml/min}, \quad R = 0.08206 \text{ L*atm / K*mol}, \quad T = 289 \text{ K}$$

ตารางที่ ข.4 แสดงผลค่า Area peak จาการวิเคราะห์ของแก๊วตัวอย่างหลังจากการทำปฏิกิริยา

Time (Hour)	Carbone number						
	c1	c2	c3	c4	c5	DME	MeOH
1	67065	39221	47055	43348	11036	2011830	7026
2	146308	93375	99895	107411	28231	2395296	12652
3	230141	147618	158794	149392	35069	2559628	17576
4	315082	187069	239943	216735	61320	2774709	31444
5	406549	229752	333970	295450	112302	2974909	57012
6	473084	259979	386348	334654	141405	2913246	74670

- พิจารณาชั่วโมงที่ 1

1. จำนวนโมลของไดเมทิลอีเทอร์ แทนค่าตามสูตร

$$\text{Moles of DME} = 2 \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{(0.08206 \frac{\text{L} * \text{atm}}{\text{K} * \text{mol}})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{2011830}{2629837.667} \right]$$

$$\text{Moles of DME} = 1.2507 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

2. จำนวนโมลของเมทานอล แทนค่าตามสูตร

$$\text{Moles of MeOH} = \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{(0.08206 \frac{\text{L} * \text{atm}}{\text{K} * \text{mol}})(298 \text{ K})} \right] \times \frac{7026}{2629837.667} \right]$$

$$\text{Moles of MeOH} = 0.0022 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3 จำนวนโมลของไฮโดรคาร์บอนแต่ละตัว พิจารณา

$$C1 = \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})} \right] \times \frac{67065}{2629837.667} \right] = 0.0209 \text{ mol/min}$$

$$C2 = \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})} \right] \times \frac{39221}{2629837.667} \right] \times 2 = 0.0244 \text{ mol/min}$$

$$C3 = \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})} \right] \times \frac{47055}{2629837.667} \right] \times 3 = 0.0439 \text{ mol/min}$$

$$C4 = \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})} \right] \times \frac{43348}{2629837.667} \right] \times 4 = 0.0539 \text{ mol/min}$$

$$C5 = \left[ \left[ \frac{(1 \text{ atm})(20 \frac{\text{ml}}{\text{min}})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})} \right] \times \frac{11036}{2629837.667} \right] \times 5 = 0.0171 \text{ mol/min}$$

$$\text{Moles of HC} = 0.0209 + 0.0244 + 0.0439 + 0.0539 + 0.0171$$

$$\text{Moles of HC} = 0.1602 \text{ mol/min}$$

4. คำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์

จากสูตร

$$\% \text{DME Selectivity} = \frac{2 \times \text{DME moles produced}}{\text{All products (moles)}} \times 100$$

แทนค่า

$$\% \text{DME Selectivity} = \frac{1.2507}{1.2507 + 0.0022 + 0.1602} \times 100$$

ดังนั้น

$$\% \text{DME Selectivity} = 88.5075 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.5 แสดงผลร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์, เมทานอล และสารไฮโดรคาร์บอน ในแต่ละชั่วโมง

เวลา (ชั่วโมง)	% DME	% MeOH	% HC
1	88.508	0.1545	11.365
2	79.709	0.2105	20.081
3	74.012	0.2541	25.734
4	67.912	0.3848	31.703
5	61.789	0.5921	37.619
6	57.621	0.7384	41.640



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค.

### ค่าสัดส่วนระหว่างน้ำหนักและอัตราการไหลโดยปริมาตร ( W/F )

#### 1. การคำนวณสัดส่วนระหว่างน้ำหนักและอัตราการไหลโดยปริมาตร (W/F)

กำหนดให้ น้ำหนักที่ใช้ เท่ากับ 5.00 กรัม

อัตราการไหลโดยปริมาตร เท่ากับ 20 ml/min หรือ 1.2 L/h

ความดันวัดจากบารโรมิเตอร์ เท่ากับ 0.9987 atm

อุณหภูมิวัดจากเทอร์มอมิเตอร์ เท่ากับ 30 °C หรือ 303 °K

จากสูตรแก๊สในอุดมคติ

$$PV' = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

แทนค่าตามสูตร

$$n = \frac{(0.9987 \text{ atm})(1.2 \frac{\text{L}}{\text{hr}})}{(0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(303 \text{ K})}$$

ดังนั้น

$$n = 0.04817 \frac{\text{mol}}{\text{hr}} = F$$

จะได้ค่าสัดส่วนระหว่างน้ำหนักและอัตราการไหลโดยปริมาตร (W/F) ดังนี้

$$\frac{W}{F} = \frac{0.500 \text{ g}}{0.04817 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}}$$

ดังนั้น

$$\frac{W}{F} = 10.3799 \frac{\text{g hr}}{\text{mol}}$$

#### 2. กรณีตัวเร่งมีน้ำหนักไม่ถึง 0.5 กรัมสามารถปรับอัตราการไหลโดยปริมาตรได้ดังนี้

กำหนด น้ำหนักตัวเร่งที่ใช้ได้ เท่ากับ 0.45 กรัม

จากสูตร 
$$\frac{W}{F} = 10.3799 \frac{\text{g hr}}{\text{mol}}$$

แทนค่า  $w = 0.45 \text{ g}$  ; 
$$\frac{0.45 \text{ g}}{F} = 10.3799 \frac{\text{g hr}}{\text{mol}}$$

ดังนั้น

$$F = 23.0664 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้