

การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  
คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-  
อะลูมินาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
COPPER OXIDE - ZINC OXIDE - ALUMINIUM OXIDE ON  
 $\gamma$ -ALUMINA CATALYSTS FOR DIRECT DIMETHYL ETHER  
SYNTHESIS FROM SYNGAS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  
คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-  
อะลูมินาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊ส  
สังเคราะห์

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
COPPER OXIDE - ZINC OXIDE - ALUMINIUM OXIDE ON  
 $\gamma$ -ALUMINA CATALYSTS FOR DIRECT DIMETHYL ETHER  
SYNTHESIS FROM SYNGAS

ลัทธวัฒน์ ตั้งจิตจำเริญ

วริศรา กิริติหัตถยากร

วริศรา ปิตินานนท์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
COPPER OXIDE - ZINC OXIDE - ALUMINIUM OXIDE ON  
 $\gamma$ -ALUMINA CATALYSTS FOR DIRECT DIMETHYL ETHER  
SYNTHESIS FROM SYNGAS



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** การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์

Preparation and Characterization of Copper Oxide - Zinc Oxide - Aluminium Oxide on  $\gamma$ -Alumina Catalysts for Direct Dimethyl Ether Synthesis from Syngas

**ชื่อนักศึกษา**  
นายลัทธวัฒน์ ตั้งจิตจำเริญ รหัสนักศึกษา 56050585  
นางสาววริศรา กীরดีหัตถยากร รหัสนักศึกษา 56050592  
นางสาววริศรา ปิตินานนท์ รหัสนักศึกษา 56050593


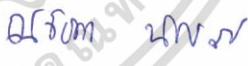
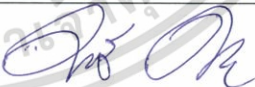
**ปริญญา** วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

**ภาควิชา** เคมี

**ปีการศึกษา** 2559

**อาจารย์ที่ปรึกษา** ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

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

| คณะกรรมการสอบ                               | ลายมือชื่อ   |
|---|--|
| ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร<br>ประธานกรรมการ |  |
| ดร.ณัฐธิดา นุ่มวงศ์<br>กรรมการ              |  |
| ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ<br>กรรมการ                |  |

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

|                    |   |              |          |
|--------------------|---|--------------|----------|
| หัวข้อโครงการพิเศษ | การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาสำหรับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ |              |          |
| ชื่อนักศึกษา       | นายลัทธวัฒน์ ตั้งจิตจำเริญ  | รหัสนักศึกษา | 56050585 |
|                    | นางสาววิศรา กิรติหัตถยากร   | รหัสนักศึกษา | 56050592 |
|                    | นางสาววิศรา ปิตินานนท์  | รหัสนักศึกษา | 56050593 |
| ปริญญา             | วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  |              |          |
| ภาควิชา            | เคมี  |              |          |
| คณะ                | วิทยาศาสตร์   |              |          |
| มหาวิทยาลัย        | สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)   |              |          |
| ปีการศึกษา         | 2559  |              |          |
| อาจารย์ที่ปรึกษา   | ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ   |              |          |

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา สำหรับการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ด้วยการเตรียมคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งมีอัตราส่วนโดยมวลเป็น 6:3:1 โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) แล้วนำมาผสมกับแกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) ซึ่งมีอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาเป็น 2:1 จากนั้นนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) และเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีการผสมทางกายภาพ จะมีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวที่ดีกว่า ขนาดรูพรุนที่มากกว่าและยังมีขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์-บนแกมมา-อะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

คำสำคัญ : การตกตะกอนร่วม การตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม แกมมา-อะลูมินา คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ โดเมทิลอีเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

|               |  |                     |
|---------------|--|---------------------|
| Title         | Preparation and Characterization of Copper Oxide - Zinc Oxide - Aluminium Oxide on $\gamma$ -Alumina Catalysts for Direct Dimethyl Ether Synthesis from Syngas |                     |
| Students      | Mr. Lattawat Tangjitjamroen  | student ID 56050585 |
|               | Miss Varissara Keeratihutthayakorn   | student ID 56050592 |
|               | Miss Varissara Pitinanont  | student ID 56050593 |
| Degree        | Bachelor of Science (Industrial Chemistry)   |                     |
| Department    | Chemistry  |                     |
| Faculty       | Science  |                     |
| Univesity     | King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)  |                     |
| Academic Year | 2016   |                     |
| Advisor       | Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam   |                     |

### Abstract

This special project studied preparation and characterization of CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the direct dimethyl ether synthesis from syngas. CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  by the weight ratio of 6:3:1 was prepared by co-precipitation method. Then, it was mixed with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by physical mixing method. In another technique, CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was prepared by co-precipitation impregnation method by the weight ratio of 2:1. The catalysts were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and BET surface area measurement. It was found that CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst prepared by physical mixing method has better surface area and dispersion, larger pore volume and smaller CuO crystallite size than CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst prepared by co-precipitation impregnation method.

**Keywords :** Co-precipitation , Co-precipitation impregnation ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  , CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CZA) , Dimethyl Ether (DME)

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือและความกรุณาจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำแนะนำให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดและเสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา วางแผนในโครงการนี้ โดยท่านได้ให้คำปรึกษาตั้งแต่การค้นหาข้อมูลจนการทำงานวิจัยสำเร็จ รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ดร.ณัฐธิดา นุ่มวงศ์ ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษ อีกทั้งให้ความรู้ คำแนะนำ และช่วยตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำ จนสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้ในโครงการพิเศษฉบับนี้ได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้

สุดท้ายนี้ ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดในการทำโครงการวิจัย

ลัทธวัฒน์ ตั้งจิตจำเริญ  
 วริศรา กิริติหัตถยากร  
 วริศรา ปิตินานนท์

# สารบัญ

|  | หน้า     |
|--|----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....   | ก        |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....                                      | ข        |
| กิตติกรรมประกาศ.....   | ค        |
| สารบัญ.....  | ง        |
| สารบัญตาราง.....   | ช        |
| สารบัญรูป.....   | ซ        |
| คำย่อ/สัญลักษณ์.....   | ฎ        |
| <b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>                                     | <b>1</b> |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....                   | 1        |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....                             | 2        |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....                                   | 2        |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....                           | 3        |
| 1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....                            | 3        |
| <b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>            | <b>5</b> |
| 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether).....                     | 5        |
| 2.1.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาไดเมทิลอีเทอร์.....  | 6        |
| 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... | 10       |
| 2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....      | 14       |
| 2.1.4 การนำไปใช้ประโยชน์.....                                | 18       |
| 2.2 ทองแดง.....  | 20       |
| 2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทองแดง.....                   | 20       |
| 2.2.2 สมบัติทางกายภาพของทองแดง.....                          | 20       |
| 2.3 คอปเปอร์ออกไซด์.....                                     | 21       |
| 2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์.....          | 21       |
| 2.3.2 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์.....                 | 21       |
| 2.4 ซิงค์ออกไซด์.....  | 22       |
| 2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์.....             | 22       |
| 2.4.2 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์.....                    | 22       |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

|   | หน้า |
|---|------|
| 2.5 อะลูมิเนียมออกไซด์.....   | 23   |
| 2.5.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมิเนียมออกไซด์.....  | 23   |
| 2.5.2 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์.....   | 23   |
| 2.5.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับแกมมา-อะลูมินา.....  | 24   |
| 2.6 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....  | 25   |
| 2.6.1 เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR).....   | 25   |
| 2.6.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD).....  | 27   |
| 2.6.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....  | 31   |
| 2.6.4 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET).....  | 33   |
| 2.6.5 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography: GC).....  | 36   |
| 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....  | 37   |
| บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....  | 39   |
| 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....   | 39   |
| 3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์.....   | 39   |
| 3.3 สารเคมี.....  | 40   |
| 3.4 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....  | 40   |
| 3.4.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธี Co-precipitation.....   | 40   |
| 3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธี physical mixing.....                | 42   |
| 3.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธี Co-precipitation impregnation ..... | 42   |
| 3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization).....   | 43   |
| 3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร .....  | 43   |
| 3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน.....   | 43   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

|  | หน้า      |
|--|-----------|
| 3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค.....   | 44        |
| 3.5.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....  | 44        |
| <b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....</b>  | <b>45</b> |
| 4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 45        |
| 4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ..                                   | 45        |
| 4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา.....  | 47        |
| 4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....  | 48        |
| 4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)..... | 48        |
| 4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....  | 50        |
| 4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM).....                          | 53        |
| 4.2.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....   | 55        |
| <b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>  | <b>57</b> |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย.....  | 57        |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ.....  | 58        |
| เอกสารอ้างอิง.....   | 59        |
| ภาคผนวก.....   | 61        |
| ภาคผนวก ก. ตัวอย่างการคำนวณ.....   | 62        |
| ภาคผนวก ข. ข้อมูลผลการทดลอง.....   | 67        |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|----------|------|
| 1.1      | 3    |
| 2.1      | 6    |
| 2.2      | 17   |
| 4.1      | 46   |
| 4.2      | 53   |
| 4.3      | 56   |
| ข.1      | 67   |
| ข.2      | 69   |
| ข.3      | 71   |
| ข.4      | 73   |
| ข.5      | 75   |
| ข.6      | 77   |
| ข.7      | 79   |
| ข.8      | 81   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า   |
|--------|--|
| 2.1    | โครงสร้างของ DME..... 5  |
| 2.2    | กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)..... 7  |
| 2.3    | แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม..... 7   |
| 2.4    | กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) ..... 8  |
| 2.5    | สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... 9   |
| 2.6    | แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง..... 9  |
| 2.7    | เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง..... 14   |
| 2.8    | เครื่องปฏิกรณ์แบบแชนลอย..... 15  |
| 2.9    | เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์เบด..... 16   |
| 2.10   | ทองแดง..... 20   |
| 2.11   | คอปเปอร์ออกไซด์..... 21  |
| 2.12   | ซิงค์ออกไซด์..... 22   |
| 2.13   | อะลูมิเนียมออกไซด์..... 23   |
| 2.14   | โครงสร้างอะลูมินา..... 24  |
| 2.15   | ระบบ Michelson Interferometer ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์..... 26  |
| 2.16   | ตัวอย่างผล FT-IR ของ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ... 27 |
| 2.17   | เครื่อง X-ray Diffractometer..... 27   |
| 2.18   | การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี..... 29  |
| 2.19   | ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) ..... 30   |
| 2.20   | ตัวอย่างผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... 31   |
| 2.21   | หลักการทำงานของเครื่อง SEM..... 32   |
| 2.22   | ตัวอย่างผลการส่อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่องค์ประกอบแตกต่างกัน 33  |
| 2.23   | แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ..... 34   |
| 2.24   | แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ..... 34   |
| 2.25   | กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์..... 35   |
| 2.26   | หลักการและองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี..... 36   |
| 3.1    | รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน..... 41  |
| 4.1    | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา (ก.) และหลังการเผาที่ 350 องศาเซลเซียส (ข).. 46  |
| 4.2    | แกมม่า-อะลูมินาแบบเกรดการค้า (ก.) และแกมม่า-อะลูมินาหลังผ่านการบดและการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ข.)..... 47  |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปร (ต่อ)

| รูปที่ |   | หน้า |
|--------|---|------|
| 4.3    | อินฟราเรดสเปกตรารของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา (CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ด้วยวิธีผสมแบบต่างๆ ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm <sup>-1</sup> ....   | 49   |
| 4.4    | อินฟราเรดสเปกตรารของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm <sup>-1</sup> .....   | 49   |
| 4.5    | กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.80-7600), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JDPDS no. 79-2080) และอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , JCPDS no.73-2294).....  | 50   |
| 4.6    | กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Aluminum Oxide (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , JCPDS no. 74-2206).....   | 51   |
| 4.7    | กราฟแสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดย 2 วิธี เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.80-7600) , ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JDPDS no. 79-2080), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , JCPDS no.73-2294) และ Aluminum Oxide (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , JCPDS no. 74-2206)..... | 52   |
| 4.8    | รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก.) และที่กำลังขยาย 10000 เท่า (ข.).....   | 53   |
| 4.9    | รูปร่างสัณฐานวิทยาของแกมมา-อะลูมินา ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 10000 เท่า (ข.).....   | 54   |
| 4.10   | รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ผสมด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 10000 เท่า (ข.).....  | 54   |
| 4.11   | รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ผสมด้วยวิธีผสมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitate impregnation) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 10000 เท่า (ข.).....  | 55   |
| ข.1    | การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์.....  | 68   |
| ข.2    | การวิเคราะห์พื้นที่ผิวแกมมา-อะลูมินา.....   | 70   |
| ข.3    | การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดยวิธีผสมทางกายภาพ.....   | 72   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--------|------|
| ข.4    | 74   |
| ข.5    | 77   |
| ข.6    | 78   |
| ข.7    | 80   |
| ข.8    | 82   |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์

| คำย่อ/สัญลักษณ์  | คำอธิบาย  |
|--|---|
| CuO  | คอปเปอร์ออกไซด์   |
| ZnO  | ซิงค์ออกไซด์  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | อะลูมิเนียมออกไซด์  |
| CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> หรือ CZA                          | คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์                     |
| γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | แกมมา-อะลูมินา  |
| CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์<br>บนแกมมา-อะลูมินา |
| DME  | ไดเมทิลอีเทอร์  |
| PM   | การผสมทางกายภาพ   |
| Co-IM  | การผสมแบบไอโซมอร์   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานเป็นสิ่งจำเป็นในชีวิตประจำวันของทุกคน ทุกครัวเรือน และทุกอุตสาหกรรม โดยในอดีต การประหยัดพลังงานไม่ได้รับความสนใจมากนัก ซึ่งอาจเนื่องมาจากความคิดที่ว่าพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์หรือเชื้อเพลิงฟอสซิลมีปริมาณมากมายมหาศาลเมื่อเทียบกับปริมาณการใช้ จึงละเลยและไม่ได้คำนึงถึง แต่ในปัจจุบัน ปริมาณการใช้พลังงานทวีคูณมากยิ่งขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงส่งผลให้เชื้อเพลิงฟอสซิลมีไม่เพียงพอต่อความต้องการ ทั่วโลกจึงหันมาให้ความสนใจในการคิดค้นพลังงานทดแทนจากแหล่งอื่น เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานลม พลังงานขยะ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานไฮโดรเจน พลังงานถ่านหินสะอาด แก๊สโซฮอล์ ไบโอดีเซล แก๊สธรรมชาติ เนื่องจากช่วยลดปริมาณแก๊สเรือนกระจก (แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, ไนโตรเจนออกไซด์ หรือ ซัลเฟอร์ออกไซด์) ที่เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน

ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอี (Dimethyl Ether, DME) มีสูตรเคมี คือ  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่สามารถทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมได้และกำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในภูมิภาคเอเชีย เมื่อศึกษาถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของไดเมทิลอีเทอร์พบว่า ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์กลุ่มระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) ไม่เป็นพิษ ไม่มีผลต่อการก่อมะเร็งและการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต ครึ่งชีวิตของการสลายตัวของไดเมทิลอีเทอร์ในชั้นบรรยากาศเป็นเวลานานมากเมื่อเทียบกับแก๊สเรือนกระจกตัวอื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน เป็นต้น

นอกจากนี้การศึกษาในแง่ของการเผาไหม้ของแก๊สไดเมทิลอีเทอร์ ยังพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้จะสะอาด คือ ปราศจากเขม่าและมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยมากอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากในโครงสร้างของโมเลกุลมีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยว ซึ่งไม่มีพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยมีอะตอมของออกซิเจนประกอบอยู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอม ปริมาณออกซิเจนจึงเพียงพอที่จะทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ลักษณะพันธะของโมเลกุลเป็นพันธะเดี่ยวระหว่างธาตุคาร์บอนและออกซิเจน พลังงานของการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าต่ำ ทำให้ความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้น้อย แต่สามารถปลดปล่อยพลังงานเคมีที่อุณหภูมิต่ำกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ จึงมีความเป็นไปได้ในการลดปริมาณความร้อนที่สูญเสียลงได้ แต่อย่างไรก็ตามค่าปริมาณพลังงานที่ปลดปล่อยต่อปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าน้ำมันหรือเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน นั่นคือ หากต้องการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ต้องใช้มวลเชื้อเพลิงมากกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้ 2 วิธี คือ การสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ (Direct synthesis of DME) ซึ่งในกระบวนการนี้ไดเมทิลอีเทอร์จะได้อาจมาจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลแล้วผ่านการขจัดน้ำออกจากเมทานอลอย่างต่อเนื่อง โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional (Bifunctional catalysts) ส่วนอีกวิธีคือ การสังเคราะห์โดยอ้อม (Indirect synthesis of DME) ที่แบ่งได้เป็น 2 กระบวนการ โดยเริ่มจากการสังเคราะห์เมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น metal oxide ( $\text{CuZnO}$ ,  $\text{CuZnAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-ZnO-CrO}_3$ ,  $\text{CuO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  เป็นต้น) หลังจากนั้นจึงเป็นการขจัดน้ำออกจากเมทานอลได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น solid acid ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zeolite,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  เป็นต้น) หลายงานวิจัยศึกษาการใช้แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล เนื่องจากแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรภาพทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยาและความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ที่มีวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันและวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ในอัตราส่วน 2:1 ด้วยวิธี Physical mixing และ Co-precipitation impregnation

1.2.2 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD), เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และเทคนิคการวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุนด้วยวิธี BET

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ด้วยวิธี Physical mixing

1.3.1.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่มีอัตราส่วนโดยมวลของ  $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  เป็น 6:3:1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3.1.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็น 2:1 ด้วยวิธี Physical mixing

1.3.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์-บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

1.3.3 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังต่อไปนี้

1.3.3.1 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน ด้วยวิธี Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

1.3.3.2 วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึก ด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD)

1.3.3.3 วิเคราะห์สภาพผิวและสัมมนาวิทยา ด้วยวิธี Scanning Electron Microscope (SEM)

1.3.3.4 วิเคราะห์พื้นที่ผิว ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.4.2 สามารถระบุคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการผสมทางกายภาพและการตกตะกอนรวมแบบเอ็บซุ่ม

## 1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 1.1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

| 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. |
| 1. ศึกษาข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง |         |      |      |      |      |         |      |       |       |
| 2. ออกแบบการทดลอง                   |         |      |      |      |      |         |      |       |       |
| 3. ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  |         |      |      |      |      |         |      |       |       |
| 4. จัดทำรูปเล่มบทที่1-3             |         |      |      |      |      |         |      |       |       |
| 5. สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์         |         |      |      |      |      |         |      |       |       |

ตารางที่ 1.1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย (ต่อ)

| 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. |
| 6. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง |         |      |      |      |      |         |      |       |       |
| 7. จัดทำรูปเล่มโครงงานพิเศษ   |         |      |      |      |      |         |      |       |       |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา รวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether : DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ  $C_2H_6O$  หรือ  $CH_3OCH_3$  และมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 2.1 เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ทั้งนี้ คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์จะคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas, LPG) คือ มีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่  $-25$  องศาเซลเซียส จึงสามารถ ทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้เมื่อถูกอัดได้ความดันปกติ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ DME

เนื่องมาจากมีสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกับโพรเพนและบิวเทน ดังแสดงในตาราง 2.1 อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ และยิ่งไปกว่านั้นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูงถึง 55-60 ซึ่งสูงกว่าน้ำมันดีเซล โดยค่าซีเทนนี้เป็นตัวบ่งบอกถึงคุณภาพในการจุดระเบิดที่แสดงให้เห็นว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ อีกทั้งยังมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และออกไซด์ของไนโตรเจน (NO<sub>x</sub>) ในปริมาณที่ต่ำกว่า เชื้อเพลิงทั่วไปและไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้ด้วย ดังนั้นไดเมทิลอีเทอร์จึงได้รับการยอมรับว่าเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่น่าสนใจมาก แต่ถึงแม้ DME จะมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์และกายภาพที่ใกล้เคียงกับ LPG แต่ DME มีความร้อนต่ำกว่า LPG โดยค่าความร้อนของ DME เท่ากับ 28.62 MJ/kg ส่วนค่าความร้อนของ LPG ประมาณ 47 MJ/kg และ จุดวาบไฟสูงกว่า ทำให้ช่วงการติดไฟกว้างกว่า LPG ซึ่งเป็นเหตุให้เสี่ยงต่อการติดไฟเมื่อรั่วไหล เพราะฉะนั้นจึงควรเก็บในที่ระบายอากาศได้ดี และ DME ไม่มีค่าออกเทน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังเป็นสารที่ไม่มีพิษ ไม่เป็นสารก่อมะเร็งและยังไม่ทำให้เกิดการกัดกร่อนด้วย และเวลาชั่วชีวิตในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์มี 5.1 วัน และมีค่า GWP (Global warming potential) เท่ากับ 1.2 ในช่วงเวลา 20 ปี , 0.3 ในช่วงเวลา 100 ปี และ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น

| สมบัติ                                     | มีเทน           | เมทานอล            | โพรเพน                        | บิวเทน                         | DME                              | น้ำมันดีเซล |
|--|-----------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------|
| สูตรโมเลกุล                                | CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> | -           |
| จุดเดือด (°C)                              | -161.5          | 65                 | -42.07                        | -0.6                           | -24.9                            | 180-370     |
| ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ 293 K        | -               | 0.7918             | 0.49                          | 0.5844                         | 0.67                             | 0.84        |
| ความจำเพาะ (ในสถานะก๊าซเมื่อเทียบกับอากาศ) | 0.55            | -                  | 1.53                          | 2.01                           | 1.6                              | -           |
| ความดันไอ (bar) ที่ 293 K                  | -               | -                  | 8.4                           | 2.1                            | 5.1                              | -           |
| จุดติดไฟได้เอง (°C)                        | 595             | 470                | 450                           | 405                            | 235                              | 225         |
| ค่าซีเทน                                   | 0               | 5                  | 5                             | 10                             | 55-60                            | 40-55       |
| ค่าความร้อนสุทธิ (MJ/kg)                   | 49.9            | 21.1               | 46.36                         | 45.74                          | 28.62                            | 41.86       |

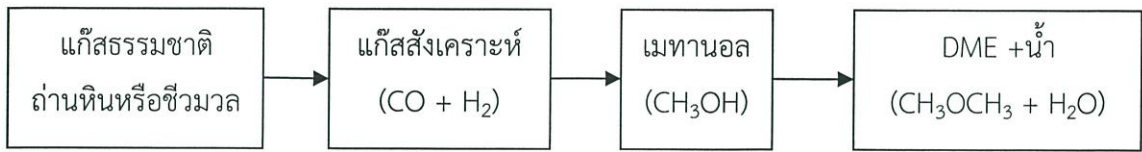
### 2.1.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาไดเมทิลอีเทอร์

#### 2.1.1.1 เทคโนโลยีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

##### 1.) กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME synthesis)

การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)

[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

แต่เดิมแล้วไดเมทิลอีเทอร์ผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ 2 ขั้นตอน โดยเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล โดยกระบวนการ Methanol Synthesis หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเมทานอลเป็น DME โดยกระบวนการ Methanol Dehydration ในอีกเครื่องปฏิกรณ์หนึ่ง แผนผังของกระบวนการนี้แสดงในรูปที่ 2.3 ปฏิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชัน แสดงดังสมการ 2.1 , 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

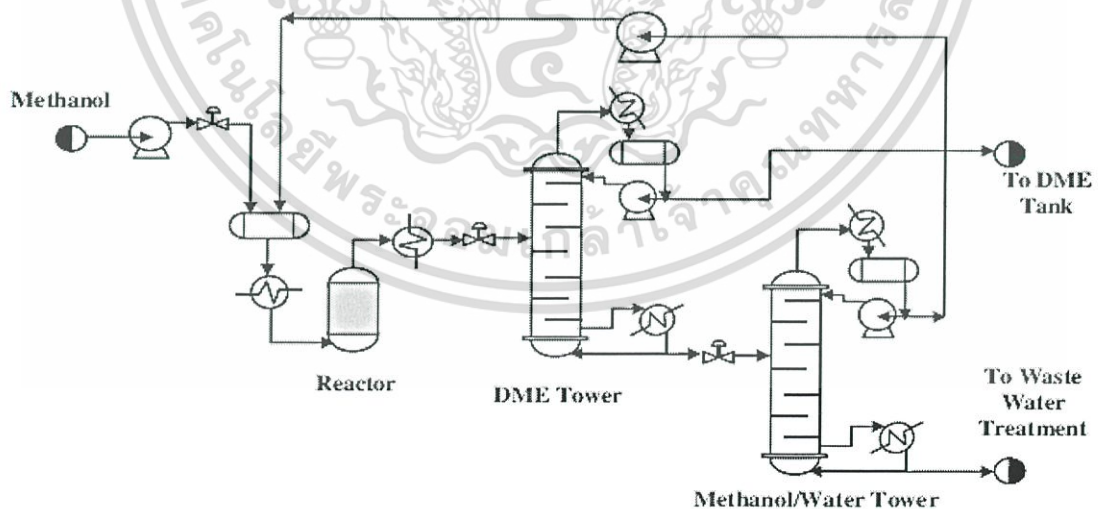
Methanol synthesis reaction



Methanol dehydration reaction



Reverse-water-gas-shift reaction



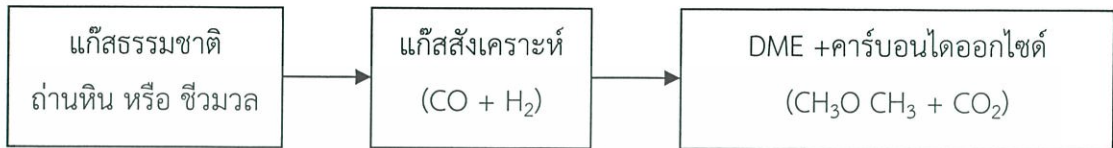
รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม

[Z. Azizi และคณะ, 2014]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.) กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลทำให้สามารถลดต้นทุน การผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถทำปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง โดยจะทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอลและดึงน้ำออกจากเมทานอล ภายในขั้นตอนเดียว



### รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

[กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, 2558]

นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการ 2.4



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.5

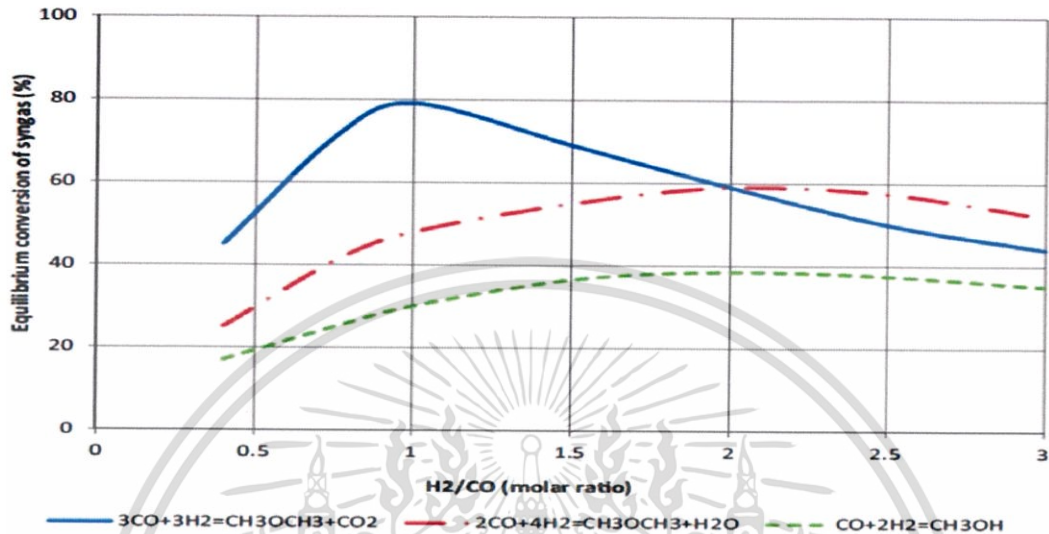


สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.5 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูง คือ  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.4 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีค่าสูง คือ  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของก๊าซ  $\text{H}_2/\text{CO}$  ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย

รูปที่ 2.5 แสดงค่าการเปลี่ยนที่สมดุล (Equilibrium conversion) ของแก๊สสังเคราะห์ (CO conversion รวมกับ  $\text{H}_2$  conversion) ที่เกิดขึ้นกับอัตราส่วนของ  $\text{H}_2 : \text{CO}$  สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้งสองแบบคือปฏิกิริยา 2.4, 2.5 และปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ดังปฏิกิริยาที่ 2.1 พบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุด คือที่อัตราส่วน  $\text{H}_2 : \text{CO}$  มีค่าสอดคล้องกับ stoichiometric ของสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นๆ โดยปฏิกิริยาที่ 2.4 อัตราส่วนของ  $\text{H}_2 : \text{CO}$  ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสมดุลมากที่สุดที่  $\text{H}_2 : \text{CO}$  เท่ากับ 1 ปฏิกิริยาที่ 2.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

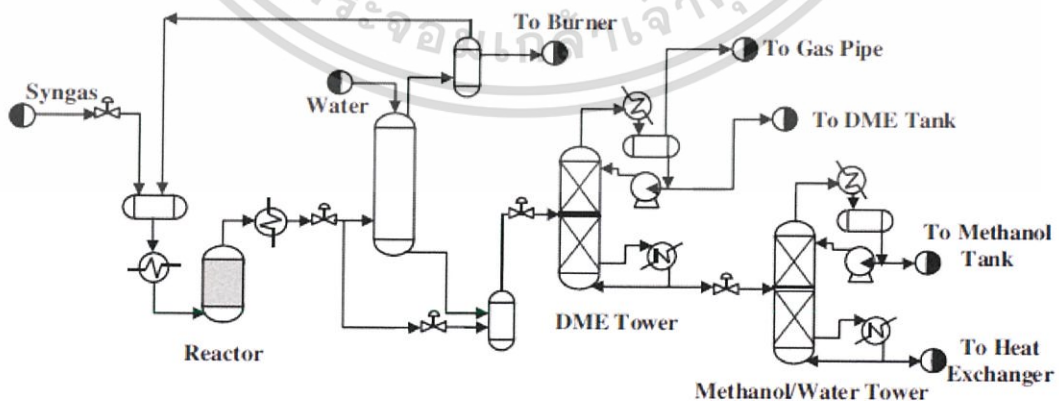
และ 2.1 อัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  เท่ากับ 2 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่มากที่สุด และจะเห็นว่าที่อัตราส่วน  $H_2 : CO$  เท่ากับ 1 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลมากที่สุดมากกว่าที่  $H_2 : CO$  เท่ากับ 2 ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ  $H_2 : CO$  ป้อนเข้าเท่ากับ 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูง



รูปที่ 2.5 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

[Z. Azizi. และคณะ, 2014]

กระบวนการสังเคราะห์ DME ด้วยวิธีนี้ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน ชีวมวล หรือแก๊สที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ทั้งสังเคราะห์เมทานอล และดึงน้ำออกจากเมทานอลในขั้นตอนเดียว แล้วแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเหลือจากการปฏิกิริยาออกไปรีฟอร์มมิงใหม่ และแยกน้ำออกในขั้นตอนสุดท้ายดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

[Z. Azizi. และคณะ, 2014]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1.2 แหล่งผลิตไดเมทิลอีเทอร์

ปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้ผลิตไดเมทิลอีเทอร์รายใหญ่ ได้แก่ จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล นอกจากนี้ อีกหลายประเทศก็กำลังอยู่ระหว่างการสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ อาทิ อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดีย และอิหร่าน

### 2.1.1.3 ราคาไดเมทิลอีเทอร์

การกำหนดราคาของไดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากเมทานอลจะขึ้นอยู่กับราคาของเมทานอลและแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว เนื่องจากค่าความร้อนของไดเมทิลอีเทอร์จะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 62 ของค่าความร้อนของแก๊ส LPG ดังนั้น ราคาขายไดเมทิลอีเทอร์ จึงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 75-90 ของราคาแก๊ส LPG

## 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

หลายงานวิจัยทำการค้นหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ซึ่งทำให้ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง (DME selectivity) และการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและ coke ต่ำ

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีทางอ้อมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ STD process (syngas to DME) คือ bi-functional catalyst ประกอบด้วย โลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์

bi-functional catalyst เป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้การใช้ bi-functional catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิในช่วง 523-673 เคลวิน และความดันกว่า 10 บาร์ โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ ได้แก่ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง (solid-acid catalyst) ได้แก่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alumina-silica, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, clay, ion-exchange resin, Boehmite (AlOOH) และซีโอไลต์ต่างๆ เช่น HZSM-5, HY, mordenite, SAPO, MCM, ferrierite, chabazite และ H-beta

### 2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol formation) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

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

โลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นและเร่งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ถือเป็นตัวสำคัญในการเกิดการเร่งของปฏิกิริยา ซึ่งความว่องไวของโลหะดังกล่าว จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะตัวนั้นๆ หากโลหะว่องไวมีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก โดยโลหะว่องไวที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.) ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะว่องไวที่บนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากจะทำให้โลหะว่องไวมีโอกาสในการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลมีอยู่หลายชนิด เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), เซอร์คเนียมออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>), ซิลิกาออกไซด์ (SiO<sub>2</sub>), แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เป็นต้น

## 3.) ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่จะช่วยปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น มีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ซึ่งช่วยให้อนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ป้องกันไม่ให้โลหะว่องไวเกิดการเกาะรวมตัวกัน, โครเมียม (Cr) ช่วยเพิ่มความว่องไว ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เช่น water gas shift (WGS)) และยังช่วยให้คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เกิดการรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

### 2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอล

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้น ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด (acidity) ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ถ้าความเป็นกรดต่ำ เมทานอลจะไม่สามารถเกิดการขจัดน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูง จะเร่งให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ว่าจะเป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง หรือกรดที่แรง ก็อาจทำให้เกิด coke ได้เช่นเดียวกัน ตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง อาจเป็นกรดชนิด บรอนสเตด (Bronsted acid) หรือลิวอิส (Lewis acid) ซึ่งการกำจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ทั้งบน Lewis acid-base และ Bronsted acid-base

แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol dehydration) ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อน และกลไกปฏิกิริยาสูง มีความต้านทานต่อกลไกปฏิกิริยาและความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง นอกจากนี้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความว่องไว แต่สามารถดูดซับน้ำได้ดี เป็นสารที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ด้วยเหตุนี้เอง เมื่อมีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว เนื่องจาก  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ไม่เหมาะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งมีน้ำเกิดขึ้นประมาณ 20-30%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.) วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นวิธีที่นิยมอย่างมาก ทำโดยการนำ ฟรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือโลหะที่ต้องการ มาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ (precipitator) ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่า pH ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งฟรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรท อะซีเตต ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยม เช่น โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) เป็นต้น

#### 2.) วิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation)

วิธีนี้จะเป็นการเตรียมสารละลายผสมโลหะไนเตรด เช่น คอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด อะลูมิเนียมไนเตรด และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (สารละลายเบส) จะถูกหยดลงพร้อมกันลงในบีกเกอร์ที่บรรจุผงแกมมา-อะลูมินา และน้ำปราศจากไอออน (DI water) ในช่วงอุณหภูมิและค่า pH ที่เหมาะสม

#### 3.) วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไป โดยการเติมสารละลายฟรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ชุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี

3.1 การเคลือบฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation method) วิธีนี้ทำได้ โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย ดังนั้น ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะมีค่าเท่ากับปริมาณเกลือโลหะที่อยู่ในสารละลายเริ่มต้นของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2 การเคลือบฝังตัวชนิดแห้ง (Dry impregnation method) วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมเริ่มต้น โดยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวบนตัวรองรับ โดยหยดสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย

#### 4.) วิธีการทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำ ฟรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม แต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.) วิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมทางกายภาพเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่สองตัวขึ้นไปมาผสมเข้าด้วยกัน โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนใดๆ ในการสังเคราะห์โคเมทิลอ์เทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมกันทางกายภาพ (physical mixing) จะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) หรือการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation Impregnation)

### 2.1.2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

#### 1.) ความเป็นพิษ (poisoning)

เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารปนเปื้อนหรือสารเป็นพิษ (poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (strong chemisorption) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งสารเป็นพิษนั้นอาจจะมีการปนเปื้อนในการตั้งต้น ซึ่งส่งผลให้การปิดกั้น (blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้นและอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นของปฏิกิริยา การป้องกันที่ดีที่สุดคือ ลดปริมาณสารเป็นพิษในสารตั้งต้นให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้

#### 2.) การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (sintering)

เป็นการลดลงของพื้นที่ผิวกัมมันต์โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่ง ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อนและทางกายภาพ ซินเทอร์ริงสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือ การกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ

#### 3.) การอุดตัน (fouling)

การกีดขวางกันทางกายภาพหรือการอุดตันในรูพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัสต่างๆจากฝุ่นละอองหรือการฝังตัวของคาร์บอน รวมถึงการเกิดคาร์บอนจากปฏิกิริยา (coke) ที่แม้ไม่ได้เกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีแต่ก็ก่อให้เกิดการอุดตันหรือกีดขวางต่อส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการเผา coke ดังกล่าวเพื่อให้เกิดการสลายตัวแต่ยังคงต้องให้ความระวังในเรื่องของการซินเทอร์ริงด้วย

#### 4.) การสูญเสียตัวว่องไว (loss of active species)

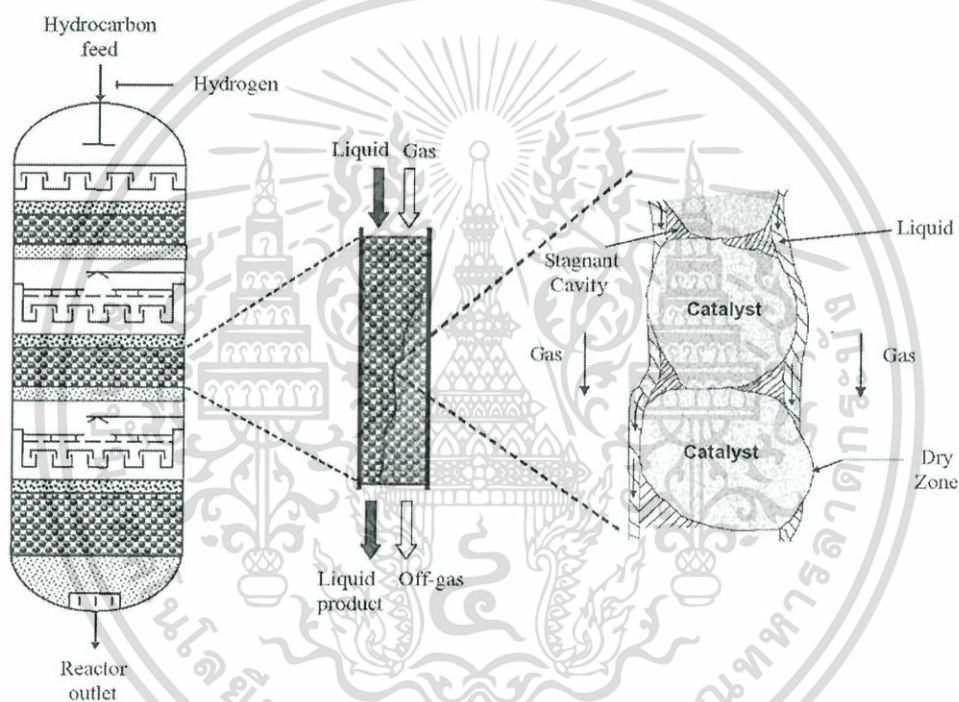
เป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือเปลี่ยนรูปของส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาหรือค่าการเลือกเกิดลดลง อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation

## 2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไอเมทิลเอเทอร์

### 2.1.3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุวัสดุภายในเครื่องแบบคงที่ ดังนั้น วัสดุจะไม่มีเคลื่อนที่เลยในขณะที่มีการให้ความร้อนจนกระทั่งวัสดุแตกตัวจนหมด สิ่งเดียวที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในถังปฏิกรณ์คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหล ถังปฏิกรณ์นี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุดจึงนิยมใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากการทดสอบไม่จำเป็นต้องใช้วัสดุปริมาณมากนัก ลักษณะการทำงานของระบบจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องหรือทีละครั้งเท่านั้น ซึ่งเมื่อวัสดุที่ป้อนเข้าสู่ถังเกิดปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นเรียบร้อยแล้วก็ต้องทำการเปิดฝาถังปฏิกรณ์เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งออกจากถังแล้วป้อนวัสดุชุดใหม่ลงไป ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ แสดงได้ดังในรูปที่

2.7



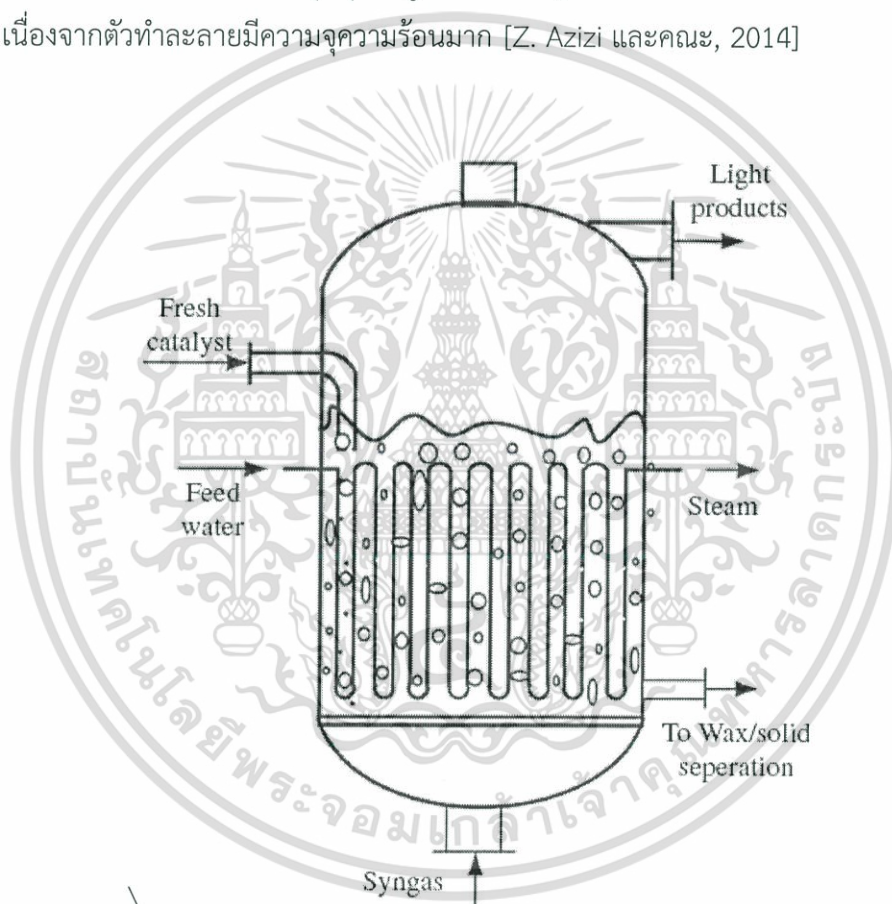
รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

[Description of Reactors (Petroleum Refining), 2015]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors)

นอกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งแล้ว ยังมีเครื่องปฏิกรณ์อีกชนิดที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ นั่นก็คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactors) ใน three-phase slurry reactors แก๊สสังเคราะห์จะแตกตัวเป็นฟองในตัวทำละลาย เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลอยตัว เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการลงทุนต่ำและมีการถ่ายโอนความร้อนดี การสังเคราะห์สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณมากในหนึ่งขั้นตอน สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ถูกการถ่ายโอนจากฟองแก๊สไปยังตัวทำละลายที่เป็นของเหลว และไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสและการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม อย่างไรก็ตามที่การควบคุมอุณหภูมิของ slurry reactor ทำได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง เนื่องจากตัวทำละลายมีความจุความร้อนมาก [Z. Azizi และคณะ, 2014]



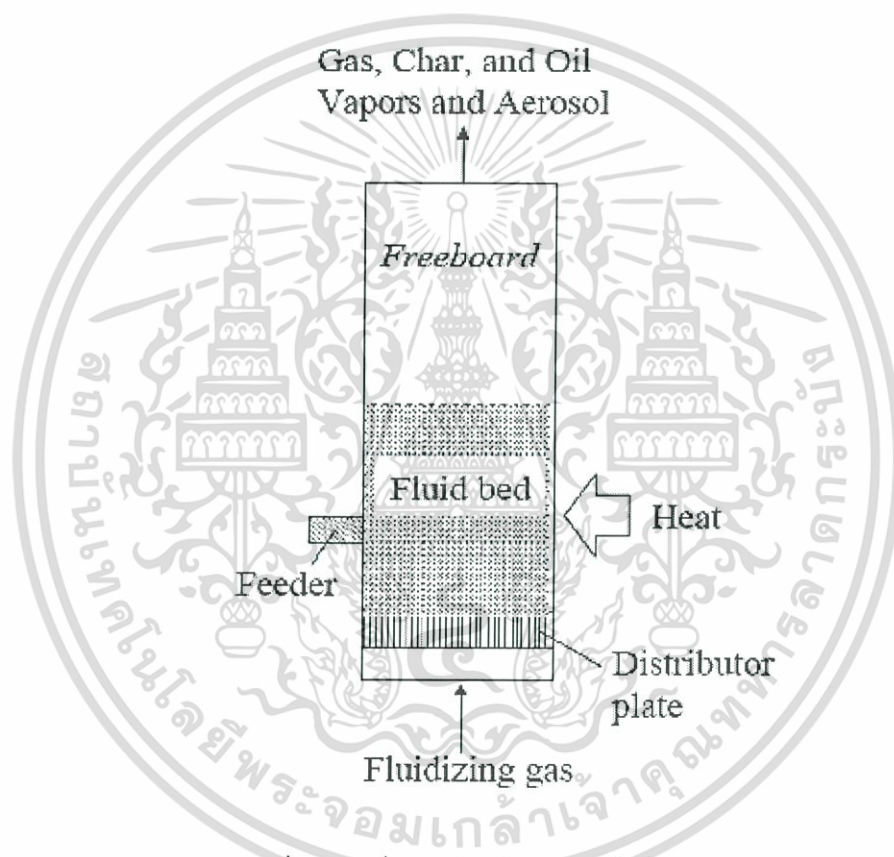
รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย

[Reviews in Chemical Engineering, 2015]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชด์เบด (Fluidized bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ออกแบบให้วัสดุสามารถเคลื่อนตัวภายในถังปฏิกรณ์ได้ โดยเป็นการเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วนจนกระทั่งแตกตัวหมด ดังนั้น วัสดุจึงควรมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนตัวภายในถังแบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระ การป้อนวัสดุเข้าสู่ถังจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นป้อนวัสดุเข้าสู่ถังตามปริมาณที่ต้องการ ซึ่งเมื่อวัสดุเข้าสู่ถังก็จะถูกแก๊สตัวพาทำให้เคลื่อนที่ภายในถังแบบปั่นป่วน จากนั้นให้ความร้อนกับถังจนกระทั่งวัสดุแตกตัวหมดก็ทำการป้อนวัสดุเข้าไปใหม่ จึงเห็นได้ว่าแม้การป้อนวัสดุจะเป็นแบบกึ่งต่อเนื่องแต่การทำงานของถังปฏิกรณ์จะเป็นแบบต่อเนื่อง ถังปฏิกรณ์ชนิดนี้ แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชด์เบด

[กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2558]

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ [Z. Azizi และคณะ, 2014]

| ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์                             | ลักษณะเฉพาะ/การใช้   | ประโยชน์ต่อโรงงาน DME   | ข้อควรระวัง   |
|---|--|---|---|
| เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor)      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- ใช้งานง่ายและราคาถูก</li> <li>- เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธในเฟสของแก๊ส</li> <li>- สำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่มีความร้อนต่ำ</li> <li>- มีการเปลี่ยนแปลงที่สูงโดยลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์</li> </ul> |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา</li> <li>- มีการหมุนเวียนแก๊สสังเคราะห์สูง</li> <li>- การลงทุนสูง</li> <li>- มีความดันตกคร่อมสูง</li> </ul> |
| เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย (Slurry phase reactor)   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธในเฟสของแก๊ส</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- จัดการกับการถ่ายเทความร้อนได้ดี</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- อุปกรณ์มีความซับซ้อน</li> <li>- มีการสูญเสียอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา</li> </ul>   |
| เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบต (Fluidized-bed reactor) | <ul style="list-style-type: none"> <li>- เป็นการเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธในเฟสของแก๊ส</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- ความต้านทานการถ่ายโอนมวลระหว่างแก๊ส-ของแข็งต่ำ</li> <li>- ควบคุมอุณหภูมิได้ดี</li> <li>- การเปลี่ยนแปลงสูงและไม่จำเป็นต้องหมุนเวียน</li> <li>- ความดันในการดำเนินการปานกลาง</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- มีการชนกันระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับผนังของเครื่องปฏิกรณ์</li> <li>- มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา</li> </ul>                        |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.1.4 การนำไปใช้ประโยชน์

### 2.1.4.1 เชื้อเพลิงสำหรับกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเปลี่ยนมาใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทนแต่เกิดปัญหาคือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีเถ้าเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วย ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นโดเมทิลอีเทอร์ต่อไป ซึ่งจากการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์จะต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวแล้ว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ซึ่งเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิด คือ ถ่านหิน น้ำมัน แก๊สปิโตรเลียมเหลว และโดเมทิลอีเทอร์

### 2.1.4.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยค่าซีเทนของโดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนประมาณ 40-55 ดังนั้นถ้าหากใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากนี้โดเมทิลอีเธอร์ยังไม่มีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบ จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์และฝุ่น ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวได้มีการศึกษาและใช้จริงในการขนส่งของเครื่องบินที่ใช้ใช้น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.4.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยพบว่าโดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว และสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายกว่า เนื่องจากโดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่สูงกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ -25 องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดคือ -42 องศาเซลเซียส ทำให้โดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่ายและด้วยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันจึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานการผลิตเฉพาะโดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถใช้โรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

### 2.1.4.4 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ทำงานโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้เลยโดยไม่มีการสันดาป จึงมีประสิทธิภาพในการลดโอเอเสี่ย หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน แล้วให้กำเนิดไฟฟ้าและความร้อน การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน แต่มีเทน เอทานอลและแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อได้คาร์บอนและการแปรผันเป็นไฮโดรเจนสูง แต่สำหรับโดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเมทานอล

## 2.2 ทองแดง (Copper, Cu)

### 2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทองแดง

โลหะทองแดงนับเป็นโลหะที่มนุษย์รู้จักและนำมาใช้งานเป็นเวลานานมากที่สุดประเภทหนึ่ง ทองแดงมีสัญลักษณ์ทางเคมี คือ Cu ซึ่งมาจากภาษาลาตินว่า Cuprum ที่หมายถึงชื่อเกาะไซปรัส (Cyprus) ประโยชน์ของทองแดง ที่เรารู้กันดีที่สุดในสมัยนี้ก็คือ การนำมาใช้ทำลวดส่งกระแสไฟฟ้า และอุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดต่างๆ เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่นำไฟฟ้าได้ดีเป็นอันดับสองรองจากเงิน นอกจากนี้ ทองแดงยังเป็นส่วนผสมสำคัญของโลหะผสมหลายชนิด เช่น ทองเหลือง (ทองแดงผสมกับสังกะสี) สำริด (ทองแดงผสมกับดีบุก) โมเนล (ทองแดง นิกเกิล เหล็ก และแมงกานีส) จุดเด่นอีกอย่างของทองแดงก็คือ ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีมาก แม้ในสภาวะกัดกร่อนอย่างรุนแรง เช่น ในน้ำทะเล



รูปที่ 2.10 ทองแดง

### 2.2.2 สมบัติทางกายภาพของทองแดง

|             |                        |
|-------------|------------------------|
| ชื่อทั่วไป  | Copper (Cu)            |
| มวลโมเลกุล  | 63.546 g/mol           |
| สถานะ       | โลหะแข็ง สีแดงส้ม      |
| ความหนาแน่น | 8.96 g/cm <sup>3</sup> |
| จุดหลอมเหลว | 1,084.62 °C            |
| จุดเดือด    | 2,562 °C               |
| ความแข็ง    | 3.0 Mohs scale         |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 คอปเปอร์ออกไซด์ (Copper (II) oxide, CuO)

### 2.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคอปเปอร์ออกไซด์

คอปเปอร์ออกไซด์ หรือเรียกอีกอย่างว่า Cupric oxide มีสูตรโครงสร้าง CuO เป็นของแข็งสีดำ โครงสร้างผลึกเป็นแบบโมนอคลินิก (monoclinic) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) โดยแถบพลังงาน (band gap) ที่มีค่า 1.2 eV ส่วนใหญ่นิยมนำมาใช้เป็นเม็ดสีในการผลิตผลิตภัณฑ์เซรามิกส์



รูปที่ 2.11 คอปเปอร์ออกไซด์

### 2.3.2 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ออกไซด์

|             |  |
|-------------|--|
| ชื่อทั่วไป  | Copper (II) oxide , Cupric oxide (CuO) |
| มวลโมเลกุล  | 79.545 g/mol                           |
| สถานะ       | ของแข็ง สีดำ                           |
| ความหนาแน่น | 6.315 g/cm <sup>3</sup>                |
| จุดหลอมเหลว | 1,326 °C                               |
| จุดเดือด    | 2,000 °C                               |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO)

### 2.4.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) เป็นสารประกอบที่มีสูตรเคมี ZnO มีลักษณะเป็นผงที่ไม่ละลายในน้ำและใช้ผสมในผลิตภัณฑ์หลายชนิดเช่น ยาง พลาสติก เซรามิก แก้ว น้ำมันเครื่อง สีทา สารยึดเกาะ อาหาร แบตเตอรี่ และอื่นๆ ในธรรมชาติพบในรูปซินไซต์ แต่ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์



รูปที่ 2.12 ซิงค์ออกไซด์

### 2.4.2 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์

|             |  |
|-------------|--|
| ชื่อทั่วไป  | Zinc white , Calamine , Zinc oxide (ZnO) |
| มวลโมเลกุล  | 81.38 g/mol                              |
| สถานะ       | ของแข็ง สีขาว                            |
| ความหนาแน่น | 5.606 g/cm <sup>3</sup>                  |
| จุดหลอมเหลว | 1,975 °C                                 |
| จุดเดือด    | 1,975 °C                                 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

### 2.5.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอะลูมิเนียมออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นส่วนประกอบหลักของแร่บอกไซต์ (bauxite) หรือแร่อะลูมิเนียม ในอุตสาหกรรมบอกไซต์ถูกทำให้บริสุทธิ์เป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ โดย กระบวนการไบเออร์ (Bayer process) และเปลี่ยนเป็นโลหะอะลูมิเนียมโดย กระบวนการฮอลล์-ฮีรูลต์ (Hall-Heroult process) อีกทั้งอะลูมิเนียมยังสามารถทนความร้อนและการกัดกร่อนจากสารเคมีชนิดต่างๆ ได้ดีอย่างยิ่ง และมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีอีกด้วย อะลูมินาในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุ ที่พบในรูปของ corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) diaspore ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gibbsite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) และ bauxite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )



รูปที่ 2.13 อะลูมิเนียมออกไซด์

### 2.5.2 สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์

|             |   |
|-------------|---|
| ชื่อทั่วไป  | Aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) |
| มวลโมเลกุล  | 101.96 g/mol                                |
| สถานะ       | ของแข็ง สีขาว ไม่ละลายน้ำ                   |
| ความหนาแน่น | 3.95–4.1 g/cm <sup>3</sup>                  |
| จุดหลอมเหลว | 2,072 °C                                    |
| จุดเดือด    | 2,977 °C                                    |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.5.3 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับแกมมา-อะลูมินา

อะลูมินาจะพบในรูปแอลฟา ( $\alpha$ ) แกมมา ( $\gamma$ ) และเบต้า ( $\beta$ ) โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ แอลฟา-อะลูมินา และ แกมมา-อะลูมินา โดยที่อุณหภูมิที่ไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูปของแกมมา หากนำไปเผาให้มีอุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแอลฟา แต่เบต้า-อะลูมินาจะอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียมคือ sodium aluminate ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) แกมมา-อะลูมินาไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในกรดแก่ เป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูงจึงทำให้พื้นที่ผิวภายในมากถึงหลายร้อยตารางเมตรต่อกรัม (Octahedral) [หนานจิงยอมคริสต์ลัทธิเทคโนโลยี, 2016] ดังแสดงรูปที่ 2.14



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.6 เทคนิคสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

### 2.6.1 เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เป็นเครื่องมือที่พัฒนามาจากเครื่อง IR spectrometer ที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Infrared Radiation) ซึ่งการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุล

รังสีอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (Wave Number) ประมาณ  $12,800-10\text{ cm}^{-1}$  หรือความยาวคลื่นจาก  $0.78-1,000\text{ }\mu\text{m}$  โดยรังสีอินฟราเรด แบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

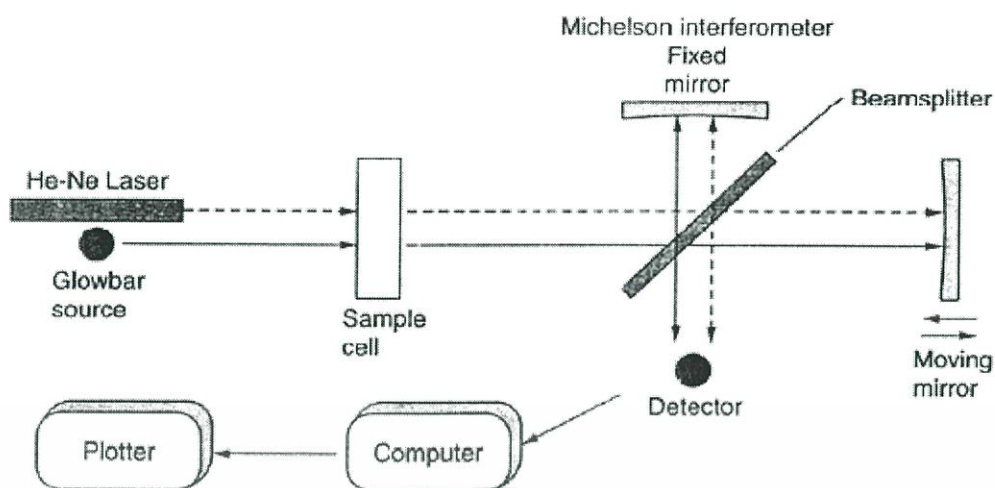
1) รังสีช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near IR Region) มีช่วงเลขคลื่น  $12,800-4,000\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (Absorption Band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์หาปริมาณของกลุ่มหมู่ฟังก์ชัน และศึกษาโครงสร้างโมเลกุล

2) รังสีช่วงอินฟราเรดกลาง (Middle IR region) มีช่วงเลขคลื่น  $4,000-200\text{ cm}^{-1}$  โดยช่วงนี้แบ่งออกเป็น Group Frequency Region และ Finger Print Region โดยที่ Group Frequency Region มีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง  $4,000-1,300\text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากหมู่ฟังก์ชัน แต่ไม่ทำให้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ส่วน Finger print region จะมีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง  $1,300-200\text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

3) รังสีช่วงอินฟราเรดไกล (Far IR region) มีช่วงเลขคลื่น  $200-10\text{ cm}^{-1}$  ช่วงนี้มีไม่ค่อยใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมมักเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล

#### 2.6.1.1 หลักการทำงานเบื้องต้น

รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิด (IR source) จะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ประกอบไปด้วย ตัวแยกลำรังสี (Beam Splitter) กระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ (Moving mirror) และกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ (Fixed Mirror) โดยกระจกทั้งสองตั้งฉากกัน ที่ตัวแยกลำรังสีแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเอนที่ได้ จากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกลำรังสีทำให้เกิดการแทรกสอดขึ้น ลำรังสีจะผ่านไปอย่างและในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด



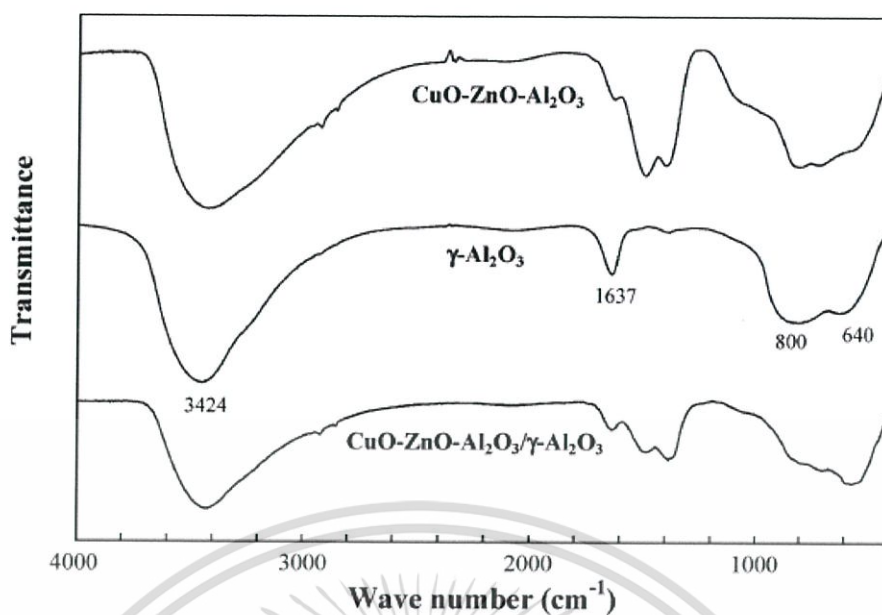
รูปที่ 2.15 ระบบ Michelson Interferometer ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์

ช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นรังสีช่วงอินฟราเรดกลาง คือ  $4,000-400\text{ cm}^{-1}$  กระบวนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะและสภาวะที่เหมาะสม ดังนั้นเมื่อใช้รังสีผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้ เรียกสารนั้นว่า IR Active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แสดงว่าสารนั้นเป็น IR Inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่อย่างมากจะได้ IR Absorption Peak สูง หากมีการเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้ IR Absorption Peak ต่ำ

#### 2.6.1.2 ข้อดีของ FT-IR

- ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง
- มีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal-to-noise ratio : s/n) ต่ำ อัตรา s/n จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด
- ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม s/n ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน มีการใช้ circular optical aperture แทนที่ entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75-100 เท่า
- มีกำลังแสงสูง เหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง
- นอกจากนี้ FT-IR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า  $0.01\text{ cm}^{-1}$  มีกลไกทำงานที่ง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 ตัวอย่างผล FT-IR ของ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
[Javier Erena. และคณะ, 2008]

### 2.6.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)



รูปที่ 2.17 เครื่อง X-ray Diffractometer

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของเอกสารถือเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหา ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) อย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture Analysis) ได้อีกด้วย

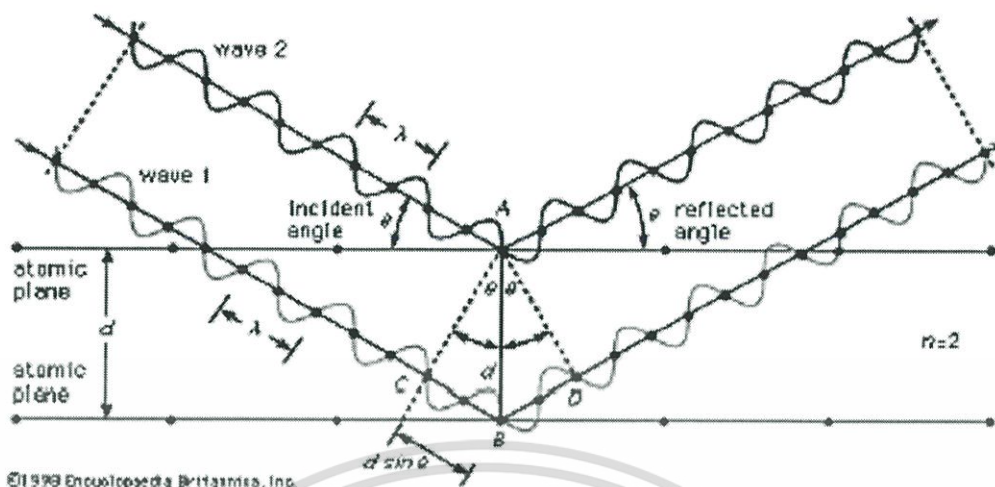
รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืนการกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมทำให้เกิดพฤติกรรม การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น

#### 2.6.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

1) Powder X-ray Diffraction ใช้สำหรับวัดตัวอย่างที่เป็นผง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอ็กซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิภาคของวัสดุได้

2) Single Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography ใช้สำหรับวัดตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว ซึ่งสามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์นั้นขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้อรังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี

### 2.6.2.2 หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์

ขั้นตอนที่สอง คือ การเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับ จะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับ จะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg' law) ดังสมการ

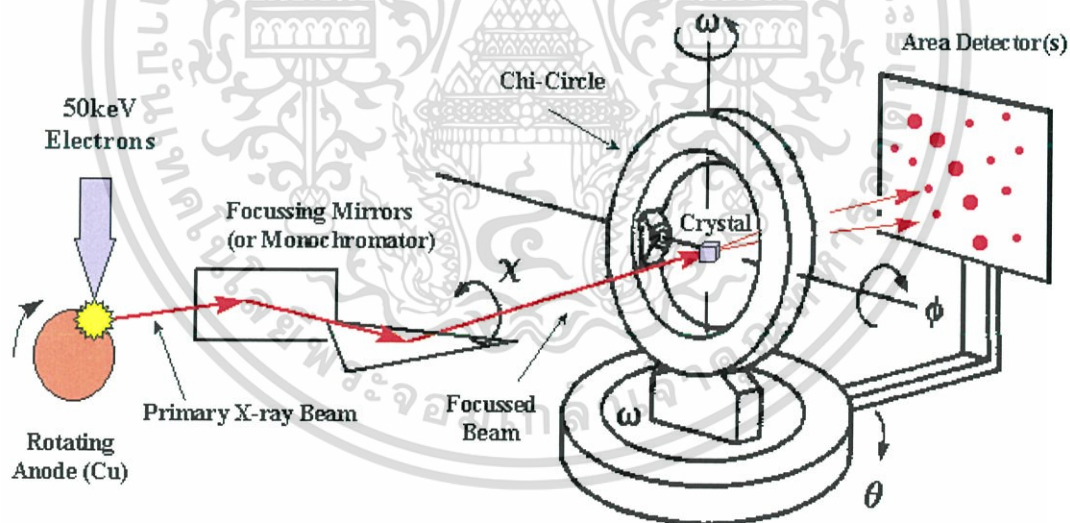
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.6)$$

|     |           |     |  |
|-----|-----------|-----|--|
| โดย | $n$       | คือ | จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน |
|     | $\lambda$ | คือ | ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้             |
|     | $d$       | คือ | ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก               |
|     | $\theta$  | คือ | มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก     |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.2.3 หลักการทำงานของเครื่อง

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อน จะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณร้อยละ 1 ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น  $K\alpha$  และ  $K\beta$  จากนั้นจึงใช้แผ่นกรอง แสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาฟิสิกของ  $K\beta$  ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัด (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระแสได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม  $2\theta$  โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) แสดงดังรูปที่ 2.19



4-Circle Goniometer (Eulerian or Kappa Geometry)

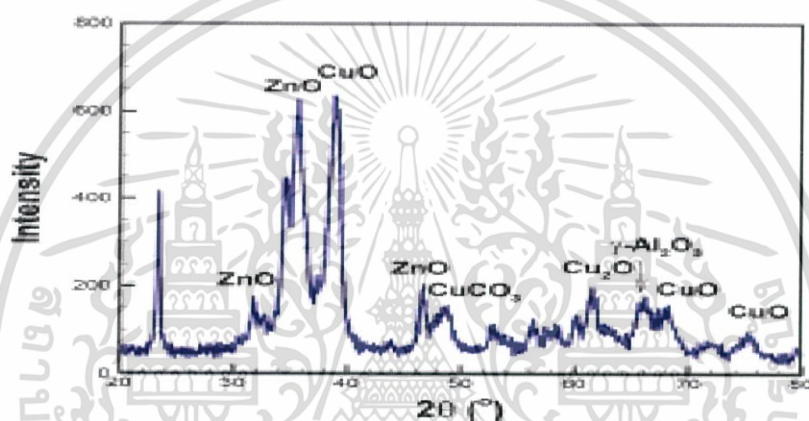
รูปที่ 2.19 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.2.4 ประโยชน์ของการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ปัจจุบันมีการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการศึกษาวัสดุกันอย่างกว้างขวางเพื่อวัตถุประสงค์หลายๆ ประการแตกต่างกัน เช่น

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณหาสัดส่วนโดยน้ำหนักขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์หาค่าคงที่แลตทิซและชนิดของแลตทิซของสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์ตำแหน่งของอะตอมในเซลล์หน่วยโดยละเอียด
- การวัดความเค้นสารตัวอย่าง เช่น ฟิล์มบาง
- การหาขนาดของเม็ดผลึกผง ฯลฯ



รูปที่ 2.20 ตัวอย่างผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
[Huang, และคณะ, 2015]

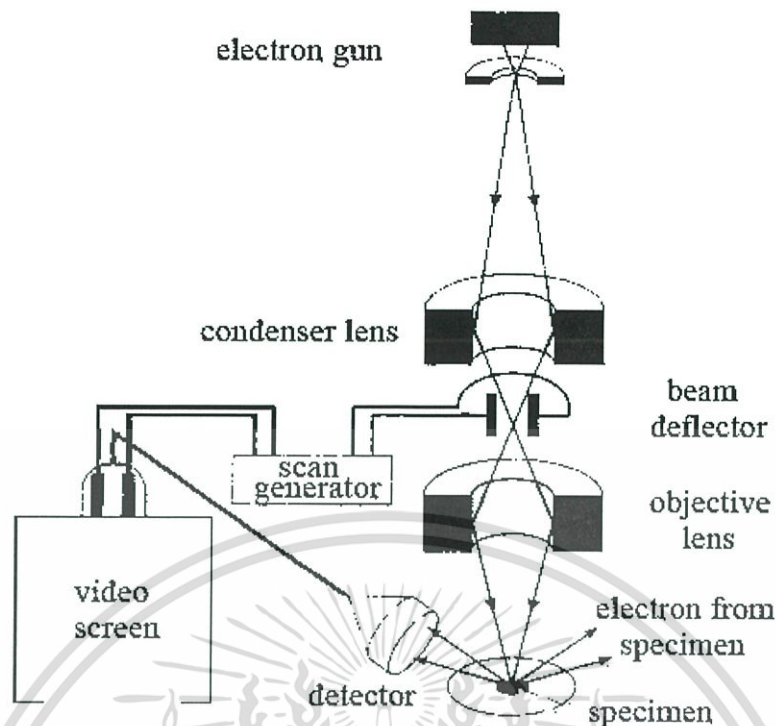
### 2.6.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM ขนาดของตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องบางเท่ากับ ตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดด้วยเครื่อง TEM เนื่องจาก ไม่ได้ทำการตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง

#### 2.6.3.1 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง ที่ทำการตรวจวัด ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

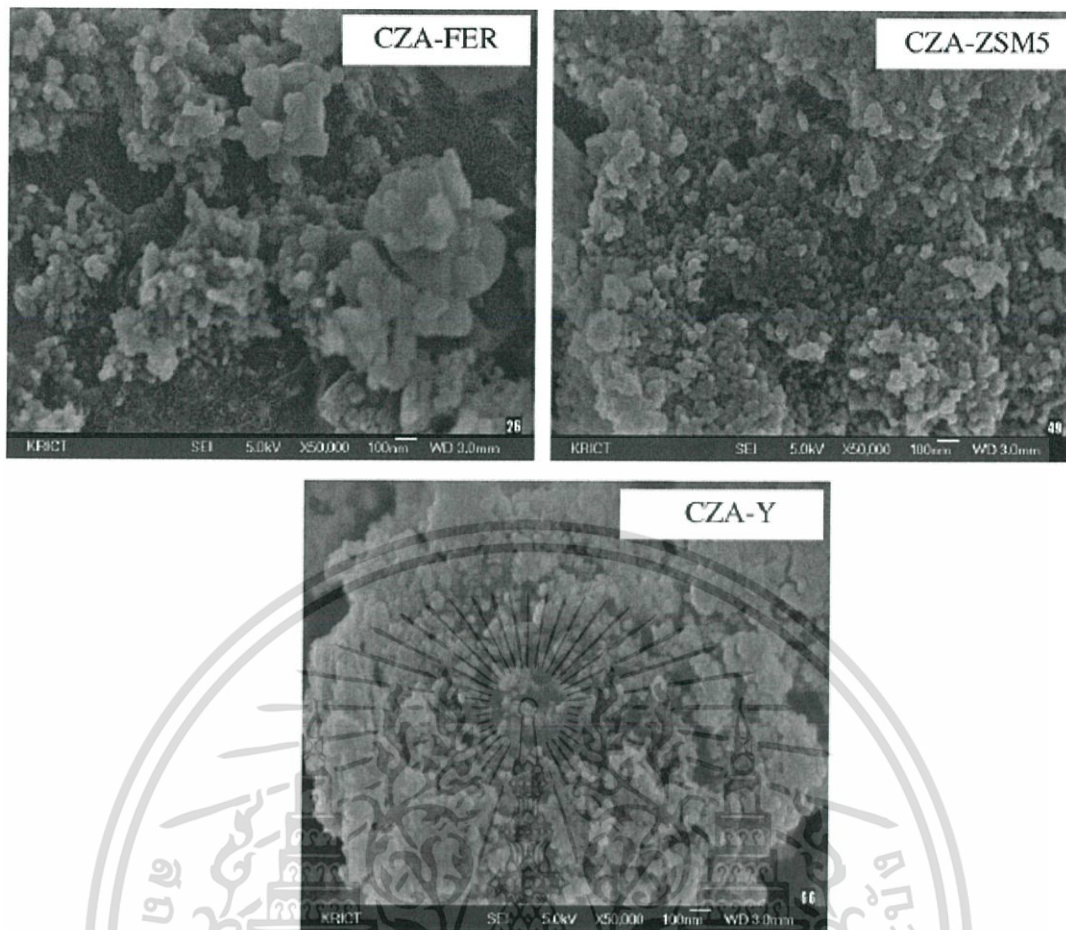


รูปที่ 2.21 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอแสดงผลต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอได้

### 2.6.3.2 ข้อดีของเครื่อง SEM

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



รูปที่ 2.22 ตัวอย่างผลการส่อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ที่องค์ประกอบแตกต่างกัน [Suk-Hwan. และคณะ, 2008]

#### 2.6.4 การวัดพื้นผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET)

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ

##### 2.6.4.1 หลักการเบื้องต้น

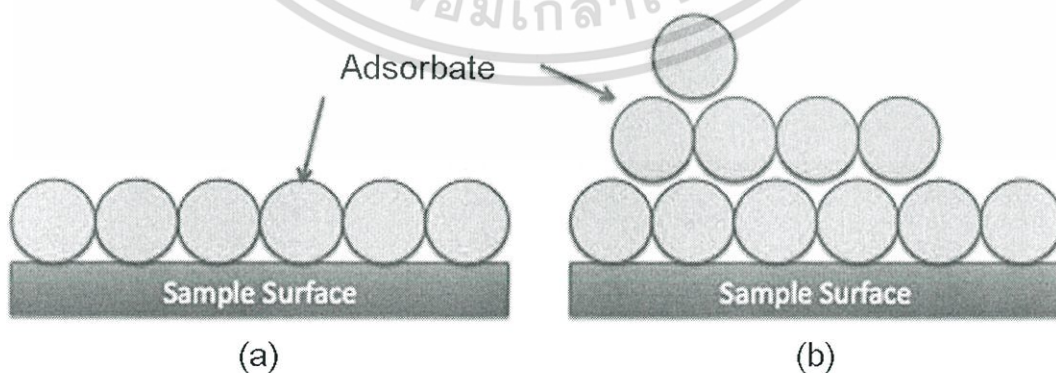
บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 2.23 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุล ชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในภาพที่ 2.24 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$1 / W[(P_0/P)-1] = (1/W_m C) - [(C-1)/ W_m C][P/P_0] \quad (2.7)$$

- โดย  $W$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$   
 $W_m$  = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น โมเลกุลชั้นเดียว  
 $P$  = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ ทำการทดลอง (หน่วยเป็น มิลลิเมตรปรอท)  
 $P_0$  = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วย เป็นมิลลิเมตรปรอท)  
 $C$  = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

รูปที่ 2.23 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ



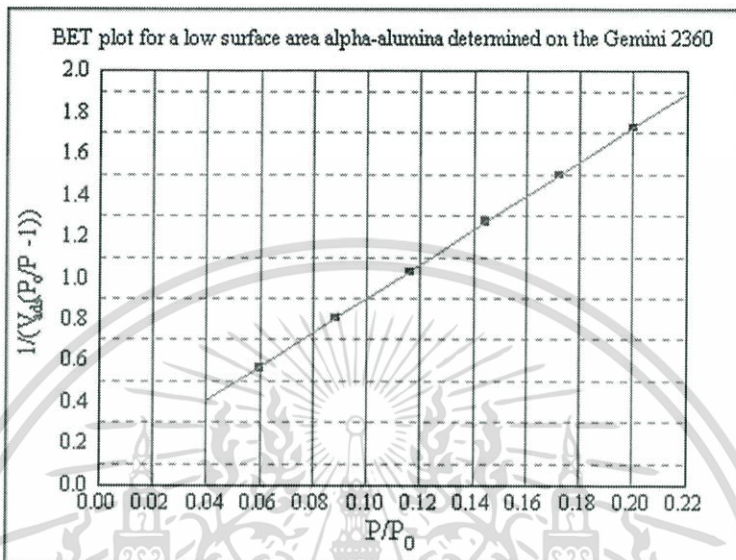
รูปที่ 2.24 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/W[(P_0/P)-1]$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงใน ภาพที่ 3

มีความชัน (slope, S) ดังสมการ  $S = (C-1) / W_m C$  (2.8)

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ  $i = 1 / W_m C$  (2.9)



รูปที่ 2.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุใน ลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $W_m$ ) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = 1 / (s+i) \tag{2.10}$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ  $W_m$  แทนค่าในสมการ

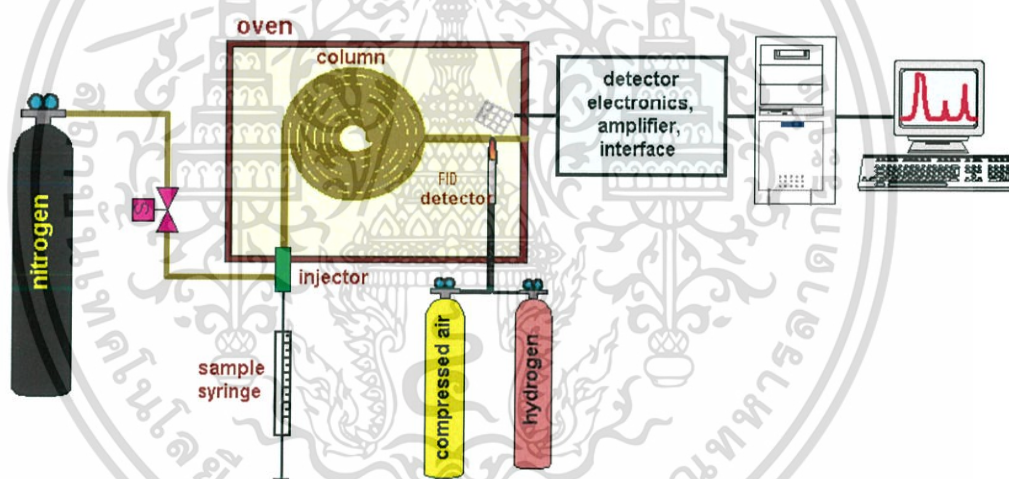
$$S_t = W_m N A_{cs} / M \tag{2.11}$$

- โดย  $S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)
- $N$  = เลขอาโวกราโดร ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (หน่วยเป็น โมเลกุลต่อโมล)
- $W_m$  = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)
- $A_{cs}$  = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-23}$ ) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

### 2.6.5 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography : GC)

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคสำหรับแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสม โดยตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง แล้วให้ไอของสารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยัง column ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ Carrier gas องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และการกระจายตัวผ่านเฟสคงที่ต่างกันจะแยกออกจากกันโดยองค์ประกอบภายในเครื่อง GC ดังแสดงในรูปที่ 2.26

ในการวิเคราะห์สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่ sample injection port สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปใน column และถูกตรวจวัดโดย detector สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จาก detector จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของ chromatogram ซึ่งในการวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatography สามารถตรวจวัดได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยในเชิงคุณภาพสามารถหาชนิดของสารได้จากการเปรียบเทียบกับค่า retention time ของสารละลายมาตรฐานที่ศึกษา ส่วนในเชิงปริมาณสามารถคำนวณปริมาณความเข้มข้นของสารได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่หรือความสูงของ peak กับ peak ของสารละลายมาตรฐานที่ศึกษา



รูปที่ 2.26 หลักการและองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

[Instrumental Methods of Analysis, 2013]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

J.-L. Li and T.Inui (1995) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่ pH และอุณหภูมิต่างๆ กัน จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, IR, BET, TPO และนำมาทำปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  โดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมของ Cu/Zn/Al เป็น 6/3/1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ใช้สารละลายที่ทำหน้าที่ตกตะกอน คือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 ทำการทดลองหา pH ที่เหมาะสม ใช้อุณหภูมิในการตกตะกอนร่วมและอุณหภูมิที่ทิ้งไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส โดย pH ที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมคือ 5, 6, 7 และ 8 จากผลการทดลองพบว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่  $\text{pH} \leq 6$  เกิดการก่อตัวของ copper hydroxynitrate ส่วนตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่  $\text{pH} = 7$  เกิดการก่อตัวของ malachite ซึ่งเมื่อนำมาทำปฏิกิริยา พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก  $\text{pH} = 7$  ว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก  $\text{pH} \leq 6$

ตอนที่ 2 ทำการทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสม ใช้  $\text{pH} = 7$  โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมและอุณหภูมิที่ทิ้งไว้ คือ 30, 50, 70 และ 90 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่สุด

Ki-Won Jun. *et al.* (1998) พบว่า Na ที่ตกค้าง จะอยู่ในรูปของ  $\text{NaNO}_3$  หลังจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และจะทำการยับยั้งอันตรกิริยาของ  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทั้งยังเพิ่มความเป็นผลึกของ  $\text{CuO}$  และ  $\text{ZnO}$  ผลของการเพิ่มความเป็นผลึกนี้เอง การมี Na อยู่จึงทำให้การกระจายตัวของ Cu นั้นไม่ดีและนำไปสู่การลดลงของพื้นที่ผิว Cu ทำให้อัตราการสร้างเมทานอลนั้นต่ำ จากงานวิจัยพบว่าจำนวนการล้างตะกอนที่เหมาะสมคือ 10 ครั้ง จึงจะไม่พบปริมาณของ Na หลงเหลืออยู่

Aguayo. *et al.* (2005) ศึกษาเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ DME โดยตรงจาก  $\text{H}_2+\text{CO}$  และ  $\text{H}_2+\text{CO}_2$  ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$  ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบในช่วง 30 ชั่วโมง จากการทดลอง พบว่าการป้อนน้ำเข้าไปในสายป้อนเข้า ส่งผลให้ลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก coke ได้ ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัว แต่อย่างไรก็ตามน้ำที่ป้อนเข้าไปทำให้ความว่องไวของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ลดลงด้วย เนื่องจากน้ำมีความสามารถในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสูง ทำให้สูญเสียตำแหน่งว่องไวไป สำหรับกระบวนการทางอุตสาหกรรม การศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เป็นเรื่องสำคัญในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะถูกนำไปใช้งานในสถานะที่ก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพและทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่โดยกระบวนการเผาไหม้ coke ด้วยก๊าซผสมระหว่างอากาศกับเอทธานีนเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฮีเลียม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ถูกต้องควบคุม เพื่อป้องกันการหลอมรวมกันของ CuO พบว่า CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 มีความเสถียรและทนทานต่อน้ำมากกว่า CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และมีความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ถึง 10 ครั้งของการทดสอบ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ผลได้ของ DME ลดลงครึ่งหนึ่งในการใช้ครั้งถัดไป

Miriam. *et al.* (2011) ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration และสภาพในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ DME โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ที่มีปริมาณ CO จำนวนมาก โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ได้แก่ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HMOR-90 , HMF-400 จากกราฟ NH<sub>3</sub>-TPD พบว่า γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีปริมาณของ strong acid น้อยที่สุด และมีปริมาณของ weak acid ที่มากและเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ DME โดยคงปริมาณและชนิดของ metal site ไว้ พบว่า bi-functional catalyst ที่ใช้ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราของแก๊สสังเคราะห์คือ 1:1 ให้ค่า DME yield สูงสุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ชนิดอื่นๆที่สภาวะเดียวกัน

Hosseini. *et al.* (2014) ศึกษาผลกระทบของสารที่ใช้ตกตะกอนร่วมกับ [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, 98.5%, [merck]] เพื่อสังเคราะห์ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยสารที่ใช้ตกตะกอนร่วมคือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 98%, [merck]), โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO<sub>3</sub>, 99%, [merck]), แอมโมเนียมคาร์บอเนต [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, [merck]] และ แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 98%, [merck]) แล้วนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, NH<sub>3</sub>-TPD, SEM, TEM และ BET พบว่าการที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตในการตกตะกอน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวและความแรงของกรดสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอื่น อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพดีที่สุดและเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ, ความดัน และ WHSV ต่างๆ พบว่า ที่ค่าความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส WHSV 35 h<sup>-1</sup> ให้ผลิตภัณฑ์สูงสุดและตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรตลอดการทดลอง

## บทที่ 3

# วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะทำการเตรียมสาร โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวถึงนี้ ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา

สารที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ คือ วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยวิธีการวิเคราะห์สารด้วยแสงอินฟราเรด วิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์สภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

### 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว (Pyrex)
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo, ME-204E)
3. เครื่องปั่นกวน (Stirrer) (NITRA, EURO-STD 01.439439)
4. Water bath (Memmert Model WNB Basic)
5. pH meter (DENVER INSTRUMENT, UB-10)
6. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) (MILLIPORE, WP6122050)
7. กระดาษกรองเบอร์ 43 (Whatman, Cat No 1442 090)
8. มอเตอร์ (motar)
9. เตาอบ (Oven) (MEMMERT, Modell 100-800)
10. เตาเผา (Furnace) (ชวโซติ, L9/12P)
11. โถดูดความชื้น (Desicator)

### 3.2 เครื่องมือใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์

1. เครื่องวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) Model. FT-IR SPECTRUM GX
2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Bruker AXS, D8 Advance ประเทศเยอรมัน
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) LEO, LEO 1455 VP ประเทศเยอรมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET Surface area) Quantachrome Instruments

### 3.3 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

2. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher scientific. ประเทศอังกฤษ

3. ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

4. อะลูมิเนียมไนเตรทโนนนะไฮเดรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Loba chemie Pvt,Ltd. ประเทศอินเดีย

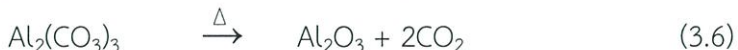
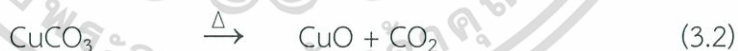
5. แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เกรดการค้า

6. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

### 3.4 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธี Co-precipitation

จากปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 41.9760 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 และ 250 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 และ 250 มิลลิลิตร
2. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 18.4099 กรัม , ชั่งซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10.9591 กรัม และซิงค์อะลูมิเนียมไนเตรทไนอะไฮเดรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 3.7019 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน (Metal mixture solution, สารละลายโลหะผสม) ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 และ 250 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 500 และ 250 มิลลิลิตร
3. เทสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ลงในกรวยแยกขนาด 250 มิลลิลิตร
4. เทสารละลายโลหะผสม ลงในกรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร
5. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโลหะผสมลงในบีกเกอร์ปริมาตร 3,000 มิลลิลิตร แบบ drop by drop ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้มีค่าพีเอชประมาณ 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที



รูปที่ 3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการตกตะกอน

6. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้หยุดหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตแล้วทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (สามารถเก็บอุปกรณ์อื่นออกไปได้)
7. เมื่อปั่นกวนครบ 1 ชั่วโมงแล้ว ให้นำบีกเกอร์มาปิดด้วย aluminium foil ตั้งทิ้งไว้หนึ่งคืน (12 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. นำสารไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ทั้งหมด 10 ครั้ง

9. นำกระจกนาฬิกาและกระดาษกรองแผ่นสุดท้าย ไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตาราง บันทึกผล

10. จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

11. เมื่อตะกอนแห้งสนิทแล้วให้นำกระจกนาฬิกาพร้อมกระดาษกรองและตะกอนไปชั่ง น้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

12. นำครุชีเบลไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

13. และนำตะกอนที่ได้จากการอบแห้งในครุชีเบลแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน แกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธี physical mixing

1. นำแกมมา-อะลูมินา เกรดการค้าไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2. นำแกมมา-อะลูมินา หลังการเผามาบดให้ละเอียด

3. นำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ด้วย วิธีการผสมแบบกายภาพ (Physical mixing) ในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

3.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน แกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธี Co-precipitation impregnation

1. นำแกมมา-อะลูมินา ที่บดแล้วประมาณ 5 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 3,000 มิลลิลิตร ที่มี น้ำปราศจากไอออน 1,000 มิลลิลิตร แล้วพยายามคนไม่ให้ตะกอนติดกันบีกเกอร์

2. จัดอุปกรณ์ดังรูป 3.1 จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลาย โลหะผสมลงในบีกเกอร์ แบบ drop by drop ซึ่งในระบบจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมให้มีค่าพีเอชประมาณ 7 และปั่นกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที

3. เมื่อสารละลายโลหะผสมหมด ให้หยุดหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตแล้วทำการปั่น กวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (สามารถเก็บอุปกรณ์อื่นออกไปได้)

4. เมื่อปั่นกวนครบ 1 ชั่วโมงแล้ว ให้นำบีกเกอร์มาปิดด้วย aluminium foil ตั้งทิ้งไว้หนึ่งคืน (12 ชั่วโมง)

5. นำสารไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ทั้งหมด 10 ครั้ง

6. นำกระจกนาฬิกาและกระดาษกรองแผ่นสุดท้าย ไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
7. จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
8. เมื่อตะกอนแห้งสนิทแล้วให้นำกระจกนาฬิกาพร้อมกระดาษกรองและตะกอนไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
9. นำครุชชีเบลไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล
10. นำตะกอนที่ได้จากการอบเทลงใส่ครุชชีเบลแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารไปชั่งน้ำหนักและบันทึกผลลงในตารางบันทึกผล

### 3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

#### 3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) รุ่น FT-IR SPECTRUM GX เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของสารโดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด wave number ประมาณ  $12,800-10\text{ cm}^{-1}$  โดยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง คือ นำสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ไปบดผสมกับ KBr ในโกร่งบดสาร จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผสมกับ KBr เรียบร้อยแล้วไปใส่แม่พิมพ์เข้าเครื่องอัดทิ้งไว้ไปประมาณ 2 นาที เสร็จแล้วจะได้สารตัวอย่างที่เป็นแผ่นวงกลมใส นำไปวิเคราะห์ในเครื่อง FT-IR

#### 3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Advance อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยใช้  $\text{Cu K}\alpha$  (ความยาวคลื่น  $1.54\text{ \AA}$ ) เป็น X-ray source ศึกษา intensity ที่  $2\theta$  ในช่วง  $10 - 80^\circ$  (step เป็น  $0.040^\circ$  และ counting time เป็น 1 วินาทีต่อ step)

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (Full Width of Half Maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (3.7)

$$\text{Crystalline size (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_B} \quad (3.7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

|       |               |     |   |
|-------|---------------|-----|---|
| 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   |

### 3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารในระดับจุลภาค

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น LEO , 1455 VP โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ลงไปตามพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์แล้วเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่างทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดและแสดงเป็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารนั้น การเตรียมตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องทำการเคลือบผิวด้วยทอง (Au) โดยเครื่องมือที่เรียกว่า Sputter coater ก่อนซึ่งเวลาที่ใช้ในการเคลือบนั้นประมาณ 30 วินาที เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า จากนั้นจึงนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ในเครื่อง SEM โดยกำลังขยายที่ใช้คือ 3,000 เท่า, 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า

### 3.5.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

BET เป็นวิธีศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน หรือ  $N_2$  Adsorption โดยใช้ Quanta chrome Instruments ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งสารตัวอย่างจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบ (Out Gas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆ จากนั้นนำสารที่ผ่านการ out gas แล้วไปวิเคราะห์ในกระบอกที่บรรจุไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

## ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยเน้นไปที่การวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาในอัตราส่วน 2:1 เพื่อหาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา รวมถึงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสตรูชันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD), การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงรายละเอียดดังนี้

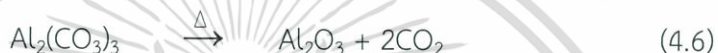
### 4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ แบ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ส่วน คือ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอล (Methanol formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเมทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองส่วนมาผสมกันด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และวิธีการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitate impregnation) ได้เป็น bi-functional catalyst เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

#### 4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) โดยอาศัยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทไฮเดรท ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), สารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรทโนนะไฮเดรท ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์ต่อซิงค์ต่ออะลูมิเนียม (Cu : Zn : Al) เป็น 6 : 3 : 1 และใช้สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เป็น precipitation agent ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอนร่วมจะควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส และควบคุมค่า pH ไว้ที่ 7 หลังจากล้างตะกอนและทำการอบแล้ว จะได้สารเป็นผงละเอียดสีฟ้า ดังรูปที่ 4.1ก จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ได้ผงละเอียดสีดำของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ดังรูปที่ 4.1ข โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการ 4.1 – 4.6



(ก.)

(ข.)

รูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา (ก.) และหลังการเผาที่ 350 องศาเซลเซียส (ข.)

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ )

| Sample                        | Theoretical weight (g) | Actual weight (g) | % Yield |
|-------------------------------|------------------------|-------------------|---------|
| $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ | 10.0000                | 9.2983            | 92.9830 |

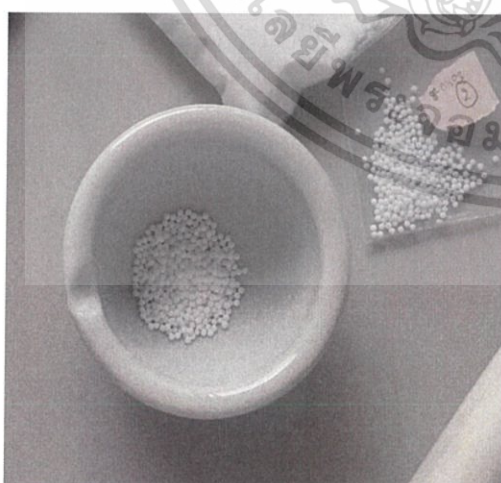
จากตารางที่ 4.1 พบว่าร้อยละผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) เป็น 92.9830 ส่วนน้ำหนักรายการที่เหลือหายไปอีกร้อยละเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7.0170 อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้จริงน้อยกว่าร้อยละผลผลิตที่ได้ตามทฤษฎี โดยในขั้นตอนการกรองและล้างตะกอนนั้นต้องใช้น้ำร้อนในการล้างตะกอน โดยล้างทั้งหมด 10 ครั้ง เพื่อกำจัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้เองที่ทำให้มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไป

#### 4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา

แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน (Methanol dehydration) ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและกลไกปฏิกิริยาสูง และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME selectivity) สูง จึงมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่มีวิธีผสมแตกต่างกัน

แกมมา-อะลูมินาที่นำมาใช้เป็นแบบเกรดการค้า มีลักษณะเป็นเม็ดกลมขนาดเล็กสีขาว แสดงดังรูป 4.2ก ดังนั้นก่อนนำแกมมา-อะลูมินามาใช้ ต้องนำไปผ่านกระบวนการเผาที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อน เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆที่อาจติดมาออกให้หมด แล้วจากนั้นนำมาบดให้เป็นผงละเอียด แกมมา-อะลูมินาหลังจากผ่านการบดและเผา มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ดังแสดงในรูป 4.2ข ซึ่งจากงานวิจัยเรื่อง Standard Transition Aluminas Electron Microscopy Studies [P. Souza Santos และคณะ, 2000] ได้กล่าวไว้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่ำกว่า 750 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูป  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  หากนำไปเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 950 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของ  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  หากนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของ  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  และหากนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



(ก.)



(ข.)

รูปที่ 4.2 แกมมา-อะลูมินาแบบเกรดการค้า (ก.) และแกมมา-อะลูมินาหลังจากการบดและการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ข.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังการเผาแกมมา-อะลูมินา ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นำแกมมา-อะลูมินาที่ผ่านการเผาและบดแล้วมาผสมกับคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบชุ่ม (Co-precipitation impregnation) โดยให้มีอัตราส่วนโดยมวลของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ต่อ แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ 2:1

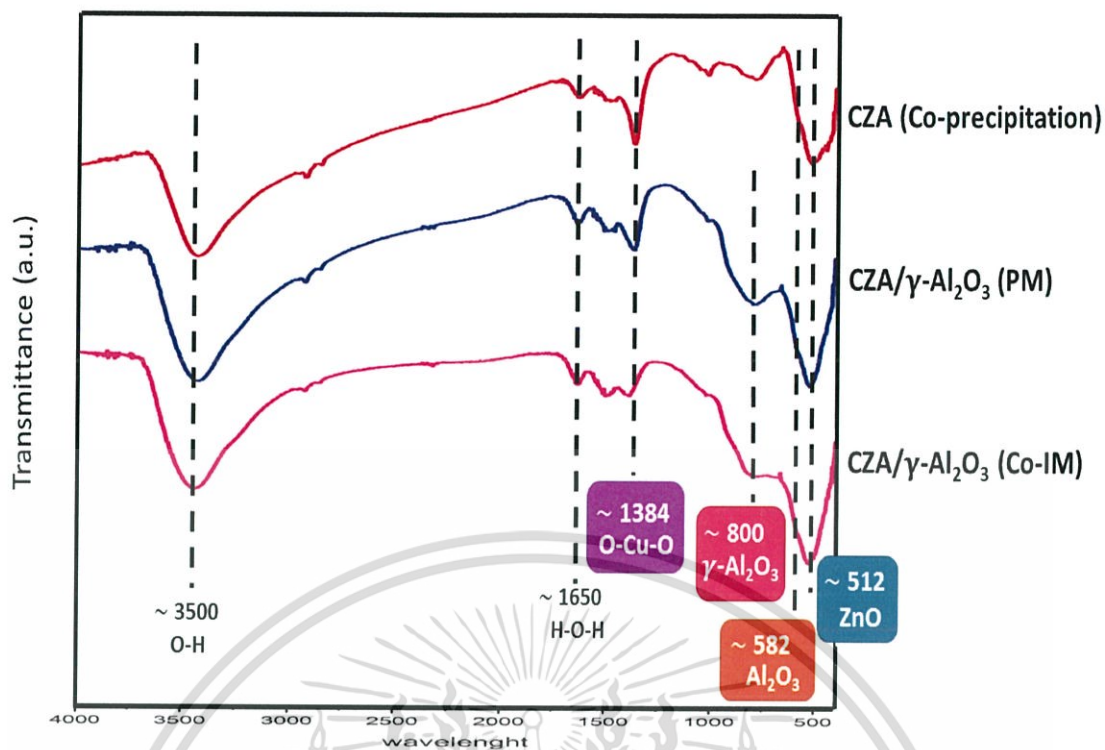
หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) และแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งสังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ ไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ โดยผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

## 4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

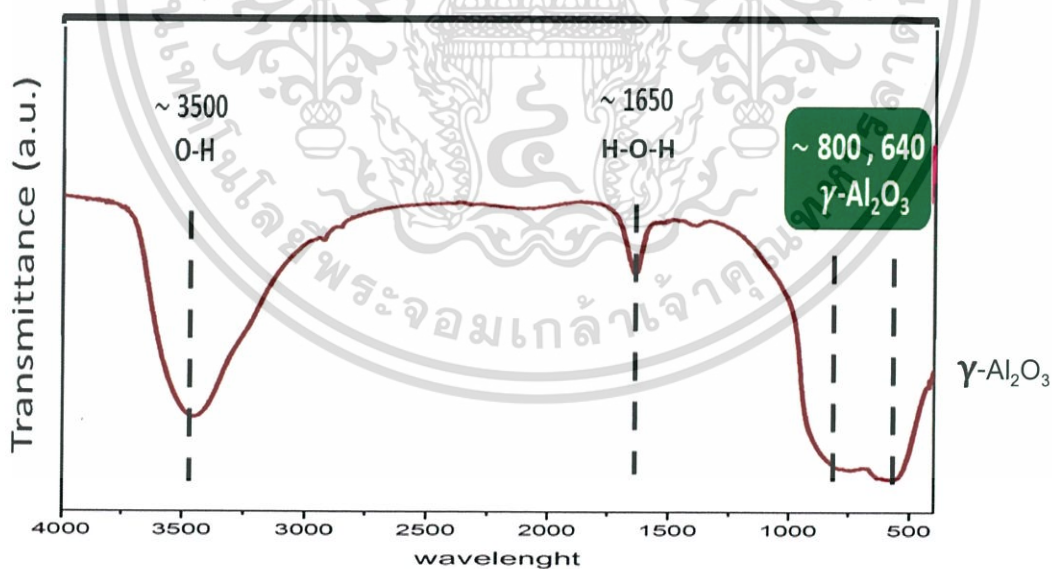
ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) และแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่สังเคราะห์ได้ จะนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วย 4 เทคนิค ได้แก่ ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของสารในระดับอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และตรวจสอบพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคบีอีที (BET)

### 4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด จะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลจากการวัดการสั่นของโมเลกุล ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) และคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ด้วยวิธีผสมแบบต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่า ที่ความยาวคลื่นประมาณ  $3,300\text{-}3,500\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงของ OH ,  $1,650\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงของ  $\text{H}_2\text{O}$  และที่ประมาณ  $1,384\text{ cm}^{-1}$ ,  $582\text{ cm}^{-1}$ ,  $512\text{ cm}^{-1}$  บ่งชี้ว่าเป็น  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}$  ส่วนที่ประมาณ  $800\text{ cm}^{-1}$  และ  $640\text{ cm}^{-1}$  บ่งชี้ว่าเป็น  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ด้วยวิธีผสมแบบต่างๆ ในช่วงเลขคลื่น 4,000-400  $\text{cm}^{-1}$

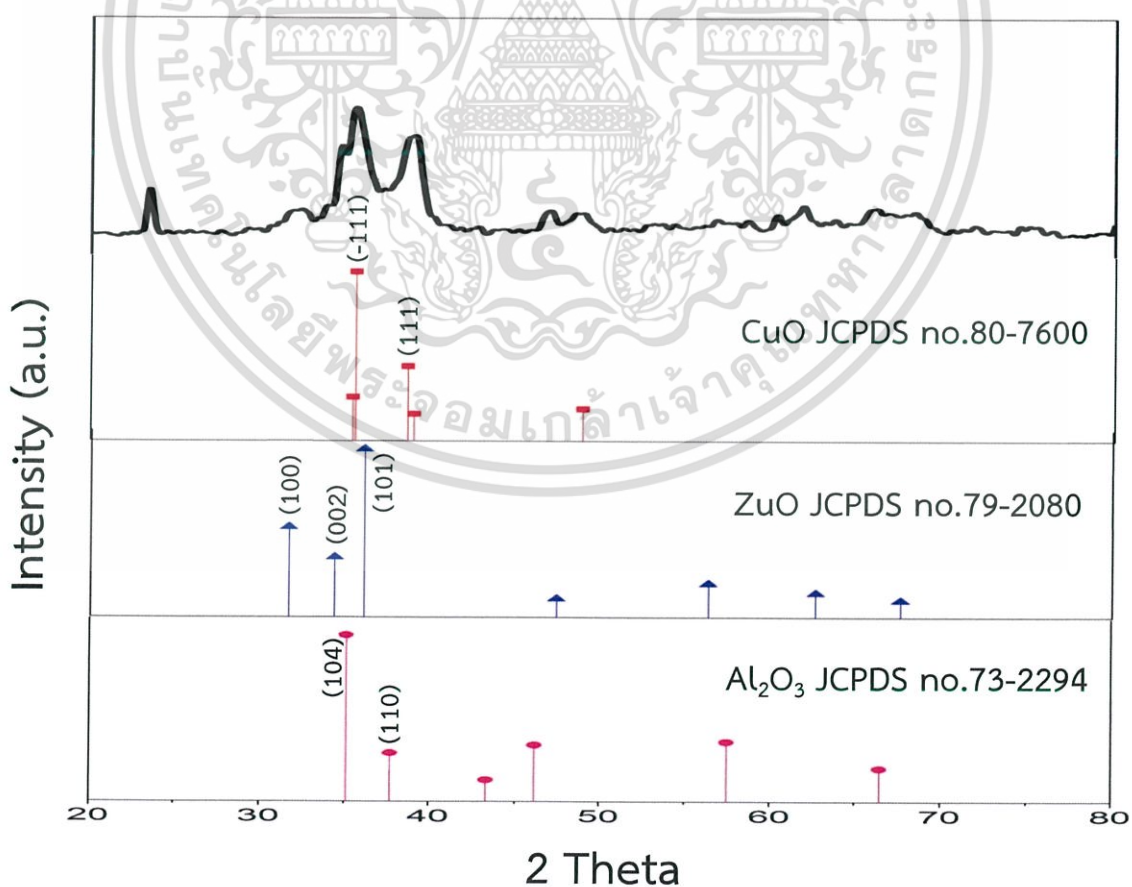


รูปที่ 4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ในช่วงเลขคลื่น 4,000-400  $\text{cm}^{-1}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

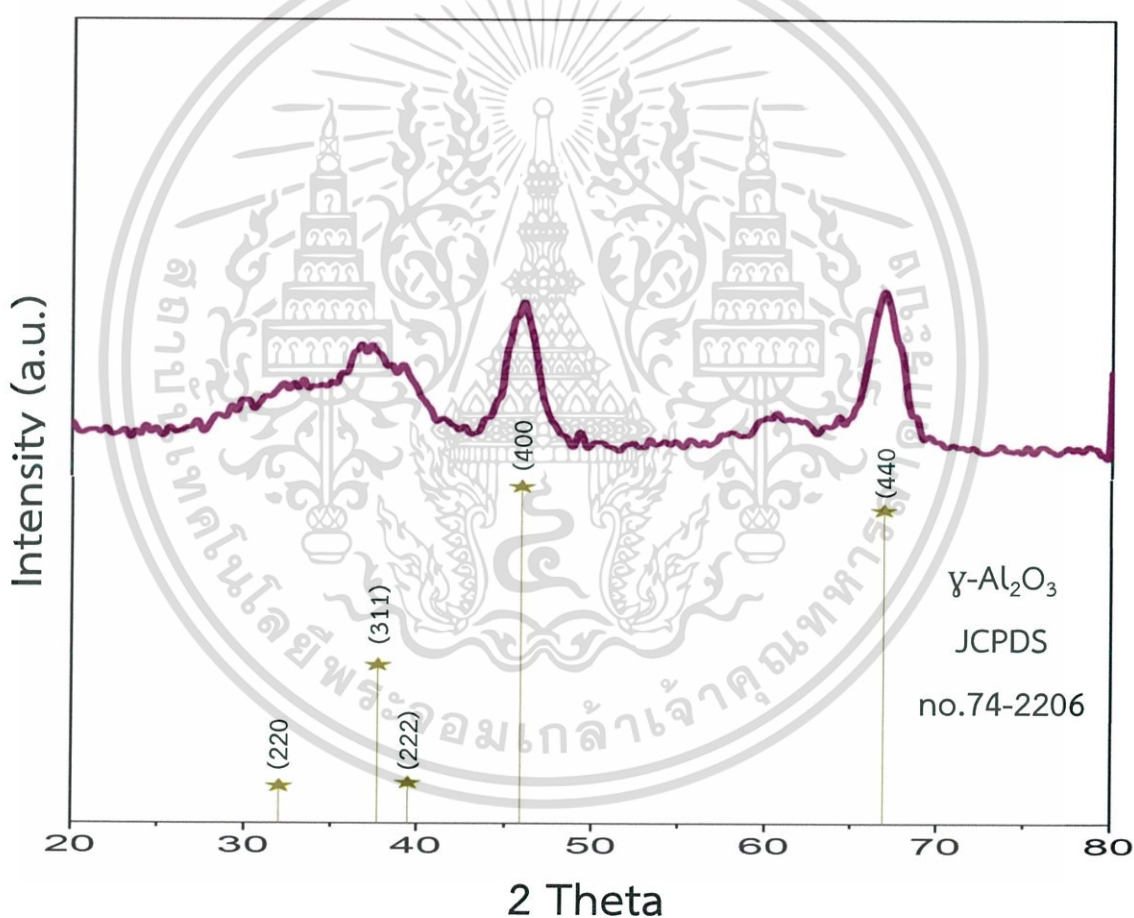
เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือความเป็นผลึกของสาร ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer นอกจากนี้ XRD ยังช่วยยืนยันโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.50° และ 38.60° แสดงถึงระนาบ (-111) และ (111) ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Tenorite (CuO, JCPDS no. 80-7600, a = 4.6797 Å, b = 3.4314 Å, c = 5.1362 Å) ส่วนพีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.60°, 34.30° และ 36.10° แสดงถึงระนาบ (100), (002) และ (101) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Zincite (ZnO, JCPDS no. 79-2080, a = 3.2648 Å, b = 0 Å, c = 5.2194 Å) และพีคของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.10° และ 37.70° ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS no. 73-2294, a = 4.7630 Å, b = 0 Å, c = 13.0000 Å) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติคล้ายกับคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ นอกจากนี้ที่ 2θ ประมาณ 23.00° จะเป็นพีคของ Cu,Zn-hydrotralcite



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

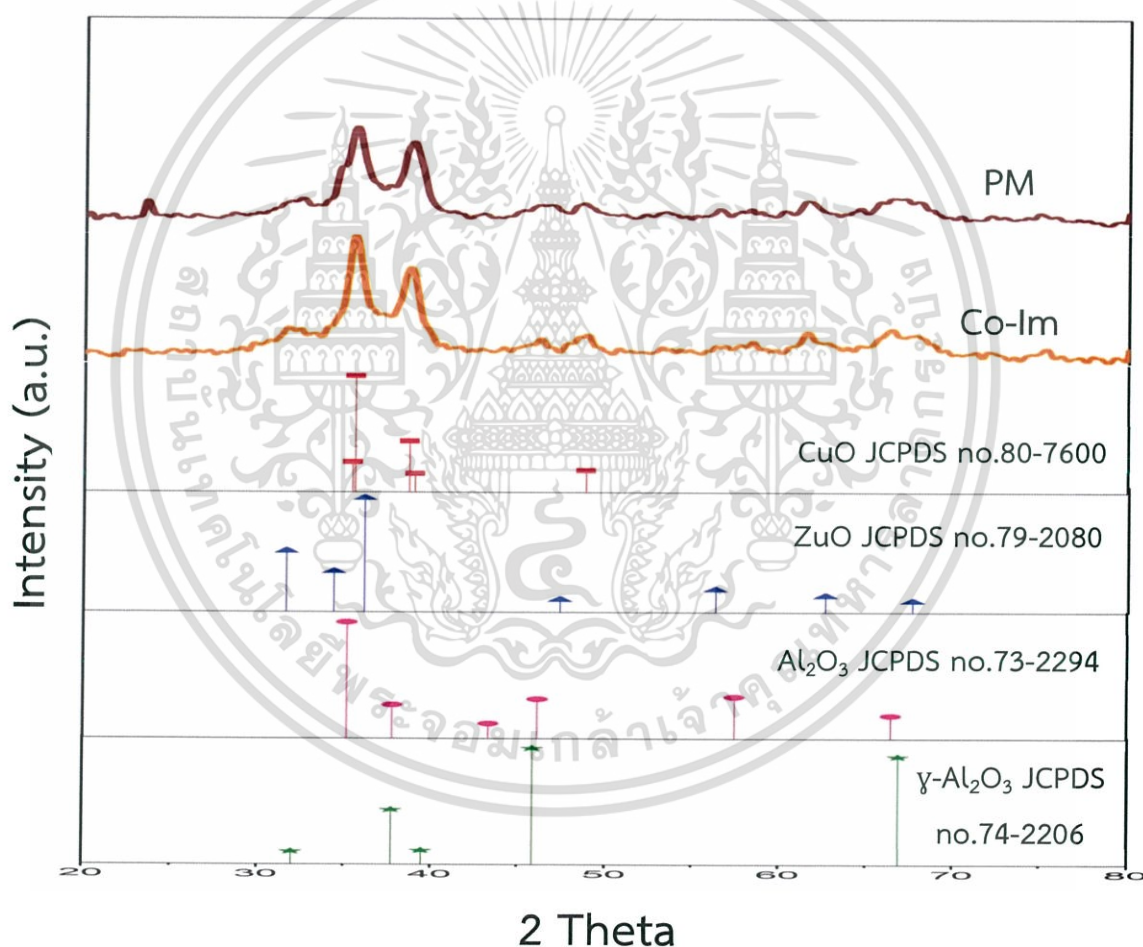
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.80-7600), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no. 79-2080) และอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS no.73-2294)

ผลวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าพีคของแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $37.70^\circ$ ,  $45.90^\circ$  และ  $66.90^\circ$  แสดงถึงระนาบ (311), (400) และ (440) ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ aluminum Oxide ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS no. 74-2206,  $a = 7.9060 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.9060 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.9060 \text{ \AA}$ ) จาก XRD pattern สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เกรดการค้ามีสมบัติคล้ายแกมมา-อะลูมินามาตรฐาน



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ Aluminum Oxide ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS no. 74-2206)

ต่อมาเป็นผลการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ถูกเตรียมโดยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี ได้แก่ วิธีการผสมทางกายภาพ (PM) และการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่ม (Co-IM) แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่ามีพีคหลักๆ ขึ้นด้วยกัน 2 ตำแหน่งเหมือนกัน ทั้ง 2 วิธีขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $35.00^\circ$  และ  $37.00^\circ$  ซึ่งตำแหน่งทั้ง 2 นี้ใกล้เคียงกับตำแหน่ง  $2\theta$  ของพีคหลักของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และ อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) นอกจากนี้ยังปรากฏพีคของแกมมา-อะลูมินาบริเวณตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $67.00^\circ$  ด้วย นอกจากนี้เรพบความแตกต่างของพีค โดยกราฟที่ได้จากวิธีการผสมทางกายภาพ (PM) จะเห็นพีคขึ้นที่  $2\theta$  ประมาณ  $23.00^\circ$  ซึ่งเป็นพีคของ Cu,Zn-hydroxalcite ส่วนกราฟที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่ม (Co-IM) จะไม่พบพีคที่  $2\theta$  ดังกล่าว



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดย 2 วิธี เทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO, JCPDS no.80-7600) , ซิงค์ออกไซด์ (ZnO, JCPDS no. 79-2080), อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS no.73-2294) และ Aluminum Oxide ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS no. 74-2206)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

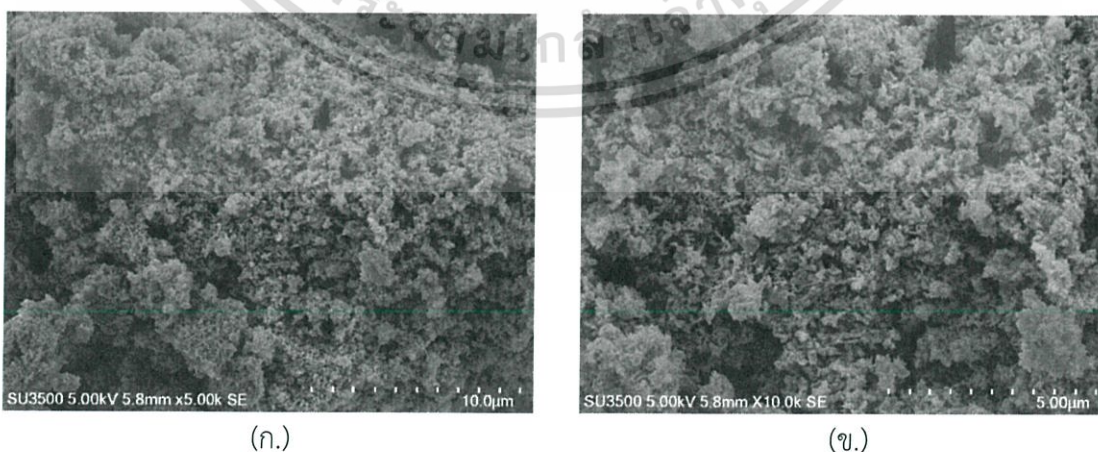
นอกจากนี้ พบว่าขนาดผลึกของ CuO และ การกระจายตัวของ CuO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมในแต่ละวิธีนั้นแตกต่างกัน ซึ่งพบว่าขนาดผลึก CuO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมโดยวิธีการผสมทางกายภาพนั้นมีขนาดเล็กที่สุดและมีเปอร์เซ็นต์การกระจายตัว CuO สูงที่สุดด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการเปรียบเทียบขนาดผลึกของ CuO และเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของ CuO ในตัวเร่งที่ถูกเตรียมโดยวิธีต่างๆ

| Catalyst   | CuO crystallite size (nm.) | CuO-dispersion (%) |
|--|----------------------------|--------------------|
| CZA<br>(Co-precipitation)                                | 26.5                       | 3.62               |
| CZA/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(PM)    | 11.8                       | 8.14               |
| CZA/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(Co-Im) | 13.2                       | 7.27               |

#### 4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM)

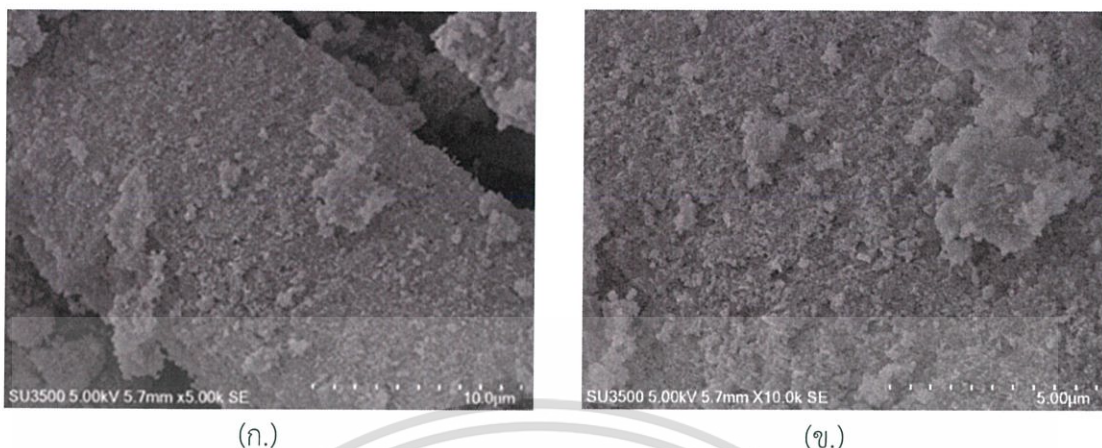
การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) นอกจากจะสามารถอธิบายลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว ยังสามารถบอกขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) พบว่ารูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ มีลักษณะคล้ายผลึกเล็กๆ ที่มีขนาดแตกต่างกัน รวมตัวกันเป็นก้อน และมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก.) และที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ข.)

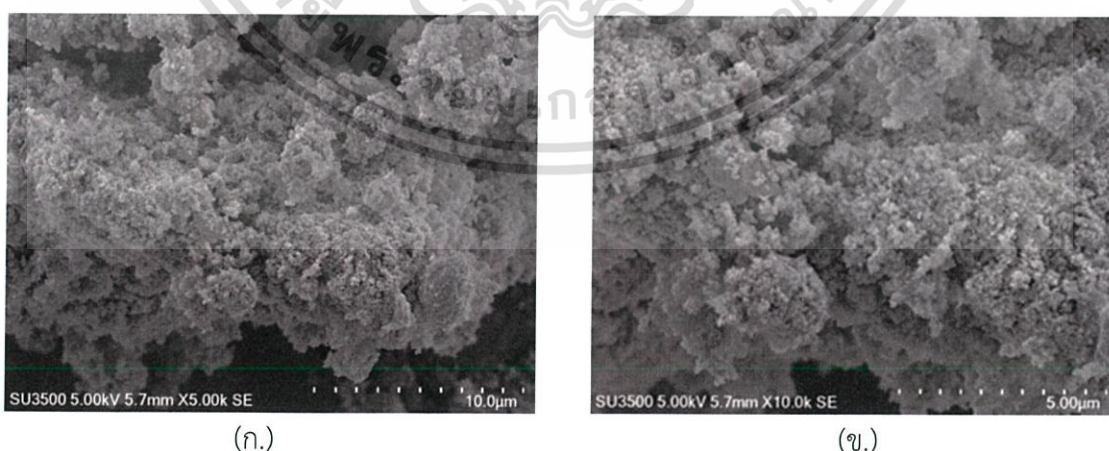
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกมมา-อะลูมินา ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า พบว่าโครงสร้างของแกมมา-อะลูมินามีรูปร่างเป็นแผ่นๆขนาดใหญ่ ดังรูปที่ 4.9



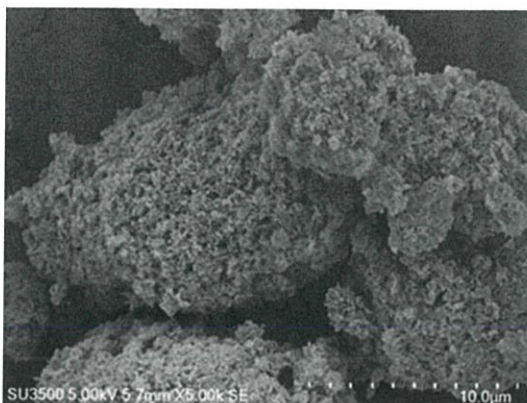
รูปที่ 4.9 รูปร่างสัณฐานวิทยาของแกมมา-อะลูมินา ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 10,000 เท่า (ข.)

หลังจากนำคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์มาผสมกับแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ในอัตราส่วน 2:1 ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) พบว่ารูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา มีลักษณะเป็นก้อนเล็กๆที่มีขนาดแตกต่างกัน รวมตัวกันเป็นก้อน มีความพรุนและมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 4.10 และเมื่อตรวจสอบด้วยวิธีการตกตะกอนแบบแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitate impregnation) จะพบว่ามีลักษณะคล้ายผลึกแผ่นเล็กๆที่มีขนาดแตกต่างกัน รวมตัวกันเป็นก้อน และมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ เมื่อเทียบกับรูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีการผสมทางกายภาพ จะเห็นว่ามีความเป็นรูพรุนที่ต่ำกว่า ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.10 รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ผสมด้วยวิธีผสมทางกายภาพ (Physical mixing) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 10,000 เท่า (ข.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก.)



(ข.)

รูปที่ 4.11 รูปร่างสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ผสมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitate impregnation) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก.) และกำลังขยาย 10,000 เท่า (ข.)

#### 4.2.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET โดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน หรือ  $N_2$  adsorption ซึ่งพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นปัจจัยสำคัญมาก ส่งผลต่อความว่องไวและความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด หากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก สารตั้งต้นก็จะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้มาก จากตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $CuO-ZnO-Al_2O_3$ ) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 98.98 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.26 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.16 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 190.80 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.52 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.16 นาโนเมตร ซึ่งดีกว่าวิธีการตกตะกอนแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitate impregnation) ที่มีพื้นที่ผิว 155.10 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.15 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ แกมมา-อะลูมินา และคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาด้วยวิธีผสมต่างๆ

| Catalysts  | Surface area<br>(m <sup>2</sup> /g.) | Pore volume<br>(cm <sup>3</sup> /g.) | Pore size<br>(nm.) |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(Co-precipitation)                                 | 98.98                                | 0.26                                 | 2.16               |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 355.00                               | 1.01                                 | 17.68              |
| CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(PM)    | 190.80                               | 0.52                                 | 2.16               |
| CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(Co-Im) | 155.10                               | 0.49                                 | 2.15               |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยแสงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทำโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) และการผสมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการผลิตเมทานอล (Methanol Formation) และตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) สารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรทโนนไฮเดรต ( $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เป็นตัวตกตะกอน (precipitation agent) จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะได้คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ มีค่าร้อยละของผลผลิต 92.9830 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาหาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยแสงอินฟราเรด (FT-IR) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) ที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ฟังก์ชันของ  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}$  ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (bi-functional catalyst) คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) จะพบหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นคือ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ต่อมาได้นำมาวิเคราะห์หาโครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Diffraction, XRD) เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกของ CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับ และผลจากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับจุลภาค (SEM) พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (bi-functional catalyst) คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่สังเคราะห์โดยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) มีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) นอกจากนี้ยังมีลักษณะเป็นผลึกเล็กๆ รวมตัวกันเป็นก้อนและมีการกระจายตัวไม่เป็นระเบียบ ต่อมาจึงวิเคราะห์การดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (bi-functional catalyst) คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่สังเคราะห์โดยวิธีการผสมทางกายภาพจะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มากกว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) จึงส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่ได้มีขนาดเล็กกว่าวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (bi-functional catalyst) ที่เตรียมโดยวิธีการผสมทางกายภาพ (Physical mixing) น่าจะให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (bi-functional catalyst) ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (Co-precipitation impregnation)

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ด้วยวิธีอื่นๆ เพิ่มเติม เพื่อนำมาเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้
2. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา ด้วยอัตราส่วนต่างๆ เพื่อนำมาเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้
3. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินา โดยใช้ตัวควบคุมที่ต่างกัน เพื่อนำมาเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. เชื้อเพลิงจากยางรถยนต์เก่า. [Online]. Available : [www.dpim.go.th/service/download?articleid=3501&F=6473](http://www.dpim.go.th/service/download?articleid=3501&F=6473). เข้าถึงเมื่อ 28 มกราคม 2560
- กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. 2554. ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether). [Online]. Available : [http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl\\_Ether.pdf](http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf). เข้าถึงเมื่อ 10 มกราคม 2560.
- นิศารัตน์ สหกิจ. 2556. “ผลของโปรโมเตอร์ Mg ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Bifunctional CuZnAl/Ferrierite สำหรับการสังเคราะห์ DME โดยตรง.” วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ภาคผนวก ก หลักการของ Gas Chromatography. [Online]. Available : [kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2553/2814/2/262380\\_app.pdf](http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2553/2814/2/262380_app.pdf). เข้าถึงเมื่อ 28 มกราคม 2560
- ศูนย์การเรียนรู้อุตสาหกรรมเหมืองแร่. ทองแดง. [Online]. Available : <http://lc.dpim.go.th/kb/1077>. เข้าถึงเมื่อ 27 มกราคม 2560
- สุจินต์ พรราวพันธุ์. อะลูมินากับการนำไปใช้งานทางเซรามิก. [Online]. Available : [http://www.dss.go.th/images/st-article/ct\\_2\\_2545\\_alumina.pdf](http://www.dss.go.th/images/st-article/ct_2_2545_alumina.pdf). เข้าถึงเมื่อ 27 มกราคม 2560
- สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. [Online]. Available : [http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss\\_j/2555\\_189\\_60\\_p22-24.pdf](http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2555_189_60_p22-24.pdf). เข้าถึงเมื่อ 27 มกราคม 2560
- สุรศักดิ์ ไวทยวงศ์สกุล. ทองแดง. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/DECEMBER/radio12-2.htm>. เข้าถึงเมื่อ 27 มกราคม 2560
- สุรศักดิ์ ไวทยวงศ์สกุล. อลูมินา วัสดุสารพัดประโยชน์. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/FEBRUARY/RADIO2-5.HTM>. เข้าถึงเมื่อ 26 มกราคม 2560

- สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. DME พลังงานทางเลือกชนิดใหม่ทดแทน LPG. [Online]. Available : [http://www.doeb.go.th/knowledge/data/10\\_58%20km\\_DME.pdf](http://www.doeb.go.th/knowledge/data/10_58%20km_DME.pdf). เข้าถึงเมื่อ 10 มกราคม 2560
- รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ (มจร.). การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี. [Online]. Available : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter%202%20Polymer%20Spectroscopy.pdf>. เข้าถึงเมื่อ 25 มกราคม 2560
- Aluminium oxide. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide). เข้าถึงเมื่อ 26 มกราคม 2560
- Copper (II) oxide. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide). เข้าถึงเมื่อ 26 มกราคม 2560
- F. Raouf, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour. "Effects of temperature and feed composition on catalyst dehydration of methanol to dimethyl ether over  $\gamma$ -alumina." *Fuel* 87 (2008) 2967-2971.
- J.Erena, I. Sierra, M. Olazar, Ana G. Gayubo, Andres T. Aguayo. "Deactivation of a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the synthesis of dimethyl ether." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 2238-2247.
- J.-L. Li a & T. Inui. "Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures." *Applied Catalysis A: General* 137 (1996) 105-117.
- Wilasinee Wisaijorn. "The copper on zirconiumdioxide catalyst and modified calcium oxide from oyster shell for carbondioxide hydrogenation." D.Eng., 97 P. 2016.
- Ki-Won Jun, Wen-jie Shen, K.S. Rama Rao, Kyu-Wan Lee "Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation" *Applied Catalyst A : General* 174 (1998)231-238.
- Zinc oxide. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide). เข้าถึงเมื่อ 26 มกราคม 2560
- Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. Rahimpour. "Dimethyl ether: A review Of Technologies and production challenges." *Chem. Eng. Process.* 82 (2014) 150-172.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### ตัวอย่างการคำนวณ

#### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) อัตราส่วน 6:3:1

จากปฏิกิริยา



|        |  |        |       |
|--------|--|--------|-------|
| ข้อมูล | มวลโมเลกุลออกไซด์ (CuO)  | 79.55  | g/mol |
|        | มวลโมเลกุลซิงค์ออกไซด์ (ZnO)   | 81.39  | g/mol |
|        | มวลโมเลกุลอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                       | 101.96 | g/mol |
|        | มวลโมเลกุลคอปเปอร์ไนเตรท (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O)     | 241.60 | g/mol |
|        | มวลโมเลกุลซิงค์ไนเตรท (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)        | 297.48 | g/mol |
|        | มวลโมเลกุลอะลูมิเนียมไนเตรท (2Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O) | 374.98 | g/mol |
|        | มวลโมเลกุลโซเดียมคาร์บอเนต (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )                        | 105.99 | g/mol |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

|         |   |            |  |
|---------|---|------------|--|
| เตรียม  | $\text{CuO}$  | จาก        | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   |
|         | 79.55 g/mol   | จาก        | 241.60 g/mol   |
| ต้องการ | 6 g   | จะต้องชั่ง | $\frac{6 \text{ g} \times 241.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{79.55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 18.22 \text{ g}$ |
| ดังนั้น | ต้องชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | มาจำนวน    | 18.22 g  |

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

|         |   |            |   |
|---------|---|------------|---|
| เตรียม  | $\text{ZnO}$  | จาก        | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  |
|         | 81.39 g/mol   | จาก        | 297.48 g/mol  |
| ต้องการ | 3 g   | จะต้องชั่ง | $\frac{3 \text{ g} \times 297.48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{81.39 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10.96 \text{ g}$ |
| ดังนั้น | ต้องชั่ง $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | มาจำนวน    | 10.96 g   |

การคำนวณน้ำหนักของ  $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ที่ต้องชั่ง

|         |  |            |  |
|---------|--|------------|--|
| เตรียม  | $\text{Al}_2\text{O}_3$  | จาก        | $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  |
|         | 102 g/mol  | จาก        | 2 X 375 g/mol  |
| ต้องการ | 1 g/mol  | จะต้องชั่ง | $\frac{1 \text{ g} \times (2 \times 374.98 \frac{\text{g}}{\text{mol}})}{101.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 7.36 \text{ g}$ |
| ดังนั้น | ต้องชั่ง $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | มาจำนวน    | 7.36 g   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หาปริมาณของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$\text{mol CuO} = \frac{18.22 \text{ g}}{79.55 \text{ g}} = 0.23 \text{ mol}$$

$$\text{mol ZnO} = \frac{10.96 \text{ g}}{81.39 \text{ g}} = 0.13 \text{ mol}$$

$$\text{mol Al}_2\text{O}_3 = \frac{7.36 \text{ g}}{101.96 \text{ g}} = 0.07 \text{ mol}$$

$$\text{mol รวม} = 0.23 + 0.13 + 0.07 = 0.43 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะต้องชั่ง } \text{Na}_2\text{CO}_3 &= 0.43 \text{ mol} \times 105.99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 45.58 \text{ g} \end{aligned}$$

จากการสังเคราะห์ได้น้ำหนักของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 9.2983 กรัม (น้ำหนักทางทฤษฎีเท่ากับ 10.0000 กรัม)

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิต} &= \frac{\text{น้ำหนักสารที่เตรียมได้จากการทดลอง}}{\text{น้ำหนักสารที่คำนวณจากทฤษฎี}} \times 100 \% \\ &= \frac{9.2983}{10.0000} \times 100 \% \\ &= 92.9830 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

## 2. การหาขนาดผลึก (Crystallite size)

ใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ในการคำนวณ

$$d = \frac{180}{\pi} \times \frac{K\lambda}{\sqrt{\text{FWHM}^2 - S^2} \times \cos\theta}$$

|       |               |   |
|-------|---------------|---|
| เมื่อ | $180/\pi$ คือ | การแปลงค่า FWHM จากองศาเป็นเรเดียน  |
|       | $\lambda$ คือ | ความยาวคลื่นของรังสีที่หักเห สำหรับ Cu $k\alpha$ $\lambda = 1.541$ อังสตรอม |
|       | $\theta$ คือ  | ตำแหน่งมุมหักเหของพีค (กราฟ XRD จะให้ค่ามุมเป็น $2\theta$ )                 |
|       | K คือ         | shape factor มีค่าทั่วไปประมาณ 0.9  |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FWHM (Full Width at Half Maximum) คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค  
S คือ ความกว้างของพีคที่เกิดจากเครื่องมือ ค่าดีฟอลต์คือ 0

หาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

แทนค่าต่างๆลงในสมการ จะได้

$$d = \frac{180}{\pi} \times \frac{0.90 \times 1.541}{0.315 \times \cos\left(\frac{35.345}{2}\right)} = 265 \text{ Ang}$$

แปลงหน่วยจาก Angstrom ไปเป็น Nanometer

$$265 \times 10^{-1} \text{ nm} = 26.5 \text{ nm}$$

หาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธีการผสมทางกายภาพ

แทนค่าต่างๆลงในสมการ จะได้

$$d = \frac{180}{\pi} \times \frac{0.90 \times 1.541}{0.708 \times \cos\left(\frac{35.435}{2}\right)} = 118 \text{ Ang}$$

แปลงหน่วยจาก Angstrom ไปเป็น Nanometer

$$118 \times 10^{-1} \text{ nm} = 11.8 \text{ nm}$$

หาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม  
แบบเอ็บซุ่ม

แทนค่าต่างๆลงในสมการ จะได้

$$d = \frac{180}{\pi} \times \frac{0.90 \times 1.541}{0.630 \times \cos\left(\frac{35.5}{2}\right)} = 132 \text{ Ang}$$

แปลงหน่วยจาก Angstrom ไปเป็น Nanometer

$$132 \times 10^{-1} \text{ nm} = 13.2 \text{ nm}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. การหาการกระจายตัวของ CuO

จากสมการ

$$D = \frac{96}{d}$$

เมื่อ  $d$  คือ ขนาดผลึก (Crystallite size)

หาการกระจายตัวของ CuO ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

แทนค่าในสมการ

$$D = \frac{96}{26.5} = 3.62$$

หาการกระจายตัวของ CuO ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธีการผสมทางกายภาพ

แทนค่าในสมการ

$$D = \frac{96}{11.8} = 8.14$$

หาการกระจายตัวของ CuO ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

แทนค่าในสมการ

$$D = \frac{96}{13.2} = 7.27$$

## ภาคผนวก ข

### ข้อมูลผลการทดลอง

#### 1.การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย BET

1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight : 0.1095 g.                      Analysis gas : NITROGEN  
 Adsbate (DRP) : Nitrogen                      Bath Temp. : 77.35  
 Outgas Temp. : 300 °C                      Outgas Time : 44.7 hrs.  
 Analysis Time : 434.8 min

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวนคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์

| P/Po       | Volume 1<br>[cc/g] STP | 1/(W((Po/P)-1)) |
|------------|------------------------|-----------------|
| 5.1753e-02 | 12.7509                | 3.425E+00       |
| 8.3737e-02 | 13.7396                | 5.322E+00       |
| 1.0971e-01 | 14.4351                | 6.831E+00       |
| 1.3497e-01 | 15.1075                | 8.264E+00       |
| 1.5963e-01 | 15.7946                | 9.623E+00       |
| 1.8458e-01 | 16.4171                | 1.103E+01       |
| 2.0989e-01 | 16.9973                | 1.250E+01       |
| 2.3260e-01 | 17.9008                | 1.355E+01       |
| 2.5854e-01 | 18.6531                | 1.496E+01       |
| 2.8339e-01 | 19.2440                | 1.644E+01       |
| 3.1060e-01 | 19.7046                | 1.829E+01       |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

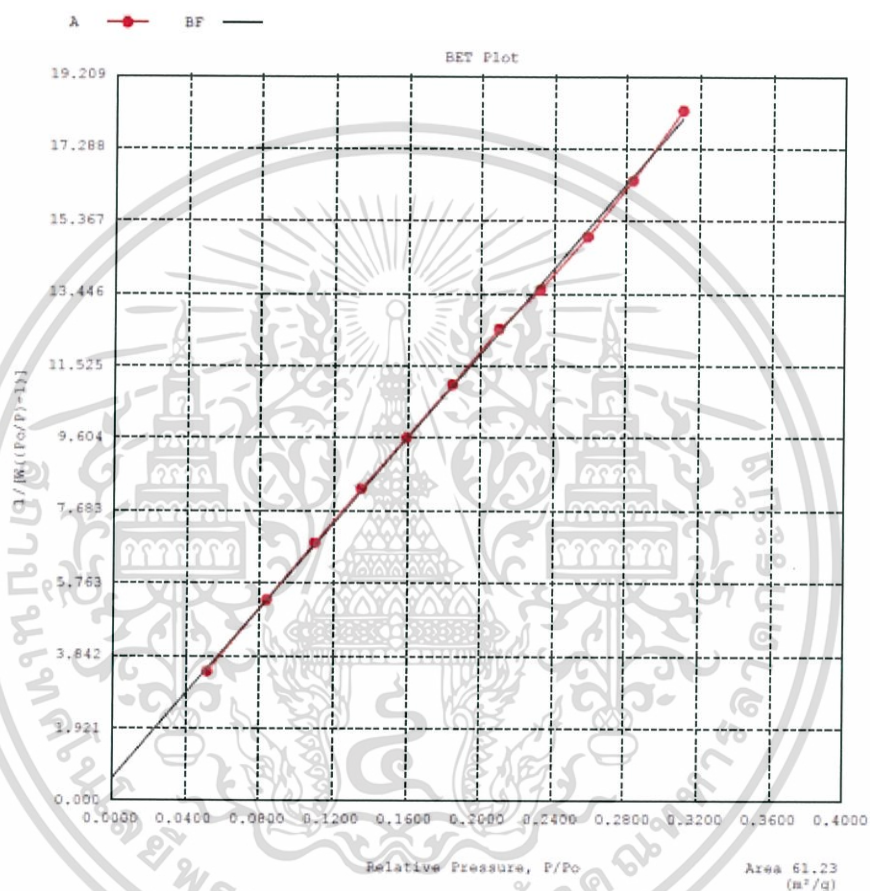
$$\text{Area} = 6.123\text{E}+01 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Slope} = 5.628\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 5.998\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999681$$

$$C = 9.483\text{E}+01$$



รูปที่ ข.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์

#### SURFACE AREA DATA

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET .                 | 6.123E+01 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area            | 9.898E+01 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area   | 6.123E+01 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter

less than 2399.1 Å at P/Po = 0.99200 2.199E-01 cc/g

t-Method Micro Pore Volume 0.000E+00 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter 1.437E+02 Å

1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sample weight : 0.0851 g. Analysis gas : NITROGEN

Adsorbate (DRP) : Nitrogen Bath Temp. : 77.35

Outgas Temp. : 300 °C Outgas Time : 18.4 hrs.

Analysis Time : 628.1 min

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแกมมา-อะลูมินา

| P/Po       | Volume<br>[cc/g] STP | 1/(W((Po/P)-1)) |
|------------|----------------------|-----------------|
| 5.8432e-02 | 45.6375              | 1.088E+00       |
| 7.9574e-02 | 48.3841              | 1.430E+00       |
| 1.0438e-01 | 51.1315              | 1.824E+00       |
| 1.2977e-01 | 53.7020              | 2.222E+00       |
| 1.5492e-01 | 56.1525              | 2.612E+00       |
| 1.8030e-01 | 58.4555              | 3.011E+00       |
| 2.0519e-01 | 60.7919              | 3.398E+00       |
| 2.2897e-01 | 63.3505              | 3.751E+00       |
| 2.5377e-01 | 65.9188              | 4.128E+00       |
| 2.7888e-01 | 68.2518              | 4.534E+00       |
| 3.0498e-01 | 70.4173              | 4.986E+00       |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

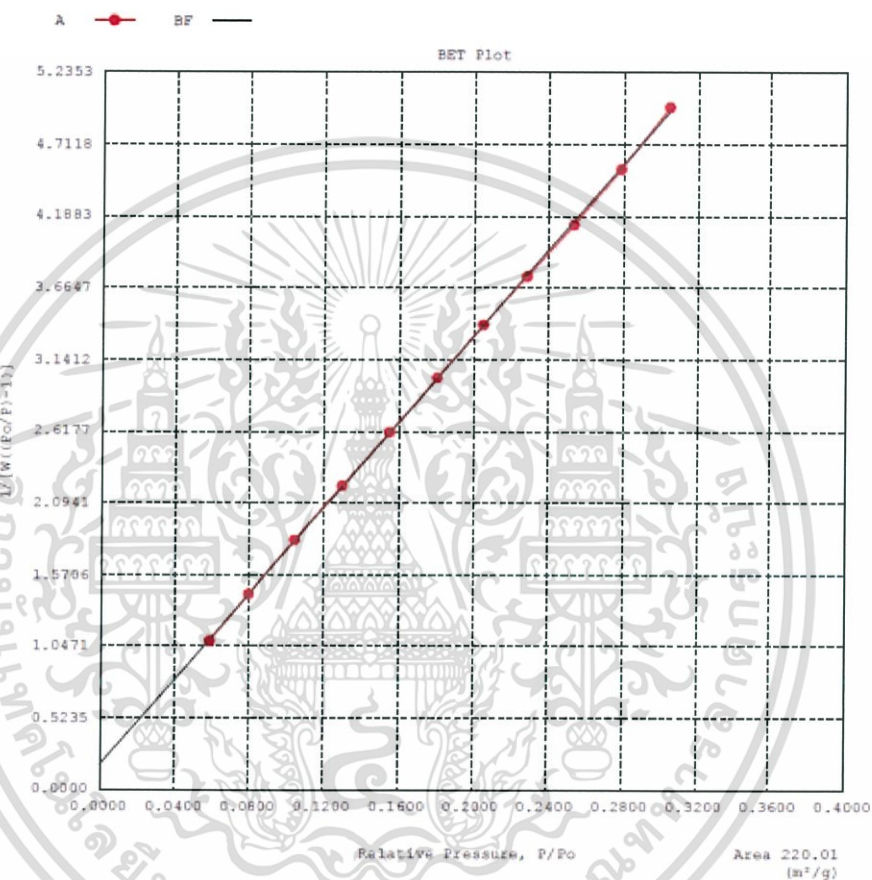
$$\text{Area} = 2.200\text{E}+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Slope} = 1.565\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 1.833\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999930$$

$$C = 8.634\text{E}+01$$



รูปที่ ข.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวแกมมา-อะลูมินา

#### SURFACE AREA DATA

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET .                 | 2.200E+02 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area            | 3.550E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area   | 2.200E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter

less than 2393.4 Å at P/Po = 0.99198 1.002E+00 cc/g

t-Method Micro Pore Volume 0.000E+00 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter 1.822E+02 Å

1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน  
แกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดยวิธีผสมทางกายภาพ (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Physical  
mixing))

Sample weight : 0.0673 g. Analysis gas : NITROGEN  
 Adsorbate (DRP) : Nitrogen Bath Temp. : 77.35  
 Outgas Temp. : 300 °C Outgas Time : 32.7 hrs.  
 Analysis Time : 525.4 min

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน  
แกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดยวิธีผสมทางกายภาพ

| P/Po       | Volume<br>[cc/g] STP | 1/(W((Po/P)-1)) |
|------------|----------------------|-----------------|
| 5.9739e-02 | 24.7070              | 2.058E+00       |
| 8.3724e-02 | 26.2918              | 2.781E+00       |
| 1.0885e-01 | 27.7294              | 3.524E+00       |
| 1.3393e-01 | 29.0620              | 4.257E+00       |
| 1.5917e-01 | 30.2688              | 5.004E+00       |
| 1.8337e-01 | 31.5961              | 5.686E+00       |
| 2.0949e-01 | 32.6848              | 6.487E+00       |
| 2.3194e-01 | 34.3588              | 7.032E+00       |
| 2.5830e-01 | 35.6796              | 7.809E+00       |
| 2.8341e-01 | 36.7284              | 8.616E+00       |
| 3.0978e-01 | 37.5929              | 9.552E+00       |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

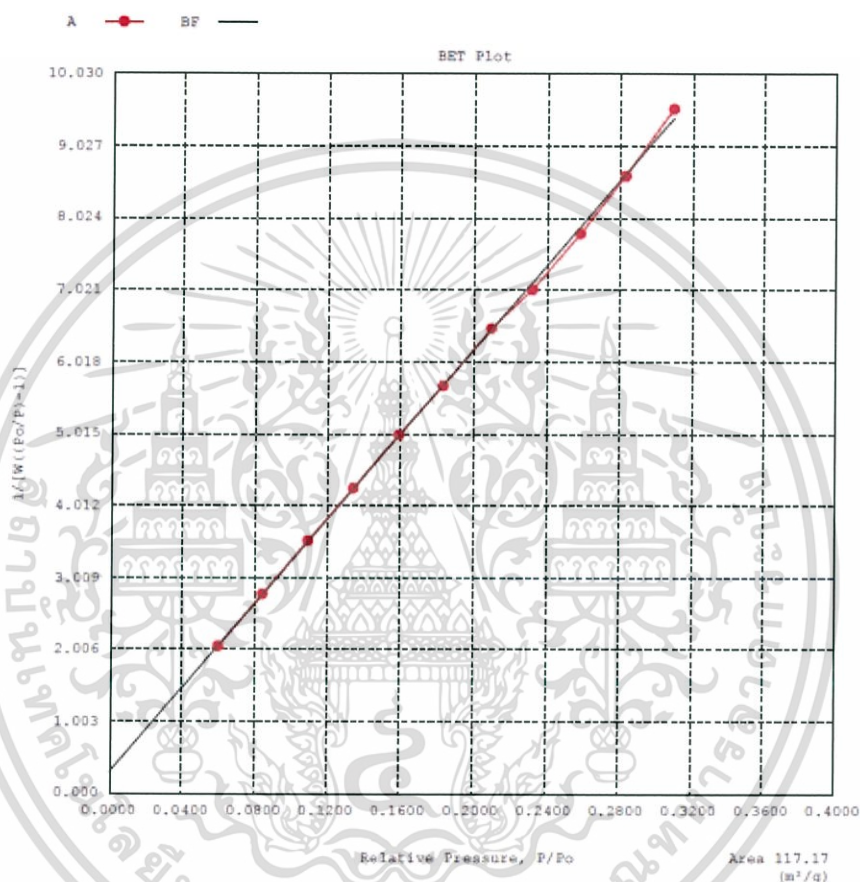
$$\text{Area} = 1.172\text{E}+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Slope} = 2.942\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 3.026\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999678$$

$$C = 9.823\text{E}+01$$



รูปที่ ข.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ ถูกเตรียมโดยวิธีผสมทางกายภาพ

#### SURFACE AREA DATA

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET .                 | 1.172E+02m <sup>2</sup> /g  |
| Langmuir Surface Area            | 1.908E+02m <sup>2</sup> /g  |
| t-Method External Surface Area   | 1.172E+02m <sup>2</sup> /g  |
| t-Method Micro Pore Surface Area | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter

less than 3881.7 Å at P/Po = 0.99508 5.096E-01 cc/g

t-Method Micro Pore Volume 0.000E+00 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter 1.740E+02 Å

1.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน  
แกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co-  
precipitation Impregnation))

Sample weight : 0.0879 g. Analysis gas : NITROGEN  
Adsorbate (DRP) : Nitrogen Bath Temp. : 77.35  
Outgas Temp. : 300 °C Outgas Time : 17.4 hrs.  
Analysis Time : 549.0 min

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บน  
แกมมา-อะลูมินาที่ถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

| P/Po       | Volume [cc/g] STP | 1/(W((Po/P)-1)) |
|------------|-------------------|-----------------|
| 5.8610e-02 | 23.2984           | 2.138E+00       |
| 8.3012e-02 | 24.7556           | 2.926E+00       |
| 1.0831e-01 | 26.1661           | 3.714E+00       |
| 1.3333e-01 | 27.4521           | 4.484E+00       |
| 1.5834e-01 | 28.7951           | 5.228E+00       |
| 1.8305e-01 | 30.1041           | 5.955E+00       |
| 2.0845e-01 | 31.2845           | 6.735E+00       |
| 2.3230e-01 | 32.7191           | 7.400E+00       |
| 2.5700e-01 | 34.1468           | 8.105E+00       |
| 2.8240e-01 | 35.3007           | 8.920E+00       |
| 3.0929e-01 | 36.2119           | 9.894E+00       |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

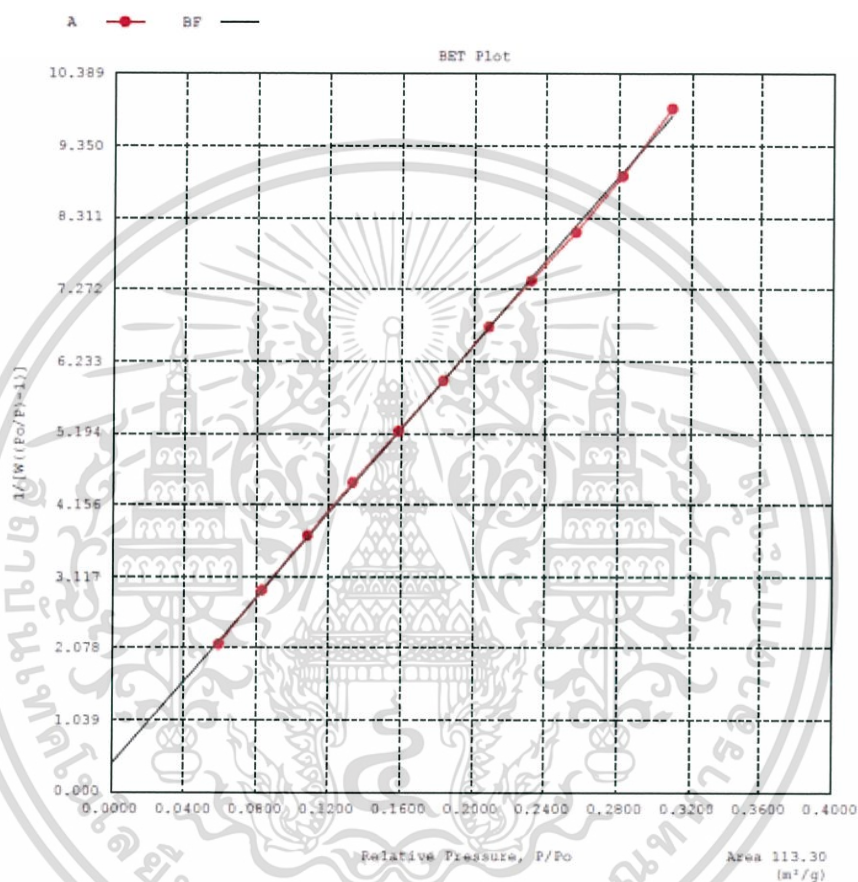
$$\text{Area} = 1.133\text{E}+02 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Slope} = 3.034\text{E}+01$$

$$\text{Y - Intercept} = 3.996\text{E}-01$$

$$\text{Correlation Coefficient} = 0.999763$$

$$C = 7.692\text{E}+01$$



รูปที่ ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์บนแกมมา-อะลูมินาที่ ถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมแบบเอ็บซุ่ม

#### SURFACE AREA DATA

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Multipoint BET .                 | 1.133E+02 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area            | 1.551E+03 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area   | 1.133E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area | 0.000E+00 m <sup>2</sup> /g |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter

less than 2370.7 Å at P/Po = 0.99190 4.778E-01 cc/g

t-Method Micro Pore Volume 0.000E+00 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter 1.687E+02 Å

## 2. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD

ตาราง ข.5 XRD pattern มาตรฐานของ CuO

Pattern : 80-76

Radiation = 1.540600

Quality : Calculated

Copper Oxide (CuO)

Lattice : Monoclinic

Mol.weight = 79.55

S.G. : C2/c (15)

Volume [CD] = 81.40

a = 4.67970 b = 3.43140 c = 5.13620

Dx = 6,491

a/b = 1.36379 c/b = 1.49682

I/Cor = 4,98

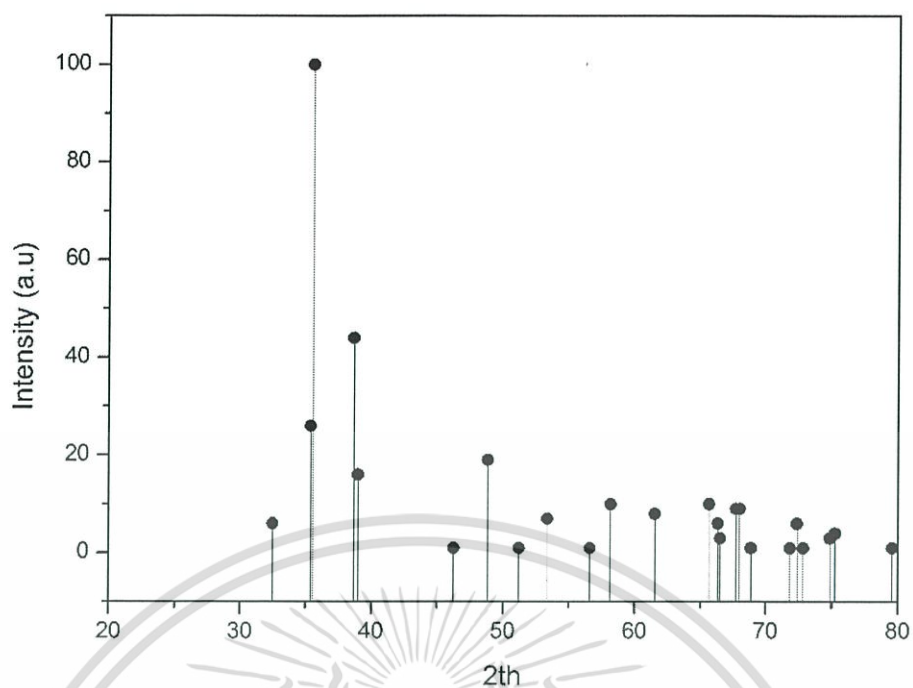
Beta = 99.26 Z = 4

| 2th    | l   | h  | K | l |
|--------|-----|----|---|---|
| 32.480 | 6   | 1  | 1 | 0 |
| 35.385 | 26  | 0  | 0 | 2 |
| 35.539 | 100 | -1 | 1 | 1 |
| 38.640 | 44  | 1  | 1 | 1 |
| 38.970 | 16  | 2  | 0 | 0 |
| 46.252 | 1   | -1 | 1 | 2 |
| 48.851 | 19  | -2 | 0 | 2 |
| 51.228 | 1   | 1  | 1 | 2 |
| 53.355 | 7   | 0  | 2 | 0 |
| 56.587 | 1   | 0  | 2 | 1 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| 2th     | l  | h  | k | l |
|---------|----|----|---|---|
| 58.164  | 10 | 2  | 0 | 2 |
| 61.517  | 8  | -1 | 1 | 3 |
| 65.662  | 10 | 0  | 2 | 2 |
| 66.340  | 6  | -3 | 1 | 1 |
| 66.513  | 3  | 3  | 1 | 0 |
| 67.728  | 9  | 1  | 1 | 3 |
| 68.017  | 9  | 2  | 2 | 0 |
| 68.852  | <1 | -2 | 2 | 1 |
| 71.838  | <1 | -3 | 1 | 2 |
| 72.337  | 6  | 3  | 1 | 1 |
| 72.812  | <1 | 2  | 2 | 1 |
| 74.864  | 3  | 0  | 0 | 4 |
| 75.234  | 4  | -2 | 2 | 2 |
| 79.559  | <1 | 0  | 2 | 3 |
| 80.264  | 1  | -1 | 1 | 4 |
| *80.264 | 1  | -2 | 0 | 4 |
| 82.545  | 4  | -3 | 1 | 3 |
| 82.857  | 3  | 2  | 2 | 2 |
| 83.343  | <1 | 3  | 1 | 2 |
| 83.690  | 2  | 4  | 0 | 0 |
| 86.806  | 1  | -2 | 2 | 3 |
| *86.806 | 1  | -4 | 0 | 2 |
| 87.740  | <1 | 1  | 1 | 4 |
| 89.575  | 1  | -1 | 3 | 1 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.5 กราฟ XRD pattern มาตรฐานของ CuO

ตาราง ข.6 XRD pattern มาตรฐานของ ZnO

Pattern : 79-208 Radiation = 1.540 Quality : Calculated

Zinc Oxide (ZnO)

Lattice : Hexagonal Mol.weight = 81.38

S.G. : P63mc (186) Volume [CD] = 48.18

a = 3.26480 c = 5.21939 Dx = 5.610

Z = 2 I/Cor = 5.06

| 2th    | I   | H | K | l |
|--------|-----|---|---|---|
| 31.619 | 58  | 1 | 0 | 0 |
| 34.335 | 42  | 0 | 0 | 2 |
| 36.100 | 100 | 1 | 0 | 1 |
| 47.367 | 20  | 1 | 0 | 2 |
| 56.313 | 28  | 1 | 1 | 0 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| 2th    | l  | H | K | l |
|--------|----|---|---|---|
| 62.645 | 23 | 1 | 0 | 3 |
| 66.033 | 4  | 2 | 0 | 0 |
| 67.641 | 19 | 1 | 1 | 2 |
| 68.737 | 9  | 2 | 0 | 1 |
| 72.362 | 1  | 0 | 0 | 4 |
| 76.588 | 3  | 2 | 0 | 2 |
| 81.109 | 1  | 1 | 0 | 4 |
| 89.189 | 5  | 2 | 0 | 3 |



รูปที่ ข.6 กราฟ XRD pattern มาตรฐานของ ZnO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.7 XRD pattern มาตรฐานของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Pattern : 73-2294

Radiation = 1.540600

Quality : Calculated

Aluminum Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Lattice : Rhombohedral

Mol.weight = 101.96

S.G. : R-3c (167)

Volume [CD] = 255.41

a = 4.76300 c = 13.0000

Dx = 3.977

Z = 6

I/Cor = 2.18

| 2th    | l   | h | k | l  |
|--------|-----|---|---|----|
| 25.556 | <1  | 0 | 1 | 2  |
| 35.125 | 100 | 1 | 0 | 4  |
| 37.744 | 29  | 1 | 1 | 0  |
| 41.651 | <1  | 0 | 0 | 6  |
| 43.318 | 13  | 1 | 1 | 3  |
| 46.138 | 34  | 2 | 0 | 2  |
| 52.508 | 1   | 0 | 2 | 4  |
| 57.455 | 36  | 1 | 1 | 6  |
| 59.685 | 2   | 2 | 1 | 1  |
| 61.074 | <1  | 1 | 2 | 2  |
| 61.259 | 1   | 0 | 1 | 8  |
| 66.458 | 20  | 2 | 1 | 4  |
| 68.144 | 9   | 3 | 0 | 0  |
| 70.354 | 1   | 1 | 2 | 5  |
| 74.24  | 7   | 2 | 0 | 8  |
| 76.818 | 4   | 1 | 0 | 10 |
| 77.175 | 1   | 1 | 1 | 9  |
| 80.346 | 1   | 2 | 1 | 7  |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| 2th    | l  | h | k | l  |
|--------|----|---|---|----|
| 80.617 | 10 | 2 | 2 | 0  |
| 83.138 | 5  | 0 | 3 | 6  |
| 84.27  | <1 | 2 | 2 | 3  |
| 85.051 | 2  | 1 | 3 | 1  |
| 86.425 | 1  | 1 | 2 | 8  |
| 88.922 | 9  | 0 | 2 | 10 |



รูปที่ ข.7 กราฟ XRD pattern มาตรฐานของ  $Al_2O_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.8 XRD pattern มาตรฐานของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pattern : 74-2206

Radiation = 1.540600

Quality : Calculated

$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{5.3333}$

Aluminum Oxide

Lattice : Face-Centered cubic

Mol.weight = 543.88

S.G. : Fd3m (227)

Volume [CD] = 494.16

a = 7.90600

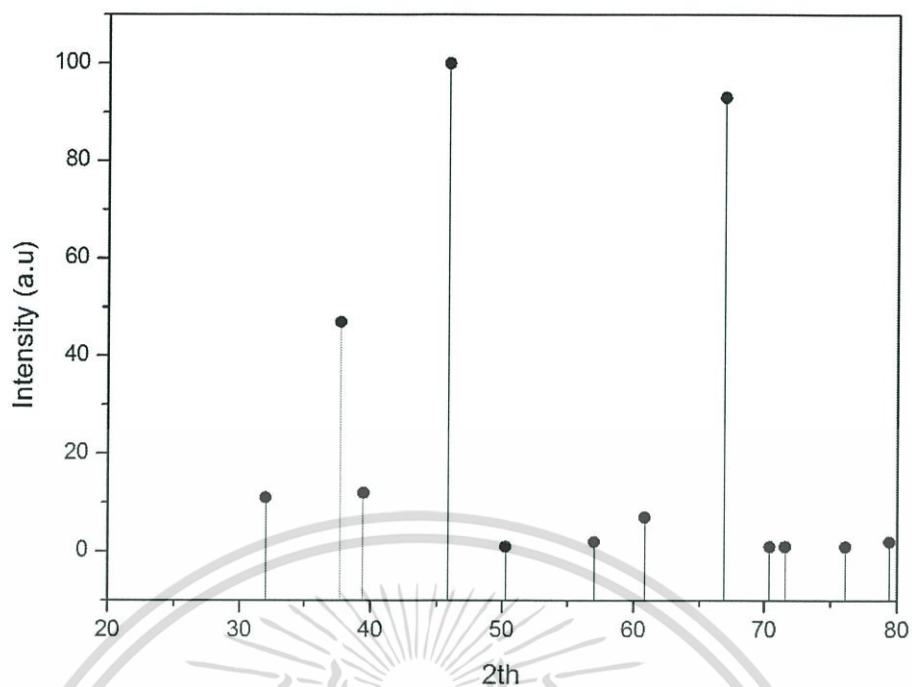
Dx = 1.828

Z = 1

I/Cor = 0.32

| 2th    | l   | h | k | l |
|--------|-----|---|---|---|
| 19.431 | 9   | 1 | 1 | 1 |
| 31.993 | 11  | 2 | 2 | 0 |
| 37.707 | 47  | 3 | 1 | 1 |
| 39.451 | 12  | 2 | 2 | 2 |
| 45.875 | 100 | 4 | 0 | 0 |
| 50.263 | <1  | 3 | 3 | 1 |
| 57.021 | 2   | 4 | 2 | 2 |
| 60.832 | 7   | 3 | 3 | 3 |
| 66.893 | 93  | 4 | 4 | 0 |
| 70.398 | <1  | 5 | 3 | 1 |
| 71.548 | <1  | 4 | 4 | 2 |
| 76.081 | 1   | 6 | 2 | 0 |
| 79.421 | 2   | 5 | 3 | 3 |
| 80.526 | <1  | 6 | 2 | 2 |
| 84.913 | 5   | 4 | 4 | 4 |
| 88.183 | <1  | 5 | 5 | 1 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.8 กราฟ XRD pattern มาตรฐานของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้