

### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

##### 3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

###### 3.1.1 สารเคมี

|                                                                                  |                   |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) | Lobachemie        |
| 2. ซิงก์ (II) ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )    | Lobachemie        |
| 3. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5                                                           | Tosoh corporation |
| 4. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )                                            | Fisher            |

###### 3.1.2 แก๊ส

|                                                                                |         |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 5 % balance Nitrogen) สำหรับการรีดิวซ์               | Praxair |
| 2. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.9)                                                | Praxair |
| 3. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.9%)                                              | Praxair |
| 4. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 2% balance Nitrogen) สำหรับการรีดิวซ์                 | Praxair |
| 5. แก๊สฮีเลียม (Helium)                                                        | Praxair |
| 6. อากาศศูนย์ (air zero)                                                       | Praxair |
| 7. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas, $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO} = 48/4/48$ ) | TIG     |

##### 3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

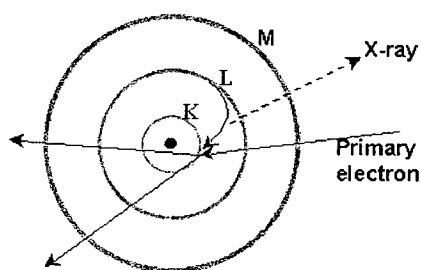
1. เครื่องอัลตราโซนิกความถี่ 1.7 เมกะเฮิร์ตซ์
2. เตาเผาปฏิกรณ์
3. แก้วควอทซ์ยาว 70 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร
4. สายยางซิลิโคน
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
6. เตาเผา
7. ตู้ควบคุมอุณหภูมิ
8. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
9. เครื่องอัดความดัน
10. เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
11. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ
12. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง

13. ปีกเกอร์ ขนาด 600 มิลลิลิตร
14. ปีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
15. ปีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร
16. ขวดน้ำกลั่น
17. ซ้อนตักสาร
18. แท่งแก้ว
19. อะลูมิเนียมฟอยล์
20. ถังมือ
21. โถดูดความชื้น
22. โกร่งบดสาร

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ [20]

#### 3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

หลักการทำงานของเครื่องเกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงาน แล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้น เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมา ซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวก และอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองจะต้องสมดุลกันในแต่ละธาตุ การเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เป็นที่เข้าใจกันมาเป็นเวลานานแล้วว่าจะจะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (Electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุด แต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแกร่งที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ และระดับชั้นพลังงานชั้นต่างๆ ของอิเล็กตรอนจะเรียงจากวงในออกไปนอกได้ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ และเนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนตั้งต้น (Primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่า จึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L



รูปที่ 3.1 หลักการเกิดรังสีเอกซ์

การชนของอิเล็กตรอนตั้งต้น จะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอม จึงเกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้น คือ ไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียร โดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่ โดยกระโดดลงไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไป แล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กันดังรูป 3.1 และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่ง อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไป ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวดังนั้น เราสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้ว่า มีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง และมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด

### 3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนบนรังสีเอกซ์ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า  $\text{CuK}\alpha$  ที่มุม  $2\theta$  ในช่วง 5 ถึง 80 การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ 3.1

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

|       |                       |                                                                        |
|-------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| เมื่อ | K                     | is a unit cell geometry dependent constant ( $k = 0.9$ )               |
|       | $\lambda$             | is wavelength of the x-ray ( $\text{Cu, K}\alpha = 0.15405$ nanometer) |
|       | $\beta_{\frac{1}{2}}$ | is the full-width-half-max of the peak (Radians)                       |
|       | $\theta_B$            | is the Bragg angle (Bragg's angle)                                     |

### 3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นกล้องที่ใช้ส่องดูวัตถุขนาดเล็กมากๆ โดยมีกำลังขยายมากกว่าเดิมถึงสองแสนเท่า ใช้ในการตรวจสอบขนาดและรูปร่างของวัตถุ หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำ

อิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกวาดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

### 3.3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

BET เป็นวิธีศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยใช้เทคนิคการดูดซับของไนโตรเจน ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Micromeritics ASAP 2020 surface area porosity analyzer ในการทดสอบ โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ก่อนการทดสอบจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งการคำนวณพื้นที่ผิวสัมผัส BET คำนวณได้จากสมการของ Langmuir

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \text{ หรือ } \frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e \quad (3.2)$$

เมื่อ  $x/m$  คือ ปริมาณสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ

$a, b$  คือ ค่าคงที่จากการทดลอง

$C_e$  คือ ค่าความเข้มข้นสมดุลของสารปนเปื้อนในสารละลายหลังจากการดูดซับ

เมื่อหาความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ  $\frac{C_e}{x/m}$  กับ  $C_e$  ค่าความชันจะเท่ากับ  $\frac{1}{a}$  โดยที่  $\frac{1}{ab}$  คือ จุดตัดบนแกน Y

### 3.3.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)

การศึกษาความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 100 มิลลิกรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้แก๊ส 5%  $H_2$  ใน  $N_2$  20 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สขาออกถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 (GC-TCD) ซึ่งร้อยละการเกิดรีดักชันคำนวณได้จากสมการ 3.3 ดังนี้

$$\text{ร้อยละการเกิดรีดักชัน} = 100 \times \frac{\text{โพลีเมอร์แก๊สไฮโดรเจนจากการวัด}}{\text{โพลีเมอร์แก๊สไฮโดรเจนจากการคำนวณ}} \quad (3.3)$$

### 3.3.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารเนื้อเดียวในสถานะแก๊สออกจากกัน โดยอาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายและถูกดูดซับต่างกัน จึงทำให้สารแต่ละชนิดแยกออกจากกันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 โดยทำการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Flame ionized detector (FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด polar pack Q, PQ/PQ

### 3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่มีสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสของสารละลายผสมของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและสารละลายซิงก์ไนเตรต

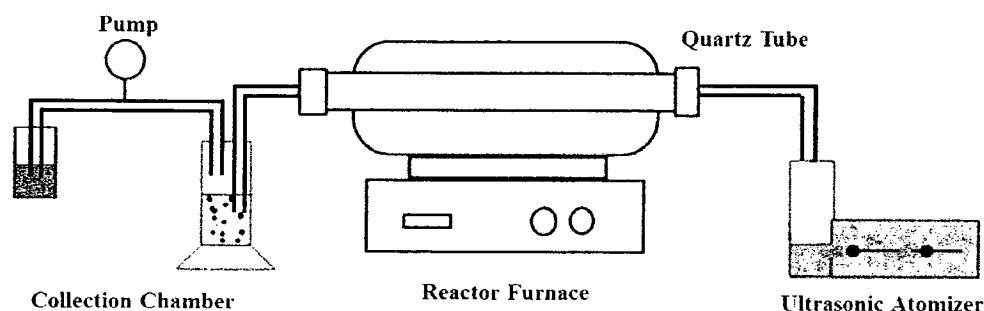
#### 3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

- เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรตละลายในบีกเกอร์ ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
- เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 600 มิลลิลิตร
- นำสารละลายทั้งสองบีกเกอร์มาตกตะกอนพร้อมกันหยดใส่ลงบีกเกอร์ ที่บรรจุด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 7
- พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 – 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- นำซีโอไลต์ HZSM-5 ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่

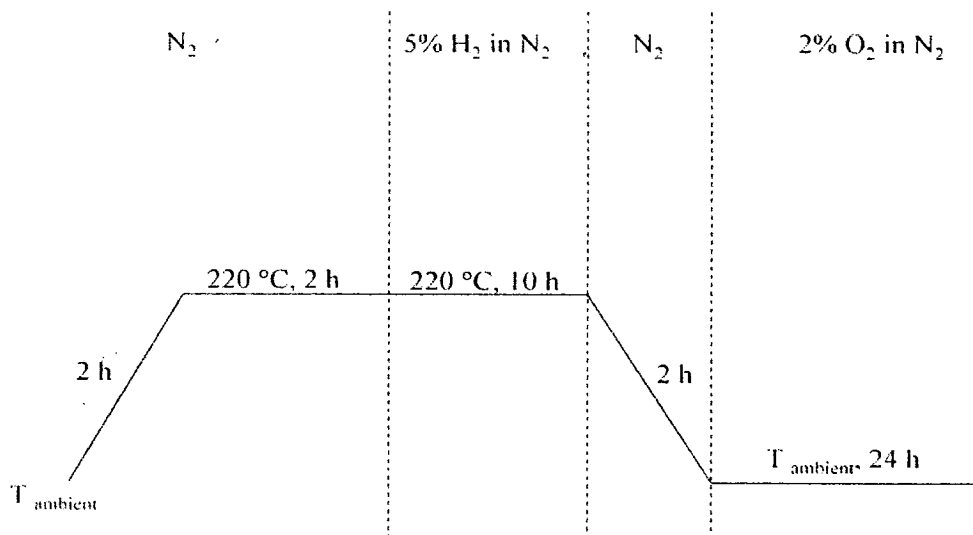
- นำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ HZSM-5 มาบดผสมร่วมกันอย่างละเอียดให้มีปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1
- บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวซ์ตามสภาวะดังรูปที่ 3.3

### 3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis technique)

- เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรตละลายในปิกเกอร์ ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- นำสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรตที่เตรียมไว้ในเครื่องอัลตราโซนิกที่มีความถี่ 1.7 เมกะเฮิร์ตซ์
- เปิดเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อทำการฟั่นละอองของสารออกมา (ลักษณะคล้ายกับไอน้ำ) เข้าสู่เตาเผาปฏิกรณ์ที่มีแก๊วควอทซ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสดังรูป 3.2
- จัดเก็บตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศอีกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- นำซีโอไลต์ HZSM-5 ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
- นำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ HZSM-5 มาบดผสมร่วมกันอย่างละเอียดให้มีปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1
- บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการรีดิวซ์ตามสภาวะดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 32 แผนผังเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส

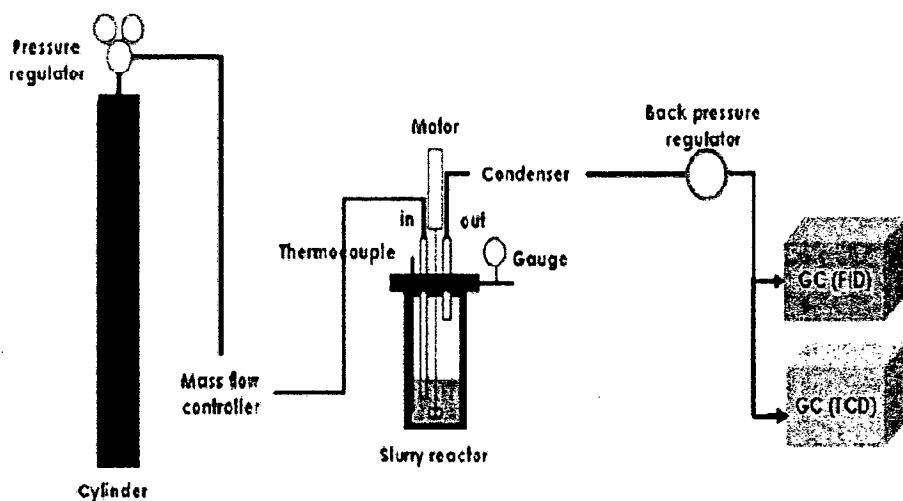


รูปที่ 3.3 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry ที่มีใบพัดปั่นกววนตลอดเวลาต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สสารตั้งต้น ซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์/คาร์บอนไดออกไซด์/ไฮโดรเจน/อาร์กอนต่อเข้ากับเครื่องวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโครมาโตกราฟดังแสดง ในรูปที่ 3.4

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมปริมาณ 1 กรัมผสมตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร เติมลงในเครื่องปฏิกรณ์
- ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สตั้งต้นหลังจากนั้นปรับอัตราการไหลเป็น 40 มิลลิลิตรต่อนาที และทำการเพิ่มความดันให้เท่ากับ 40 บาร์
- เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ 170 องศาเซลเซียส และดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบเวลาที่ต้องการจึงลดอุณหภูมิ และความดันลง
- ในขณะนั้นแก๊สสารตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

### 3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์คือการสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

1. อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปย์ไฟโรไลซิส 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส
2. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ 1:1, 1:2 และ 2:1