



รายงานการวิจัย

การผลิตไดเอทิลอีเทอร์เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลจากเอทานอลด้วย
ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบ
ของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ
(Production of diethyl ether for diesel engine from ethanol
by catalytic dehydration using SUZ-4 zeolite composed of
rice husk ash based silicon dioxide)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย
จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลการวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การผลิตไดเอทิลอีเทอร์เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลจากเอทานอลด้วย
ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบ
ของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ

(Production of diethyl ether for diesel engine from ethanol
by catalytic dehydration using SUZ-4 zeolite composed of
rice husk ash based silicon dioxide)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร. สุพรรณิ จันทร์ภิมณ

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

อาจารย์ ดร. เอกรงค์ สุขจิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรรถพล มณีแดง

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

ผลการวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

เมษายน 2564

บทคัดย่อ

การผลิตไดเอทิลอีเทอร์เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลจากเอทานอลด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ (PRODUCTION OF DIETHYL ETHER FOR DIESEL ENGINE FROM ETHANOL BY CATALYTIC DEHYDRATION USING SUZ-4 ZEOLITE COMPOSED OF RICE HUSK ASH BASED SILICON DIOXIDE)

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 โดยมีซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบเป็นองค์ประกอบ เพื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลัก เริ่มจากส่วนแรกศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยกระบวนการโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์แบบออสซิลูมิทรีเตรียมได้จากเถ้าแกลบเป็นหนึ่งในองค์ประกอบของสารตั้งต้น ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (R:S) เท่ากับ 0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S และ 100R:0S ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1-7 วัน และอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในช่วง 120-150°C ในส่วนที่สองเป็นการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ ส่วนที่สามทำการศึกษาคูณสมบัติสมบัติทางเชื้อเพลิงของอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และน้ำมันดีเซล ซึ่งทำการศึกษาทั้งหมด 5 อัตราส่วนคือ 0DEE:100Diesel 5DEE:95Diesel 10DEE:90Diesel 15DEE:85Diesel และ 20DEE:80Diesel ในส่วนที่สี่ศึกษาการทดสอบน้ำมันผสมกับเครื่องยนต์ดีเซลจริงสมรรถนะของเครื่องยนต์ ประสิทธิภาพการเผาไหม้ และการปลดปล่อยจากการเผาไหม้ ในส่วนสุดท้ายทำการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น หากำราคาต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมได้ ผลการศึกษาเป็นดังนี้ ในส่วนแรกพบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 สามารถสังเคราะห์ได้จากทุกอัตราส่วนโดยโมล ณ สภาวะอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150°C เป็นระยะเวลา 4 วัน โดยรวมแล้วซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นหลักและมีเคมีพื้นผิวเป็นกรดอ่อน รูปร่างคล้ายเข็ม โดยอัตราส่วน 50R:50S มีความเป็นผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 และมีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงสุด ที่อัตราส่วนโดยโมลนี้เมื่อนำมาศึกษาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล พบการเริ่มเกิดของซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ 150°C หรือเมื่อใช้ระยะเวลา 4 วัน ณ อุณหภูมิ 130°C ในส่วนที่สองทำการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ จากการทดสอบปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลมีค่าเท่ากับ 27.7 และค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 12.62 ที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ต่ออัตราการป้อนเอทานอลเท่ากับ 2.9347 g_{cat}/min/mol_{Ethanol} ที่อุณหภูมิ 250°C

ในส่วนการทดสอบสมบัติของเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และน้ำมันดีเซลพบว่าการเพิ่มปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันส่งผลให้ค่าความหนืด ความถ่วงจำเพาะ ของเชื้อเพลิงลดลงแต่อยู่ในช่วงเกณฑ์มาตรฐาน และเมื่อนำไปทดสอบการปลดปล่อยของเสียจากเครื่องยนต์การผสมไดเอทิลอีเทอร์มีแนวโน้มทำให้ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เผาไหม้และคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล แต่ส่งผลทำให้ค่าออกไซด์ของไนโตรเจนลดลง โดยจากการทดสอบพบว่าสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการใช้ไดเอทิลอีเทอร์ที่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลควรมีค่าอยู่ระหว่าง 5-10% โดยปริมาตร โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ และจากการประเมินความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลพบว่าราคาต่อหน่วยไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 46.1 บาทต่อกิโลกรัม และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยการผลิตเท่ากับ 13,248.23 kJ/kg



ABSTRACT

PRODUCTION OF DIETHYL ETHER FOR DIESEL ENGINE FROM ETHANOL BY CATALYTIC DEHYDRATION USING SUZ-4 ZEOLITE COMPOSED OF RICE HUSK ASH BASED SILICON DIOXIDE

This work studied the catalytic dehydration of ethanol to produce diethyl ether using a SUZ-4 zeolite catalyst composed of rice husk ash-based silicon dioxide. The study involves five main parts. Firstly, the synthesis of SUZ-4 zeolite a hydrothermal technique was carried out. The prepared amorphous rice husk ash-based silicon dioxide was used as one source of material. The effect of the molar ratio of rice husk ash (R) to silica solution (S) of 0R: 100S 25R: 75S 50R: 50S 75R: 25S and 100R: 0S, the time under hydrothermal conditions within the range of 1-7 days, and the hydrothermal temperature of 120-150°C were investigated. The catalytic dehydration reaction of ethanol to produce diethyl ether using prepared zeolites was tested in the second part. The third part was the study of the fuel properties of the volumetric ratio between diethyl ether and diesel in the ratio of 0DEE:100Diesel 5DEE:95Diesel 10DEE:90Diesel 15DEE:85Diesel and 20DEE:80Diesel. In the fourth part was the study of diesel engines test with blende fuel in terms of engine performance, combustion efficiency and release from combustion. In the last part, a preliminary economic analysis is performed. From the experimental results, it was found that the SUZ-4 zeolite was formed from all molar ratios of rice husk ash to silica solution under the conditions of hydrothermal processing at 150°C for 4 days. All synthesized SUZ-4 zeolites have structure in micropore, weak acidic surface chemistry, and needle like crystal structure. The condition of the molar ratio of 50R:50S gave the SUZ-4 zeolite with the highest of SUZ-4 crystallinity and micropore volume. The molar ratio of 50R:50S was tested for the effect of hydrothermal time and temperature. It was observed that the SUZ-4 zeolite initially formed either at the condition of hydrothermal time of 2 days at a temperature 150°C or hydrothermal time 4 days at a temperature 130°C. In the second part of the reaction test, it was found that the percentage of ethanol conversion was 27.7 and the yield percentage of ethyl ether was 12.62 at the ratio between the amount of the synthetic SUZ-4 catalyst to the feed rate of ethanol is $2.9347 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{min} / \text{mol}_{\text{Ethanol}}$. Regarding to the tests of fuel properties, It was also found that increasing the diethyl ether content in the oil resulted in the viscosity and specific gravity of fuel decreased within the

standard range. The emission test was observed that the diethyl ether blended fuel tended to increase unburned hydrocarbons and carbon monoxide compared to diesel. However, the reduction of the nitrogen oxide was found when using these blended fuels. From the test, it was found that the optimal proportion for using diethyl ether mixed with diesel oil for use with diesel engines should be between 5-10% by volume without having to modify the engine. The economic feasibility estimation of the diethyl ether production from ethanol is approximately 46.1 baht per kg and the energy index equals 13,248.23 kJ / kg.



กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2559 คณะผู้ศึกษาวิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้การสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัย สถานที่ในการทำวิจัย และเครื่องมือ-อุปกรณ์ในการตรวจวิเคราะห์ สุดท้ายนี้ผู้เขียนขอขอบคุณ นายอิทธิพล ศิริสุนทรพานิช นางสาวภารดี สุขธรณ์ นายวณัฏ์ สำเภาทอง นายสมเกียรติ หมายถมกลาง นายศรัณย์ ดอกไม้กุล นางสาวเพ็ญฟ้า บุญสิทธิ์ นายกษิตศ ถินกระโทก นายรังสิมันต์ แจ็กคอย นางสาววารุณี เทพา ชันท์ นางสาวอัยรดา จันทรสุพันธ์ นายทงศักดิ์ สุขเกษม ผู้ช่วยในการวิจัย ที่ทำให้การศึกษาวิจัยในครั้งนี้ สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุพรรณิ จันทรภิรมณ์
(หัวหน้าโครงการวิจัย)
เมษายน 2564

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	
2.1 ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ.....	4
2.2 ซีโอไลต์.....	5
2.3 ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	13
2.4 การวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์.....	15
2.5 เอทานอล.....	17
2.6 ไดเอทิลอีเทอร์.....	19
2.7 การผลิตไดเอทิลอีเทอร์.....	20
2.8 เครื่องยนต์ดีเซล.....	23
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	33
3.2 วิธีการทดลอง.....	34
3.3 การทดสอบสมรรถนะเครื่องยนต์ดีเซล.....	46
3.4 การวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล.....	48
บทที่ 4 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล	
4.1 การเตรียมเถ้าแกลบ.....	53
4.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	55

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3 การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ	73
4.4 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์	78
4.5 การทดสอบสมรรถนะของเครื่องยนต์และมลพิษไอเสียไดเอทิลอีเทอร์	81
4.6 วิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล	87
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลงานวิจัย	91
5.2 ข้อเสนอแนะ	92
รายการอ้างอิง	93
ภาคผนวก ก	99
ประวัติผู้วิจัย	102

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบ.....	4
ตารางที่ 2.2 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	10
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของไดเอทิลอีเทอร์.....	20
ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ	25
ตารางที่ 3.1 สภาพที่ใช้ในการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	37
ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนโดยปริมาตร (v/v%) ของน้ำมันดีเซลและไดเอทิลอีเทอร์ที่จะนำมาตรวจสอบ คุณสมบัติ ทางเชื้อเพลิง.....	41
ตารางที่ 3.3 ข้อมูลจำเพาะของเครื่องยนต์.....	47
ตารางที่ 3.4 จำนวนอุปกรณ์ที่พิจารณาราคา.....	50
ตารางที่ 3.5 ราคาเงินลงทุนทั้งหมด.....	51
ตารางที่ 3.6 ต้นทุนการผลิต.....	52
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแถ้าแกลบที่เตรียมได้.....	54
ตารางที่ 4.2 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแถ้าแกลบและ ซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน.....	60
ตารางที่ 4.3 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	66
ตารางที่ 4.4 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	71
ตารางที่ 4.5 ราคาอุปกรณ์ในกระบวนการผลิต.....	89
ตารางที่ 4.6 ราคาเงินลงทุนทั้งหมด.....	89
ตารางที่ 4.7 ต้นทุนการผลิต.....	90
ตารางที่ 1ก สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ น้ำหนักโมเลกุลและความบริสุทธิ์.....	100

สารบัญรูปภาพ

รูปภาพที่	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้า.....	7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทศนิยมของซีโอไลต์.....	7
รูปที่ 2.3 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดในโครงสร้างของซีโอไลต์.....	8
รูปที่ 2.4 การคัดสรรรูปร่างของซีโอไลต์.....	10
รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดขึ้นของซีโอไลต์และการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบมีสารกำหนดโครงสร้าง	12
รูปที่ 2.6 (a) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ (b) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER.....	14
รูปที่ 2.7 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001].....	14
รูปที่ 2.8 ช่องว่างภายในของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	14
รูปที่ 2.9 กระบวนการผลิตเอทานอลจากมันสำปะหลัง.....	19
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดการ diethyl ether แบบ Ethanol dimerization ที่เกิดขึ้นบน H ⁺ ในโครงสร้างของซีโอไลต์.....	22
รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดการ diethyl ether แบบ Ethoxide-mediated ที่เกิดขึ้นบน H ⁺ ในโครงสร้างของซีโอไลต์.....	22
รูปที่ 2.12 จังหวะการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซลสี่จังหวะ	24
รูปที่ 3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลและชุดให้ความร้อน.....	34
รูปที่ 3.2 แผนผังภาพรวมการดำเนินการวิจัย.....	35
รูปที่ 3.3 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอะดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์.....	39
รูปที่ 3.4 FT-IR spectrometer (Fourier-Transform Infrared Spectrometer).....	40
รูปที่ 3.5 Gas Chromatography Mass Spectrometer GC-MS ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800.....	40
รูปที่ 3.6 ตัวอย่างสำหรับใช้ทดสอบ และ กราฟ Calibration curve ที่ได้.....	40
รูปที่ 3.7 (a) Specific Gravity Hydrometer (b) วิธีการอ่านค่าของเครื่องมือ.....	42
รูปที่ 3.8 เครื่องมือวัดค่าความหนืด (a) Visco bath (b) Viscometer tube.....	43
รูปที่ 3.9 เครื่องมือวัดจุดวาบไฟ.....	45
รูปที่ 3.10 เครื่องยนต์ดีเซล.....	45
รูปที่ 3.11 เครื่องมือทดสอบการปลดปล่อยไอเสียจากเครื่องยนต์.....	46
รูปที่ 3.12 การติดตั้งอุปกรณ์ในการทดสอบเครื่องยนต์.....	47

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปภาพที่	หน้า
รูปที่ 3.13 แผนผังภาพรวมการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์กระบวนการผลิต.....	48
รูปที่ 3.14 กระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล.....	49
รูปที่ 3.15 แผนผังโรงงานผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล.....	50
รูปที่ 4.1 เถ้าแกลบที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำการบดและคัดขนาด (< 63 μm).....	54
รูปที่ 4.2 XRD pattern ของเถ้าแกลบที่เตรียมได้ กับรูปแบบมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์แบบ อสัณฐาน.....	54
รูปที่ 4.3 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4.....	56
รูปที่ 4.4 การนำเสนอความเป็นไปได้ของการเกิดซีโอไลต์ MER ในขั้นตอนการสังเคราะห์.....	57
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	58
รูปที่ 4.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำ แทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำด้วย รูปแบบแกน Semi-log).....	59
รูปที่ 4.7 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ.....	61
รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบ ต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	62
รูปที่ 4.9 NH ₃ -TPD profile ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกา โซลที่ต่างกัน.....	63
รูปที่ 4.10 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกันและ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4.....	64
รูปที่ 4.11 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาว แทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log).....	65

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปภาพที่	หน้า
รูปที่ 4.12 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ.....	67
รูปที่ 4.13 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	68
รูปที่ 4.14 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกันและ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4.....	69
รูปที่ 4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log).....	70
รูปที่ 4.16 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	71
รูปที่ 4.17 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	72
รูปที่ 4.18 NH_3 -TPD profile ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	73
รูปที่ 4.19 ผลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค FTIR.....	74
รูปที่ 4.20 ผงซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ และเกล็ดซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดสอบ ($250\text{-}600\ \mu\text{m}$).....	75
รูปที่ 4.21 ตัวอย่างผลโครมาโตกราฟีของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) เอทานอล (b) ไดเอทิลเอเทอร์ ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง GC-FID.....	76
รูปที่ 4.22 ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลและค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลเอเทอร์.....	77
รูปที่ 4.23 ผลการตรวจสอบคุณสมบัติเชื้อเพลิงของอัตราส่วนระหว่าง ไดเอทิลเอเทอร์และน้ำมันดีเซล.....	79
รูปที่ 4.24 ผลการตรวจสอบการปลดปล่อยของเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลของเชื้อเพลิง.....	81
รูปที่ 4.25 ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะเบรก.....	82
รูปที่ 4.26 ประสิทธิภาพเชิงความร้อนเบรก.....	83
รูปที่ 4.27 ผลการทดสอบการปลดปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลเอเทอร์กับน้ำมันดีเซล.....	84
รูปที่ 4.28 ผลการทดสอบการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลเอเทอร์กับน้ำมันดีเซล.....	85
รูปที่ 4.29 ผลการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรคาร์บอนที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลเอเทอร์กับน้ำมันดีเซล.....	86
รูปที่ 4.30 ผลการทดสอบการปลดปล่อยเขม่าควันดำที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลเอเทอร์กับน้ำมันดีเซล.....	87

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันแนวโน้มของราคาเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความต้องการที่เพิ่มขึ้นพร้อม ๆ กับการลดลงของแหล่งเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและปัญหาทางด้านมลภาวะที่ทวีความรุนแรงจากการเพิ่มขึ้นของแก๊สเรือนกระจกที่ปลดปล่อยจากการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม ส่งผลให้ทั่วโลกตื่นตัวในการพยายามหาแหล่งพลังงานทดแทนที่มีความยั่งยืน หมุนเวียนได้ และสามารถลดการปลดปล่อยมลพิษสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งแหล่งพลังงานดังกล่าวที่น่าสนใจมากที่สุดคือ พืช ซึ่งพืชสามารถปลูกหมุนเวียนได้ พืชเจริญเติบโตได้ด้วยการสังเคราะห์แสงโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นตามวงจรการใช้พลังงานจากพืชจะทำให้ไม่มีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก การใช้พลังงานจากพืชมีได้หลายวิธีการ หนึ่งในนั้นคือ การนำพืชมาผลิตเอทานอล ซึ่งปัจจุบันเอทานอลถือว่าเป็นสารประกอบพลังงานทดแทนที่มีศักยภาพโดยการนำมาใช้ผสมกับน้ำมันแก๊สโซลีนเรียกว่าแก๊สโซฮออล์ เพื่อใช้กับเครื่องยนต์แก๊สโซลีนหรือเครื่องยนต์เบนซิน แต่การนำเอทานอลมาใช้โดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซลนั้นยังให้ประสิทธิภาพที่ไม่ดีนักเนื่องจากมีปัญหาต่อสภาพของเครื่องยนต์ดีเซล ดังนั้นจึงต้องมีการเปลี่ยนจากสารประกอบเอทานอลให้เป็นสารอื่นที่มีความเหมาะสมกับการใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้มีการค้นพบว่าไดเอทิลอีเทอร์ มีสมบัติที่น่าจะสามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้ดี (Pugazhavadivu, 2009; Bailey, 1997) โดยอาจจะมีแนวทางในการใช้ในรูปแบบผสมกับน้ำมันดีเซลหรือใช้แบบบริสุทธิ์ แต่อย่างไรก็ตามข้อมูลการวิจัยเกี่ยวกับการใช้ไดเอทิลอีเทอร์ยังมีอยู่อย่างจำกัด ทั้งนี้สำหรับประเทศไทยดูเหมือนว่าเชื้อเพลิงชนิดนี้น่าจะเป็นตัวเลือกในกลุ่มพลังงานทดแทนที่ดีและเหมาะสมอีกชนิดหนึ่ง เนื่องจากไดเอทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากเอทานอลโดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมซึ่งในปัจจุบันการผลิตเอทานอลในประเทศไทยยังมีปริมาณมากกว่าความต้องการในประเทศ ทำให้ตลาดต่างประเทศเป็นทางออกสำคัญของผู้ผลิตเอทานอล (ธนาकरแห่งประเทศไทย, 2012) ดังนั้นการนำเอทานอลมาผลิตไดเอทิลอีเทอร์น่าจะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับเอทานอลได้และเพิ่มความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามีงานวิจัยของ Jiang และคณะที่ค้นพบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีค่าการเลือกจำเพาะและมีความเสถียรสูงมากในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล (Jiang, 2004) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้สูงมากที่ซีโอไลต์ชนิดนี้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลเช่นกัน นอกจากนี้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ยังถูกเตรียมได้โดยการใช้ซิลิกาจากแกลบมาเป็นส่วนประกอบ (Panthanit, 2007) ซึ่งปริมาณแกลบในประเทศไทยมีอยู่จำนวนมาก ดังนั้นการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะมีต้นทุนที่ถูกลงและเป็นการใช้ทรัพยากรให้คุ้มค่า โดยในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเตรียมซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ปฏิกรณ์ที่มีใบกวนในส่วนของงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมในปฏิกรณ์ที่ใช้การกวนโดย Magnetic stirrer

เพราะมีความสะดวกในการใช้งานสามารถประยุกต์เข้ากับชุดให้ความร้อนที่หลากหลาย ไม่มีความยุ่งยากในการเก็บสารผลิตภัณฑ์เพราะจะไม่มีส่วนที่ติดกับใบกวน และทำความสะอาดได้ง่ายกว่า นอกจากนี้งานวิจัยนี้จะศึกษาผลของการใช้ซิลิกาจากแกลบที่ได้มาจากวิธีการเตรียมที่แตกต่างจากงานจากวิจัยก่อนหน้านี้และทำการศึกษาประสิทธิภาพของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้กับปฏิกิริยาการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล เนื่องจากยังไม่ม้งานวิจัยที่ศึกษาในปฏิกิริยานี้

ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อศึกษาการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์ เพื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล โดยแนวทางการศึกษาของโครงการต้องการมุ่งเน้นตั้งแต่ต้นทางการผลิตไปจนถึงปลายทางการใช้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล คือ เริ่มตั้งแต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบปฏิกิริยา การวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิง การทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซล และการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นเพื่อหาค่าราคาต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งผลจากงานวิจัยนี้จะได้เป็นประโยชน์เพื่อนำไปใช้ในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลในระดับอุตสาหกรรมหรือในระดับชุมชน ส่งผลให้เกิดความมั่นคงและยั่งยืนทางด้านพลังงานและเศรษฐกิจของประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

1.2.2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมได้

1.2.3. เพื่อศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์

1.2.4. เพื่อศึกษาการทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซลจริง ศึกษาสมรรถนะของเครื่องยนต์ประสิทธิภาพการเผาไหม้ และการปลดปล่อยจากการเผาไหม้

1.2.5. เพื่อวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น หาค่าราคาต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีส่วนผสมของซิลิกาจากแกลบและจากสารละลายซิลิกาทางการค้าโดยการเตรียมซิลิกาจากแกลบจะเลือกจากสภาวะที่ได้ร้อยละผลผลิตและความบริสุทธิ์สูงสุดจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Klondon, 2014) สภาวะการเผาแกลบที่อุณหภูมิ 600°C อัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ โดยสารละลายกรดที่ใช้ในงานวิจัยคือสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

1.3.2. เครื่องปฏิกรณ์ที่จะศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเลือกใช้แบบเบดนิ่ง

1.3.3. สารตั้งต้นเอทานอลเลือกศึกษาเกรดอุตสาหกรรม

1.3.4. การศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์ จะเน้นการวิเคราะห์เฉพาะสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซล ได้แก่ สมรรถนะของเครื่องยนต์และการปลดปล่อยมลพิษไอเสียจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์

1.3.5. การทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซล เพื่อศึกษาสมรรถนะของเครื่องยนต์ ประสิทธิภาพการเผาไหม้ และการปลดปล่อยจากการเผาไหม้ จะใช้ไดเอทิลอีเทอร์ในรูปของเหลว ทำการศึกษาผลของปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เติมผสมในน้ำมันดีเซลในปริมาณต่าง ๆ เพื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ในเชิงวิชาการ ทำให้เกิดฐานความรู้และภูมิปัญญาทางด้านการผลิตพลังงานทดแทนชนิด ไดเอทิลอีเทอร์ เริ่มตั้งแต่ต้นทางการผลิตที่มีการพัฒนาการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนผสมของเถ้าแกลบ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีอยู่อย่างมากมายในประเทศไทย กระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ สมบัติทางเชื้อเพลิงของพลังงานทดแทนชนิดนี้ การทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซลและการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นหาค่าราคาต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์ เพื่อให้มีการพัฒนาบุคลากรของประเทศทางด้านนี้ และผลสำเร็จจากโครงการนี้จะได้ทำการเผยแพร่ในวารสารวิชาการที่เกี่ยวข้องซึ่งจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยน พัฒนาฐานความรู้ทางด้านนี้

1.4.2 ในด้านนโยบาย ผลสำเร็จของงานวิจัยนี้ จะเป็นประโยชน์โดยตรงต่อการพัฒนาประเทศไทยอย่างยั่งยืน เนื่องจากวัตถุดิบส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์นี้เป็นวัตถุดิบที่ได้จากผลผลิตทางเกษตรที่ผลิตได้ในประเทศ และมีปริมาณพอเพียงต่อการผลิตในระดับอุตสาหกรรมซึ่งจะสามารถดูดซับผลผลิตทางการเกษตร ช่วยทำให้ราคาผลผลิตทางการเกษตรมีเสถียรภาพมากขึ้น รวมทั้งเป้าหมายของโครงการนี้ คือ การผลิตพลังงานทดแทนเพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งมีผลกระทบต่อระบบเศรษฐกิจของประเทศ ดังนั้นงานวิจัยนี้มีผลทำให้ประเทศมีความมั่นคงยิ่งขึ้นทางด้านพลังงานและเศรษฐกิจ

1.4.3 ในด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์ งานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นหาค่าราคาต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งจากผลนี้จะเป็นประโยชน์ต่อแนวทางการศึกษาการลงทุนในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม และเนื่องจากความพร้อมทางด้านทรัพยากรวัตถุดิบในประเทศ จะส่งผลให้มีความมั่นคงในระบบเศรษฐกิจและลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ

1.4.4 ด้านสังคมและชุมชน ผลวิจัยจากโครงการนี้นอกจากจะมีความเป็นไปได้ที่จะทำการผลิตในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งจะส่งผลต่อระบบเศรษฐกิจที่ดีขึ้นและสังคมมีความเป็นอยู่ที่ดีขึ้นยังสามารถจะทำการผลิตได้ในระดับชุมชนและใช้ในชุมชนได้ ซึ่งจะส่งผลโดยตรงให้ชุมชนมีความเป็นอยู่ที่ดีขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ในบทของปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้เสนอเนื้อหาและข้อมูลที่ครอบคลุมสำหรับหัวข้อโครงการวิจัย เรื่อง การผลิตไดเอทิลอีเทอร์เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลจากเอทานอลด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ โดยประกอบด้วยหัวข้อหลักดังต่อไปนี้ เถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ ซีโอไลต์ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เอทานอล กระบวนการผลิตเอทานอล ไดเอทิลอีเทอร์ กระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ

ซิลิกอนไดออกไซด์ หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ซิลิกา เป็นสารประกอบออกไซด์ของซิลิกอน สูตรทางเคมีคือ SiO_2 มักพบได้ทั่วไปในธรรมชาติอาจอยู่ในรูปของทรายหรือควอตซ์ โดยทั่วไปพบว่า แกลบมีปริมาณของซิลิกาอยู่ค่อนข้างมาก ซึ่งเมื่อนำมาผ่านกรรมวิธีแล้ว จะได้ซิลิกาจากแกลบที่มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซิลิกาเป็นสารประกอบที่มีความแข็งจึงนิยมนำมาผลิต แก้ว คริสตัล กระจก เป็นต้น นอกจากนี้ อะตอมของซิลิกอน (Si) ยังเป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างของซีโอไลต์

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบ (Sinpakumpepab, n.d.)

สารองค์ประกอบ	(%โดยน้ำหนัก)
SiO_2	86.9-97.3
K_2O	0.58-2.50
Na_2O	0.00-1.75
CaO	0.20-1.50
MgO	0.12-0.96
Fe_2O_3	0.00-0.54
P_2O_5	0.20-2.85
SO_3	0.10-1.13
Cl_2O	0.00-0.42

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำกลบนั้น พบว่ามีซิลิกอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก โดยสมบัติและความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ในถ้ำกลบนั้น จะขึ้นอยู่กับถ้ำกลบข้าวแต่ละชนิด เคมีที่ใช้ในการเตรียมอนุหุมิและระยะเวลาในการเผา จากรายงานของรชานนท์ (2556) ทำการศึกษาผลของอนุหุมิในการเผาถ้ำกลบดิบ ที่เตรียมโดยการแช่กรดซัลฟิวริกและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 600 800 และ 1,000°C ตามลำดับ พบว่าการเผาที่อุณหภูมิ 400°C ถ้ำกลบที่ได้นั้น มีการเจือปนสารอินทรีย์ที่ยังกำจัดออกไม่หมดอยู่มาก สำหรับการเผาในช่วงอุณหภูมิ 600-800°C พบว่าถ้ำกลบที่ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ค่อนข้างสูงโดยมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous phase) แต่เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผา 1,000°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีความบริสุทธิ์สูงสุด และซิลิกอนไดออกไซด์ที่พบมีโครงสร้างแบบควอตซ์ (Quartz)

2.2 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก “Zeo” แปลว่าเดือด และ “Lithos” แปลว่าหิน รวมความหมายแล้วคือ “หินเดือด” หรือ Boiling stone ซึ่งซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) โดยถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 200 กว่าปีมาแล้ว หรืออยู่ในช่วง ค.ศ. 1798 โดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A.F. Cronstedt และให้ชื่อซีโอไลต์ และต่อมาพบว่า ดินบางชนิดที่มีแร่ซีโอไลต์เป็นส่วนประกอบนั้น มีความสามารถในการดูดซับเกลือแอมโมเนีย จากศึกษาของ Way ในปี 1854 เป็นจุดเริ่มต้นครั้งแรกของการทดสอบสมบัติการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์และในปี 1925 Weigel และ Steinhoff ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการเลือกจับโมเลกุลสารอินทรีย์ของซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์เริ่มได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ในช่วงปลายทศวรรษที่ผ่านมาและปัจจุบันนี้ได้กลายเป็นวัสดุทางการค้าที่จำเป็น (Schüth, 2001; Kresge, 1992) ทั้งนี้เป็นเพราะความสามารถพิเศษในการดูดซับน้ำในปริมาณที่มาก รวมถึงโมเลกุลอื่น ๆ ไว้ในโครงสร้างรูพรุน

ซีโอไลต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มหลัก คือ ซีโอไลต์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ (Natural zeolite) ซึ่งคือแร่ธาตุที่เกิดขึ้นจากสภาพแวดล้อมในบริเวณที่เหมาะสม และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น (Synthetic zeolite) โดยกระบวนการทางเคมีที่เลียนแบบสภาวะในธรรมชาติ เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ชนิดนั้น หรือซีโอไลต์ชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติเฉพาะเจาะจงในการนำไปใช้งานโดย Barrer เป็นผู้ริเริ่มทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ในปี ค.ศ. 1940 ในปัจจุบันมีซีโอไลต์มากมายหลายชนิดจากสองกลุ่มที่ได้กล่าวมา ซึ่งแยกประเภทได้ตามโครงสร้างประมาณ 45 ชนิด ในปี 1950 ซีโอไลต์สังเคราะห์ได้เข้ามาเป็นวัสดุดูดซับชนิดใหม่ ตั้งแต่นั้นมาการใช้ประโยชน์ของซีโอไลต์นั้นหลากหลายมากขึ้น เช่น ใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้นซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและสารเคมีหลากหลายชนิด จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์นั้นมีบทบาทและความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรม ดังนั้นความต้องการซีโอไลต์ในการใช้งานเหล่านี้ จึงมีแนวโน้มเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่อง (Bhatia, 1990)

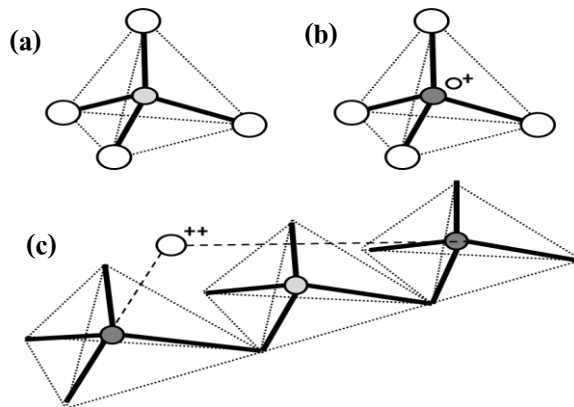
2.2.1 นิยามของซีโอไลต์

จากที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าซีโอไลต์ คือ สารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกตเป็นหลัก แต่ยังมีกับธาตุหมู่ 1 และ 2 เป็นส่วนประกอบด้วย เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และ แคลเซียม เป็นต้น (Breck, 1974) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเคมีดังต่อไปนี้

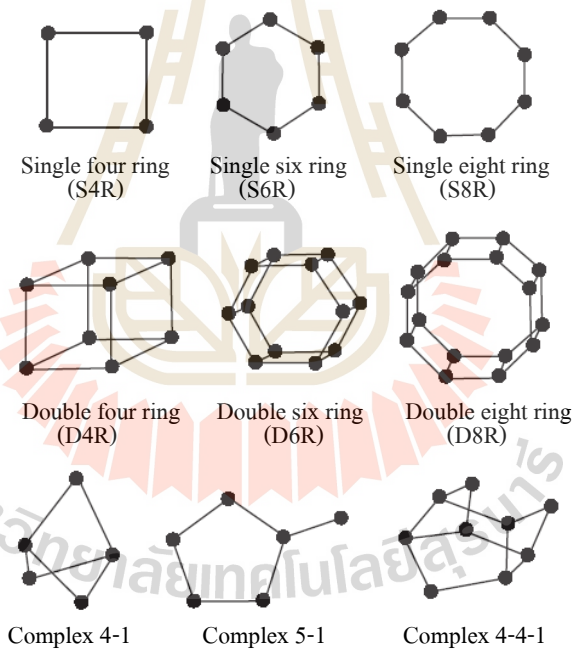


- เมื่อ M คือ ประจุลบ
 y คือ ค่าตัวเลขในช่วง 2-200
 n คือ The cation valence
 w คือ ปริมาณที่บอกถึงน้ำในโครงสร้าง

ซีโอไลต์เป็นวัสดุรูพรุน ที่มีการกระจายตัวของรูพรุนภายในสม่ำเสมอ โดยมีค่าประมาณ 0.3-2.0 นาโนเมตร แต่ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซีโอไลต์นั้นว่าเป็นแบบใด ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำไปใช้งาน เนื่องจากสมบัติเหล่านี้ช่วยให้ซีโอไลต์นั้นมีพฤติกรรมเสมือนเป็น ตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) คือ มีความสามารถในการคัดสรรโมเลกุลที่เหมาะสมกับ รูพรุนผ่านเข้าไปในโครงสร้าง ในขณะที่โมเลกุลอื่นที่มีขนาดใหญ่กว่า หรือรูปร่างไม่เหมาะสมนั้นจะ ไม่สามารถผ่านเข้าไปได้ (Pfenninger, 1999) สำหรับเหตุผลที่ซีโอไลต์แสดงสมบัติดังกล่าวนี้มาจากโครงสร้าง 3 มิติ ที่เกิดขึ้นจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building units, PBUs) ของสารประกอบซิลิเกต (Silicate, $[SiO_4]^{4-}$) และอะลูมิเนต (Aluminate, $[AlO_4]^{5-}$) ซึ่งเป็นอะตอมซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) อยู่ตรงกลางโดยมีอะตอมออกซิเจน (O) อยู่ล้อมรอบ 4 อะตอม ในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ดังรูปที่ 2.1 (a) และ (b) โดยการเชื่อมต่อกันนั้น เกิดจากการใช้อะตอมของออกซิเจนที่มีในโครงสร้างร่วมกัน (Breck, 1974) ซึ่งจะทำให้เกิดเป็น โครงสร้างแบบทุติยภูมิ (Secondary building unit, SBUs) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (c) โดยโครงสร้างแบบ ทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจะมีรูปแบบที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับการจับตัวกันระหว่างของโครงสร้างปฐมภูมิ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ซึ่งจะทำให้ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างและสมบัติทางเคมีที่ต่างกัน โดยทั่วไป โครงสร้างของซีโอไลต์จะมีรูพรุนภายในซึ่งประกอบไปด้วยช่องว่าง (Channels) และโพรง (Cages) ที่มีความสม่ำเสมอโดยขนาดของโครงสร้างเหล่านี้ จะขึ้นอยู่กับชนิดของวงแหวน (Membered ring) ที่เกิดจากการเชื่อมกันของโครงสร้างปฐมภูมิ ซึ่งพิจารณาได้จากจำนวนของออกซิเจนอะตอมที่มีอยู่ใน โครงสร้างวงแหวนนั้น โดยจะพบได้ตั้งแต่ 4 5 6 8 10 หรือ 12 อะตอม เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างปฐภูมิทรงสี่หน้าของ (a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (b) $[\text{AlO}_4]^{5-}$ และ (c) การจัดเรียงตัวในผลึกของ ซีโอไลต์ (Szostak, 1989)

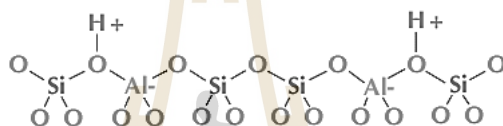


รูปที่ 2.2 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ (SBUs) (Meier, 1968)

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเคมีได้หลายชนิด ซึ่งเป็นผลมาจากปัจจัยร่วมกันของโครงสร้างรูพรุน และตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) อีกทั้งองค์ประกอบทางเคมีบางส่วน of ซีโอไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยจะขึ้นอยู่กับส่วนของการสังเคราะห์และกรรมวิธีบำบัดหลังการสังเคราะห์ (Treatment) เพื่อให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงสมบัติเป็นได้ทั้ง กรด เบส

กรด-เบส รีดอกซ์ หรือไบฟังก์ชัน (ศิรินุช, 2013) โดยส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของกรด หรือไบฟังก์ชันซึ่งเป็นสิ่งสำคัญอย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขนาดใหญ่ (Svelle และคณะ, 2004) สำหรับตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์จะอยู่ในตำแหน่งเดียวกับ อะตอมออกซิเจนที่เชื่อมต่อกับหน่วยเตตระไฮดรอลปฐมภูมิในโครงสร้างซีโอไลต์ของซิลิกอนและ อะลูมิเนียมซึ่งการแทนที่จากลักษณะที่คล้ายกันของทั้ง 2 หน่วยนี้ (Isomorphous substitution) มีผลให้เกิดประจุลบขึ้นในโครงสร้าง เนื่องจากเลขออกซิเดชันที่ต่างกันของธาตุทั้ง 2 ตัว โดยจำเป็นต้องทำให้ค่าประจุสมดุลโดยการเติมประจุที่ไม่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างซึ่งประจุบวกนี้อาจจะเป็นไอออนโลหะหรือโปรตอน ถ้าเป็นโปรตอนที่เข้ามาดุลประจุในโครงสร้างจะเรียกว่าเป็นตำแหน่ง กรดบรอนสเตด (Brønsted acid sites) หรือเขียนแทนด้วย $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ ในทางทฤษฎี ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.3 นอกเหนือจากนี้ ชนิดและปริมาณของตำแหน่งกัมมันต์ในโครงสร้างซีโอไลต์สามารถปรับเปลี่ยนได้หลายชนิดขึ้นกับความเหมาะสมของการใช้งาน



รูปที่ 2.3 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดในโครงสร้างของซีโอไลต์ (Reactivity in Zeolite Systems, ออนไลน์)

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ มีดังต่อไปนี้

1. มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ซีโอไลต์เป็นหนึ่งในตัวเลือกที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นผลึกจากอะลูมิโนซิลิเกตซึ่งจำเป็นอย่างมากสำหรับปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง หรือปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน เป็นต้น
2. มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซีโอไลต์มีโครงสร้างภายใน ที่ประกอบไปด้วยรูพรุนหลายชนิดซึ่งเมื่อคำนวณออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะแล้ว ซีโอไลต์จึงให้ค่าที่ค่อนข้างสูงอีกทั้งพื้นที่ผิวนั้นยังช่วยดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นไว้เพื่อรอเกิดปฏิกิริยาในลำดับต่อไป
3. มีความเป็นปฏิกรณ์ระดับโมเลกุลซีโอไลต์ประกอบด้วยรูพรุนที่สม่ำเสมอภายในโครงสร้างและหากมีตำแหน่งกัมมันต์ในบริเวณดังกล่าวนี้ จะเปรียบเสมือนเป็นปฏิกรณ์ขนาดไมโครภายในโครงสร้าง โดยทำการเลือกโมเลกุลที่เหมาะสมเข้าไปเพื่อเกิดปฏิกิริยาภายในนั้นทีละ 1 โมเลกุล จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่ออกมา ดังนั้นพฤติกรรมเช่นนี้ ถ้าขนาดรูพรุนของซีโอไลต์แต่ละชนิดแตกต่างกัน ก็จะทำให้ผลที่แตกต่างกัน

2.2.3 สมบัติการคัดสรรรูปร่างและขนาดรูพรุนซีโอไลต์

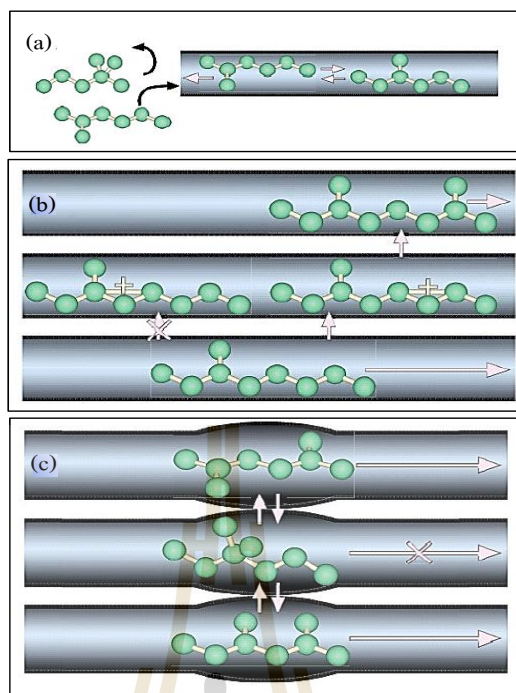
การคัดสรรหรือการคัดเลือกโมเลกุลภายในโครงสร้างซีโอไลต์ เพื่อให้ซีโอไลต์นั้นมีความเหมาะสมกับการใช้งานที่เฉพาะเจาะจงมากขึ้น ซึ่งพิจารณาได้เป็นสามแบบหลักดังนี้

แบบแรก คือ การคัดสรรรูปร่างสารตั้งต้น (Reactant shape selectivity) เนื่องจากซีโอไลต์มีขนาดของรูพรุนที่ต่างกันตามชนิดของซีโอไลต์นั้น ๆ ทำให้สารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่ารูพรุนไม่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ จึงมีเพียงสารที่มีขนาดโมเลกุลเหมาะสมกับรูพรุนเท่านั้นที่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้และปฏิกิริยาเคมีนั้นสามารถเกิดได้มากขึ้น เนื่องจากในช่องว่างที่มีขนาดเหมาะสมจะมีความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นสูง

แบบที่สอง จะเป็นส่วนของสารตั้งต้นที่เข้าไปในโครงสร้างและเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายในจะมีการคัดสรรรูปร่างของสารมัธยันต์ (Intermediate shape selectivity) เนื่องจากในปฏิกิริยาเคมีนั้นสามารถเกิดสารมัธยันต์ได้หลากหลาย ที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ต่างกัน หากสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินปฏิกิริยามีขนาดใหญ่เกินกว่าขนาดของโพรงซีโอไลต์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากสารมัธยันต์ตัวนั้นก็เลยไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ดังนั้นเพื่อให้ได้มาซึ่งผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สามารถเลือกสรรสารมัธยันต์ที่มีกลไกเหมาะสมตามขนาดของรูพรุน

ในส่วนของแบบที่สามนั้น ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดออกมา เกิดเป็นการคัดสรรรูปร่างของสารผลิตภัณฑ์ (Product shape selectivity) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กจะไม่มีปัญหาในการแพร่ออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ แต่สำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่และรูปร่างไม่เหมาะสมจะไม่สามารถแพร่ออกไปได้ สารนั้นอาจจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปหรืออาจจะกีดขวางอยู่ในโครงสร้างเป็นผลทำให้สารตั้งต้นตัวอื่นไม่สามารถเข้ามาในโครงสร้างได้ จากที่ได้กล่าวไปข้างต้นนั้นสามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึงสมบัติการคัดสรรรูปร่างของซีโอไลต์ทั้งสามแบบ ตามลำดับ

สมบัติการคัดสรรรูปร่างทั้ง 3 แบบภายในโครงสร้างซีโอไลต์จะเกี่ยวข้องกับขนาดช่องว่างหรือขนาดโพรงภายในที่เกิดจากโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งมีผลมาจากจำนวนของออกซิเจนอะตอมการเชื่อมต่อกันของออกซิเจนอะตอมเป็นวงแหวนและชนิดของประจุบวก เป็นต้น ดังตารางที่ 2.2 ซึ่งแสดงขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 2.4 การคัดสรรรูปร่างของซีโอไลต์ (a) Reactant shape selectivity (b) Intermediate shape selectivity และ (c) Product shape selectivity (Smit และ Maesen, 2008)

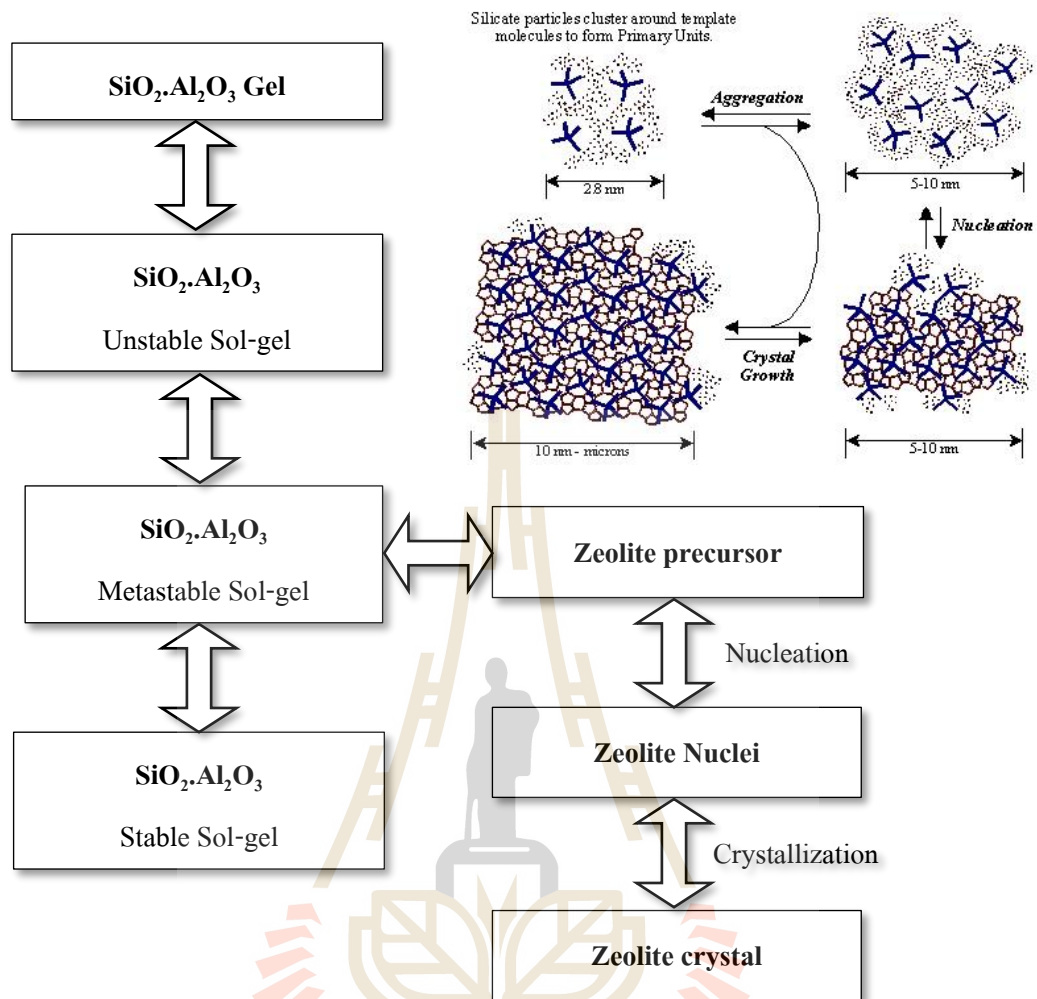
ตารางที่ 2.2 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ (Gates, 1992)

ชนิดของซีโอไลต์	จำนวนของออกซิเจนในวงแหวน (Ring)	ขนาดของโพรงเปิด (Aperture), Å
SUZ-4	8	4.8×3.2; 3.8×3.0
	10	5.2×4.1
Chabazite	8	3.6×3.7
Erionite	8	3.6×5.2
Zeolite A	8	4.1
ZSM-5	10	5.1×5.5; 5.4×5.6
ZSM-11	10	5.1×5.5
Heulandite	10	4.4×7.2
Faujasite	12	7.4
Zeolite L	12	7.1
	12	7.0
Mordenite	12	6.7×7.0
Offretite	12	6.4

2.2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

Barrer ในปี 1948 เป็นคนแรกที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ให้มีความคล้ายกับซีโอไลต์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ ซึ่งนำไปสู่การเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างตามต้องการได้ การสังเคราะห์ซีโอไลต์จะเริ่มต้นจากอะลูมิโนซิลิเกตเจล โดยเตรียมขึ้นจากกระบวนการโซล-เจล ซึ่งมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้ ซิลิกอนไดออกไซด์ อะลูมินาออกไซด์ และสารละลายเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งอาจจะมีการแต่งเติมสารประกอบอื่น ๆ เช่น สารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) ที่แตกตัวให้ออนบวก หรือเรียกว่าสารกำหนดโครงสร้าง (Template) หลังจากนั้นเจลที่เตรียมได้จะเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลหรือการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนที่ความดันน้ำอัมตั่ว (Hydrothermal process) โดยเริ่มต้นที่ความดันบรรยากาศปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะขึ้นกับตามระยะเวลา และอุณหภูมิที่กำหนด ภายใต้สภาวะที่มีปริมาณน้ำมากเกินไป ซึ่งนั่นจะทำให้เจลตกผลึกออกมาเป็นซีโอไลต์ได้ การสังเคราะห์ซีโอไลต์นั้น สามารถทำได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่น้ำเดือด (Breck, 1974)

กลไกที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการทำโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล สามารถอธิบายได้ดังนี้ เริ่มจากอะลูมิโนซิลิเกตเจลจากกระบวนการโซล-เจล ถูกให้ความร้อนและมีความดันเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และ กระบวนการควบแน่น (Condensation) ในช่วงแรกเกิดการไฮโดรไลซิสของเจลผสมโดยอยู่ในรูปของโมโนเมอร์ (Monomer) และโอลิโกเมอร์ (Oligomer) ซึ่งเป็นเจลที่ไม่เสถียร (Unstable gel) เนื่องจากยังมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลาหรือเรียกว่าเป็นเจลออสถุฐาน จากนั้นเริ่มมีการจัดเรียงตัวใหม่ทำให้องค์ประกอบในเจลนั้น มีความเป็นระเบียบมากขึ้น หรือเรียกว่าเจลกึ่งเสถียร (Metastable gel) ซึ่งเป็นส่วนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อผลึก แต่ในสภาวะนี้ยังสามารถเกิดการ Condensation กลับไปเป็นเจลที่ไม่เสถียรได้อยู่ โดยที่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสนั้นจะทำให้ได้โครงสร้างที่เรียกว่าโครงสร้างปฐมภูมิ (PBUs) จะส่งผลให้เกิดเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated Solution) และในปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดการจับตัวของโครงสร้างปฐมภูมิให้เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (SBUs) ซึ่งจะกลายเป็นตัวตั้งต้น (Precursor) ในการเกิดผลึกของซีโอไลต์ ขั้นตอนการริเริ่มเกิดผลึก (Nucleation) และขั้นตอนการเลี้ยงผลึก (Crystal growth) ในลำดับต่อไปและหากเป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ที่ต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง (Structural directing agent) กลไกที่เกิดขึ้นจะเกิดการเหนี่ยวนำให้โครงสร้างปฐมภูมิมาจับตัวกันอยู่รอบ ๆ โมเลกุลที่เป็นสารกำหนดโครงสร้าง เมื่อเข้าสู่ปฏิกิริยาการควบแน่นจึงมีการเรียงตัวใหม่ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิล้อมรอบสารกำหนดโครงสร้างนั้น จากที่กล่าวมาได้แสดงไว้เป็นแผนผังดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดขึ้นของซีโอไลต์และการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบมีสารกำหนดโครงสร้าง (บุญเดช เบิกฟ้า, 2554; Zeolite synthesis, ออนไลน์)

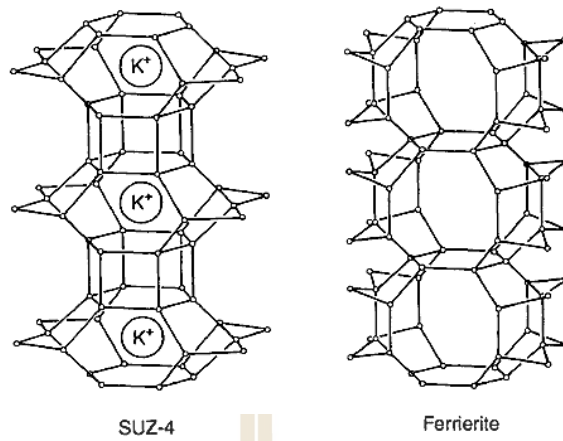
อย่างไรก็ตามผลึกซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์นั้น ยังอยู่ในเฟสกึ่งเสถียร (Metastable phase) จึงยังสามารถเกิดการเปลี่ยนเฟสได้ โดยผลของเวลาและอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า (Breck, 1974) นอกเหนือจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นอีกมากมายที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอะลูมิเนียม ค่า pH อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของสารกำหนดโครงสร้าง เป็นต้น (Bhatia, 1990; Yang, 1997)

องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

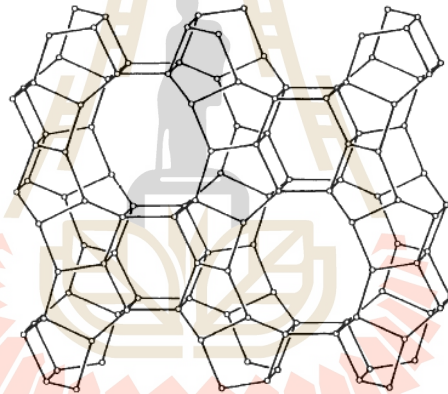
1. แหล่งของอะลูมิเนียม โดยทั่วไปจะใช้สารตั้งต้นจำพวกโซเดียมอะลูมิเนต อะลูมินา ออกไซด์ หรือใช้ผงอะลูมิเนียมโดยตรง เป็นต้น
2. แหล่งของซิลิกอน โดยทั่วไปจะนิยมใช้ซิลิกาที่อยู่ในรูปของสารละลาย เช่น โซเดียมเมตาซิลิเกต เพนตาไฮเดต หรือซิลิกาโซลลูชัน ช่วงหลังมานี้เริ่มมีการใช้ซิลิกาในรูปแบบของแข็งมากขึ้น
3. แหล่งของไอออนบวกในโครงสร้าง เช่นไอออนบวกของโลหะหมู่ 1 และหมู่ 2 ที่อยู่ในรูปของประกอบไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้จากสารประกอบออกไซด์ หรือเกลือของโลหะหมู่ 1 และ 2
4. สารเคมีอื่น ๆ เช่น สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนบวกให้กับเจลได้ ซึ่งมีหน้าที่เปรียบเสมือนสารกำหนดโครงสร้าง (Template) เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

2.3 ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

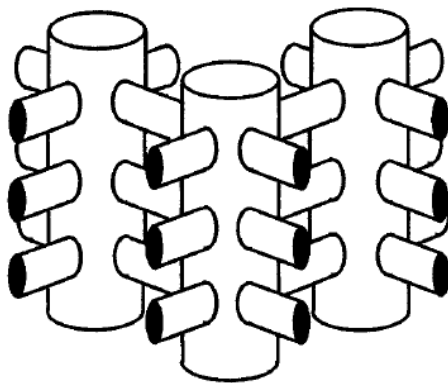
ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 หรืออีกชื่อคือ SZR ซึ่งย่อมาจาก Sunbury Zeolite with sequence number four (Lawton, 1993) เป็นซีโอไลต์ชนิดสังเคราะห์ที่จดสิทธิบัตรโดย British Petroleum company (BP) ในปี 1992 (Barri, 1992) ซึ่งมีสูตรทางเคมีว่า $[K^{+4}] [Al_4Si_{32}O_{72}]$ -SZR มีโครงสร้างใกล้เคียงกับซีโอไลต์ชนิด Ferrierite (FER) (Zhou, 2012) ซึ่งในโครงสร้างประกอบไปด้วยโพรงขนาดเล็ก และมีช่องว่างต่อเนื่อง 2 ขนาดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง คือ 4.6 และ 5.2 Å (Barri, 1992) ที่ประกอบไปด้วยวงแหวน 5 6 8 และ 10 เหลี่ยม หรือเรียกว่า membered ring ผลึกของซีโอไลต์มีลักษณะผลึกเป็น Orthorhombic และเมื่อผลึกโตจะมีรูปร่างผลึกคล้ายเข็ม ผลึกของซีโอไลต์นี้จะถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมี SiO_2 Al_2O_3 KOH และ NaOH โดยสารกำหนดโครงสร้างเช่น TEAOH และ Quinuclidine เป็นต้น (Lawton, 1993) และเป็นที่ทราบกันดีว่า FER มีสมบัติที่ดีในการเร่งปฏิกิริยา (Asensi, 1999) ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่า SUZ-4 ที่มีโครงสร้างคล้ายกัน จะมีสมบัติแบบนั้นเช่นเดียวกัน (Mooiweer, 1994) ซึ่งในงานวิจัยพบว่า ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 นั้นมีศักยภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรทางความร้อนและทนต่อตัวทำละลายได้ (Worathanakula, 2011) ดังแสดงในรูปที่ 2.6-2.8 แสดงโครงสร้างที่เป็นไปได้ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



รูปที่ 2.6 (a) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ (b) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER (Lawton, 1993)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001] (Lawton, 1993)



รูปที่ 2.8 ช่องว่างภายในของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จากรายงานของ Lawton และคณะ ในปี 1993 ผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 นั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากสารตั้งต้นดังนี้ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂) อะลูมินาออกไซด์ (Al₂O₃) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) และควินิวคลิดีน (Quinuclidine) สิ่งที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลที่ว่าไว้ตอนต้นนั้นว่าซีโอไลต์ FER และ SUZ-4 มีลักษณะโครงสร้างค่อนข้างคล้ายกันซึ่งจากรายงานของ Mooiweer และคณะ (1994) พบว่า FER นั้นแสดงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาที่ยอดเยียม และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างที่คล้ายกันซีโอไลต์ SUZ-4 จึงมีความเป็นไปได้ที่จะมีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาที่ยอดเยียมเช่นกัน (Asensi และคณะ, 1999) จนกระทั่งบัดนี้พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 มีศักยภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยม มีความเสถียรต่อความร้อน และยังทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์อีกด้วย (Turapana และคณะ, 2012; Gujar และ Price, 2002; Asensi และคณะ, 1999; Gujar และคณะ, 2005; Worathanakul และคณะ, 2011; Subbiah และคณะ, 2003)

2.4 การวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์

2.4.1 การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ใช้พื้นฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุ หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสี รังสีจะสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีที่มาตกกระทบ จากหลักการเบื้องต้น Bragg (1912) ได้นำมาทำการศึกษา รูปแบบโครงสร้างผลึก (สรินทร์ ลิมปนาท, ออนไลน์) เทคนิคนี้จึงเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งประกอบไปด้วยอุปกรณ์พื้นฐาน เช่น X-ray tube ที่ใส่ตัวอย่าง และตัวรับสัญญาณความเข้มของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคนี้สามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

เครื่อง XRD วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึกตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law ตามสมการที่ 2.2

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

- เมื่อ
- $n = 1, 2, 3, \dots, n$
 - $\lambda =$ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 - $d =$ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
 - $\theta =$ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

2.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ X-ray fluorescence (XRF)

เทคนิค XRF สามารถใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถใช้วิเคราะห์ชนิดของธาตุ และปริมาณของธาตุอีกทั้งเทคนิคนี้ยังสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างของแข็งและของเหลว สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีความเข้มข้นน้อยหรือประมาณ 5-500 ppm และเป็น การทดสอบที่ไม่ทำลายตัวอย่าง ความถูกต้องของการวัดด้วยเทคนิค XRF ขึ้นกับองค์ประกอบสำคัญอยู่ 2 ประการคือ ความเที่ยงตรงของการวัดของเครื่อง และการเป็นเนื้อเดียวกันของชิ้นงานหรือการกระจายของธาตุต่างๆ แต่ยังมีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุบางชนิดที่มีเลขอะตอมน้อยกว่า 11 ได้ เช่น H He Li Be B C N O F Ne และ Na

2.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร หลักการทำงานของเครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งถูกปรับแต่งให้มีลักษณะเป็นลำแสงอิเล็กตรอนโดยสนามแม่เหล็กและเลนส์รวมรังสี ในส่วนของการสร้างภาพเกิดขึ้นจากการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง หลังจากลำแสงอิเล็กตรอนกราดลงบนชิ้นงานแล้วแปลงเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ออกมาซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพในลักษณะ 3 มิติ กล้องชนิดนี้มีไว้ศึกษาลักษณะของพื้นผิววัสดุ ขนาด และรูปร่างของอนุภาคในตำแหน่งที่สนใจได้ อีกทั้งยังแสดงให้เห็นลักษณะการกระจายตัวของเฟสในโครงสร้างระดับจุลภาค

2.4.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

การวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุรูพรุน เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้อง จำเป็นต้องไล่สารที่ปนเปื้อนในสารตัวอย่างออกไปก่อน เช่น ความชื้นหรือไอน้ำ เป็นต้น เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างพร้อมสำหรับการดูดซับไนโตรเจน โดยทั่วไปในการหาค่าพื้นที่ผิว ประยุกต์จากการวัดปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิว ซึ่งพิจารณาจากปริมาณไนโตรเจนที่หายไปจากตอนที่ป้อนเข้าไป โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิจุดเดือดของไนโตรเจน ผลจากการวิเคราะห์ทำให้ได้ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller) และจากข้อมูลไอโซเทิร์มที่ได้นั้น ยังสามารถหาปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดรูพรุนเฉลี่ย รวมทั้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในด้วยวิธี DFT (Density Functional Theory)

2.4.5 การวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

Temperature Programmed desorption (TPD) เป็นหนึ่งในวิธีที่ใช้กันอย่างมากในการวิเคราะห์ตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) บนพื้นผิวของออกไซด์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) และการคายซับ (Desorption) ของ Probe molecules เช่น ไฮโดรเจน (H_2) แอมโมเนีย (NH_3) หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) กับพื้นผิวของตัวอย่าง เลือกใช้ Probe molecules ตามลักษณะชนิดของตำแหน่งกัมมันต์ที่ต้องการตรวจสอบโดยมีหลักการดังนี้ ถ้าหากต้องการตรวจสอบตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว จะต้องใช้ Probe molecules ที่เป็นเบสซึ่งนิยมใช้แอมโมเนีย มาดูดซับที่พื้นผิวจนอิ่มตัว โดยแอมโมเนียนั้นจะเกิดพันธะเคมีกับตำแหน่งที่เป็นกรด จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่าง เพื่อให้พื้นผิวเกิดการคายซับแอมโมเนียที่ถูกดูดซับไว้ออกมา การวิเคราะห์เชิงคุณภาพนั้น ทำให้ทราบความแข็งแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวอย่าง (Acid strength) จากอุณหภูมิที่เกิดการคายซับของแอมโมเนียออกมา และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ทำให้ทราบปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid density) ซึ่งประมาณค่าได้จากขนาดของพีคการคายซับที่เกิดขึ้น

2.5 เอทานอล

เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ มีสูตรทางเคมีคือ CH_3CH_2OH โดยจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, $-OH$) สร้างพันธะอยู่กับคาร์บอนอะตอม ซึ่งเอทานอลที่สภาวะบรรยากาศจะมีลักษณะเป็นของเหลวใส ระเหยง่ายและไวไฟ สำหรับการนำไปใช้ประโยชน์จากเอทานอลนั้นประกอบด้วยนำไปใช้ในการผลิตเครื่องดื่ม, ผลิตภัณฑ์, ผลิตภัณฑ์สำอางค์, ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง, ใช้เป็นตัวทำละลาย และใช้เป็นตัวกลางในการให้ความร้อน (ธนาคารแห่งประเทศไทย, 2012) สำหรับวิธีการหลักในการผลิตเอทานอลคือการสังเคราะห์เอทานอลจากเอทิลีนและอีกหนึ่งวิธีที่มักจะใช้ในการผลิตเอทานอลคือการหมักชีวมวล

2.5.1 สมบัติของเอทานอล

เอทานอลบริสุทธิ์ จะมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 46.06 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $-117.3^{\circ}C$ และมีจุดเดือดเท่ากับ $78.5^{\circ}C$ ซึ่งเอทานอลสามารถละลายในน้ำได้และการแยกเอทานอลออกจากน้ำทำได้ค่อนข้างยาก โดยทั่วไปเอทานอลจะประกอบด้วยเอทานอล 95% และน้ำอีก 5% มีค่าความถ่วงจำเพาะที่ $20^{\circ}C$ เท่ากับ 0.79 ในการเผาไหม้ของเอทานอลในอากาศจะให้เปลวไฟสีฟ้า พร้อมทั้งมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำออกมาด้วย ซึ่งค่าพลังงานความร้อนที่ได้เท่ากับ 11,064 BTU/lbm

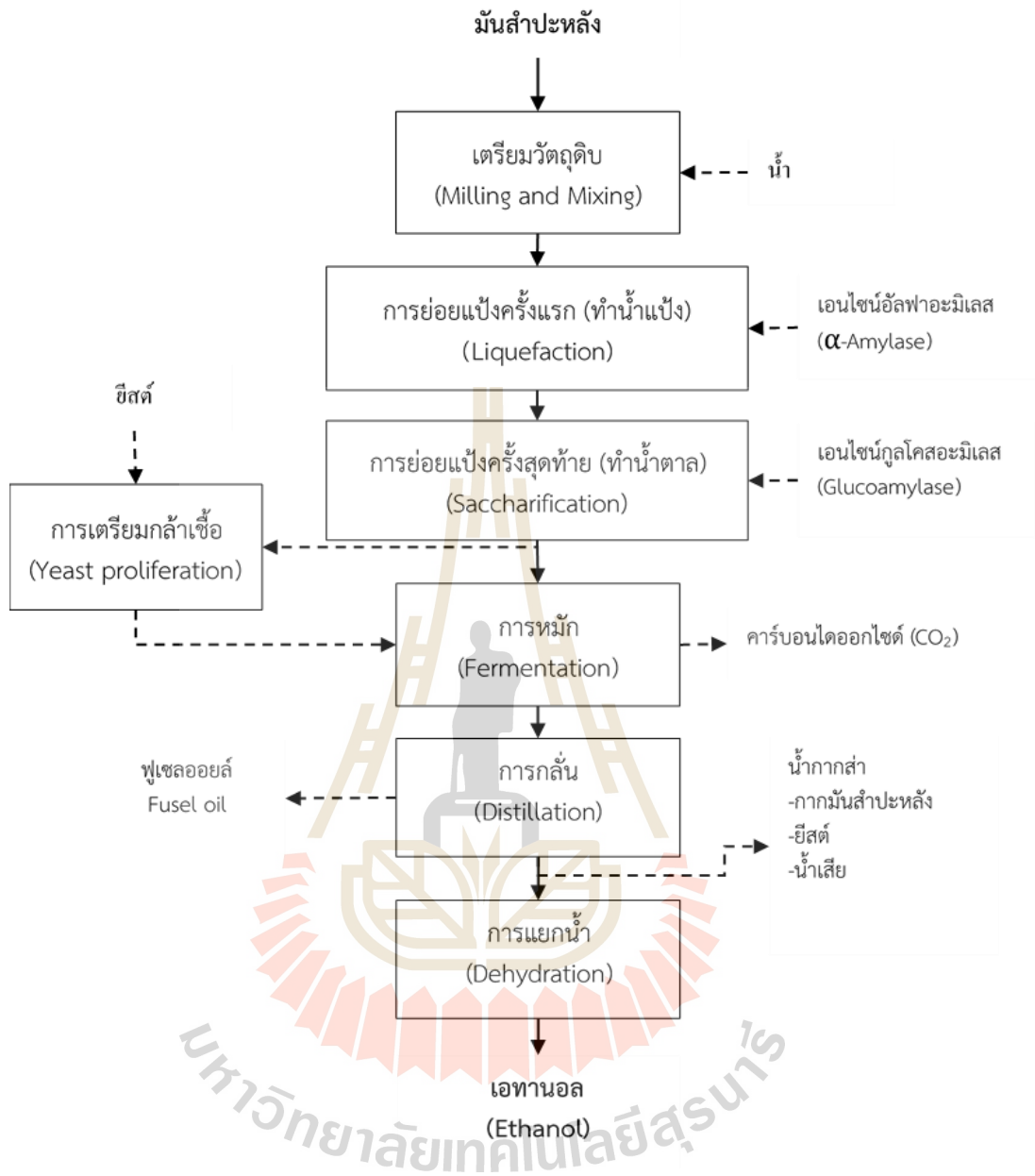
2.5.2 การผลิตเอทานอล

ในการผลิตเอทานอลสามารถผลิตได้ทั้งปิโตรเคมีด้วยกระบวนการไฮเดรชันของเอทิลีนและการผลิตที่อาศัยกระบวนการทางชีววิทยา (biological process) โดยเอทานอลที่ได้จะถูกเรียกว่า

ไบโอเอทานอล (bioethanol) ซึ่งได้มาจากกระบวนการหมัก อาทิ การหมักอ้อย กากน้ำตาล มันสำปะหลัง เป็นต้น ซึ่งต้นทุนในการผลิตจะขึ้นอยู่กับราคาของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอลสังเคราะห์จะได้มาจากปิโตรเคมี โดยเริ่มจากการใช้กรดเป็นตัวกระตุ้นในปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทิลีน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ กรดฟอสฟอริกที่อยู่บนตัวรองรับที่เป็นซิลิกาเจล ในปฏิกิริยานี้จะถูควบคุมด้วยไอน้ำความดันสูงที่ 300°C

ขั้นตอนในการผลิตเอทานอลด้วยการหมักจะประกอบด้วย การเตรียมวัตถุดิบ การหมัก การแยกและการทำให้บริสุทธิ์ สำหรับการผลิตเอทานอลด้วยมันสำปะหลัง จะเริ่มจากการย่อยแป้งเป็นน้ำตาลด้วยเอนไซม์ ซึ่งจะมีการย่อย 2 ครั้ง ได้แก่ การย่อยครั้งแรกหรือการทำให้เหลว โดยใช้กรดหรือเอนไซม์กลุ่มแอลฟาอะมิเลส (α -amylase) ที่มีกิจกรรมการย่อยที่อุณหภูมิประมาณ 90-100°C เพื่อให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงและมีความหนืดลดลงด้วยการย่อยครั้งที่สองหรือการเปลี่ยนแปลงให้เป็นน้ำตาล ขั้นตอนนี้จะใช้เอนไซม์กลูโคอะมิเลส (Glucoamylase) ย่อยเด็กซ์ทรินให้ได้น้ำตาลที่ยีสต์สามารถนำไปใช้ได้ซึ่งเอนไซม์นี้จะมีการย่อยที่อุณหภูมิประมาณ 55-65°C หลังจากที่ผ่านมากระบวนการย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลแล้วต่อไปจะเป็นขั้นตอนการหมักน้ำตาลด้วยยีสต์ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการหมักจะอยู่ที่ 30-35°C เมื่อเสร็จสิ้นจากการหมักจะได้สิ่งที่เรียกว่า น้ำสา ออกมา โดยน้ำสาจะมีเอทานอลประมาณ 10% โดยน้ำหนัก จากนั้นน้ำสาจะถูกส่งเข้าสู่กระบวนการกลั่น จะได้เอทานอลบริสุทธิ์ 95% และเข้าสู่กระบวนการดิงน้ำเพื่อให้ได้เอทานอลบริสุทธิ์ 99.5% ดังแสดงในรูปที่ 2.9

ในทางตรงกันข้าม หากเป็นกากน้ำตาลหรือน้ำอ้อยที่มีการปรับความเข้มข้นให้เหมาะสมแล้วสามารถนำไปหมักได้เลย สำหรับการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล เริ่มจากการนำกากน้ำตาลมาเจือจางด้วยการผสมน้ำแล้วนำไปหมักด้วยยีสต์เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งกระบวนการหมักจะเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมื่อหมักแล้วจะได้ไบโอเอทานอล ซึ่งจะถูกส่งต่อไปยังหอกลั่นเพื่อให้ได้ไบโอเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 95% จากนั้นก็จะถูกนำมาผ่านกระบวนการดิงน้ำเพื่อให้ได้ไบโอเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.5%



รูปที่ 2.9 กระบวนการผลิตเอทานอลจากมันสำปะหลัง

2.6 ไดเอทิลอีเทอร์

ไดเอทิลอีเทอร์นิยมเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า อีเทอร์ สารประกอบชนิดนี้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี มีจุดเดือดต่ำ มีกลิ่นเฉพาะค่อนข้างแรง นิยมใช้เป็นตัวทำละลาย ยาสลบ ส่วนผสมของยาคลายเครียด สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของไดเอทิลอีเทอร์แสดงในตารางที่ 2.3 จากข้อมูลนี้พบว่าไดเอทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนที่สูงประมาณ 85-96 มีค่าความสามารถในการระเหยได้สูง และค่าความสามารถในการจุดติดไฟที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้มีความนิยมในการนำไดเอทิลอีเทอร์มาเป็นสารช่วยติดเครื่องยนต์ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ไดเอทิลอีเทอร์นั้นยังมีแนวโน้มที่จะเป็นเชื้อเพลิงที่ดี

เนื่องจากให้ค่าพลังงานสูงกว่าเอทานอลมีปริมาณของออกซิเจนสูง (Widayat, 2013) แต่ยังมีข้อมูลการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติทางเชื้อเพลิงเครื่องยนต์ดีเซลของสารประกอบชนิดนี้ไม่มากนัก ในปี 2011 Sezer (Sezer, 2011) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับอุณหภูมิศาสตร์ ประสิทธิภาพและการปลดปล่อยแก๊สของเครื่องยนต์ดีเซลโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ไดเมทิลอีเทอร์และไดเอทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงเมื่อเติมสารทั้งสองในน้ำมันดีเซลด้วยสัดส่วนที่เท่ากันพบว่าประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ดีเซลขึ้นใกล้เคียงกันแต่มีการใช้เชื้อเพลิงปริมาณต่างกัน คือ ถ้าเติมไดเมทิลอีเทอร์ต้องเพิ่ม 64% และเติมไดเอทิลอีเทอร์ต้องเพิ่ม 32%

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether, Wikipedia)

คุณสมบัติ	ไดเอทิลอีเทอร์
สูตรโมเลกุล	$C_4H_{10}O$ or $C_2H_5OC_2H_5$
มวลโมเลกุล (g/mol)	74.12
ลักษณะ	ของเหลวใสไม่มีสี
ความหนาแน่นสถานะของเหลว (g/ml)	0.7134
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}C$, K)	-116.3, 156.85
จุดเดือด ($^{\circ}C$, K)	34.6, 307.75
ความสามารถในการละลายในน้ำที่ $20^{\circ}C$ (g/100 ml)	6.9
ความหนืดที่ $25^{\circ}C$ (cP)	0.224
ค่าซีเทน	85-96
ค่ามาตรฐานการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี, $\Delta_f H^{\circ}_{liquid}$ (kJ/mol)	-271.2
ค่ามาตรฐานการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี, $\Delta_f H^{\circ}_{gas}$ (kJ/mol)	-252.7
ค่าเอนทัลปีของการเผาไหม้, $\Delta_c H^{\circ}_{gas}$ (kJ/mol)	-2,726.3

2.7 การผลิตไดเอทิลอีเทอร์

ไดเอทิลอีเทอร์นั้นเป็นผลิตภัณฑ์รองที่ได้มาจากกระบวนการผลิตเอทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทิลีน ซึ่งโดยทั่วไปแล้วไดเอทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้ 2 วิธี หนึ่งการผลิตในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีสมบัติความเป็นกรดเช่น $l-Al_2O_3$, H-ZSM-5 Silica- Al_2O_3 , WO_3 , $FePO_4$, $ZnPO_3$ และ TiO_2 เป็นต้น ซึ่งจะเกิดขึ้นในสภาวะแก๊สและมีการป้อนสารเข้าสู่ถังปฏิกรณ์เคมีอย่างต่อเนื่อง โดยผลิตภัณฑ์ในปฏิกรณ์นั้นจะเกิดเมื่อสารเอทิลีนที่เป็นสารตั้งต้นสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่เหมาะสมแล้วจึงเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งจะถูกส่งไปยังหน่วยควบแน่นและหน่วยแยกสารเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ในลำดับต่อไป ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีคือผลผลิตค่อนข้างสูงและมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) แต่จะมีข้อเสียในส่วนการสิ้นเปลืองพลังงานทั้งในขั้นตอนการเปลี่ยนไอก่อนและความร้อนสำหรับปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิมากกว่า $200^{\circ}C$ และวิธีที่สองคือ การผลิตในถังปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (Semi-batch reactor) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ในสภาวะของเหลวเช่นเดียวกับสารตั้งต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ได้แก่ กรดซัลฟูริกและกรดฟอสฟอริก เป็นต้น โดยวิธีจะมีการเติมสาร

ตั้งต้นเข้าไปอย่างต่อเนื่อง และในที่สุดก็จะได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปแบบของไอเหมือนในวิธีการที่หนึ่ง ซึ่งมีข้อดีคือได้ผลผลิตจำนวนมากกว่าเมื่อใช้เวลาเท่ากับวิธีแรกและมีอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่ำกว่า ซึ่งอยู่ในช่วง 130-160°C ซึ่งจะมีข้อเสียคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูญเสียไป จากทั้งสองวิธีที่ได้กล่าวมานั้น หน่วยแยกสารค่อนข้างมีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากในปฏิกิริยานี้จะได้น้ำออกมาพร้อมกับไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นนี้จะไปเจือจางความเข้มข้นไดเอทิลอีเทอร์และทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้จากงานวิจัยพบว่าเมื่อทำการผลิตด้วยวิธีที่สอง ที่อุณหภูมิ 160°C มีความเหมาะสมที่จะผลิตไดเอทิลอีเทอร์ซึ่งจะได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงถึง 90%

2.7.1 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสูญเสียน้ำไปจากโมเลกุล โดยจะเกิดได้เมื่อใช้กรดบรอนสเตด (Bronsted acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งกรดตัวนี้จะทำหน้าที่ให้โปรตอนแก่หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีทั้งของเหลวและของแข็ง ดังตัวอย่างต่อไปนี้

2.7.1.1 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

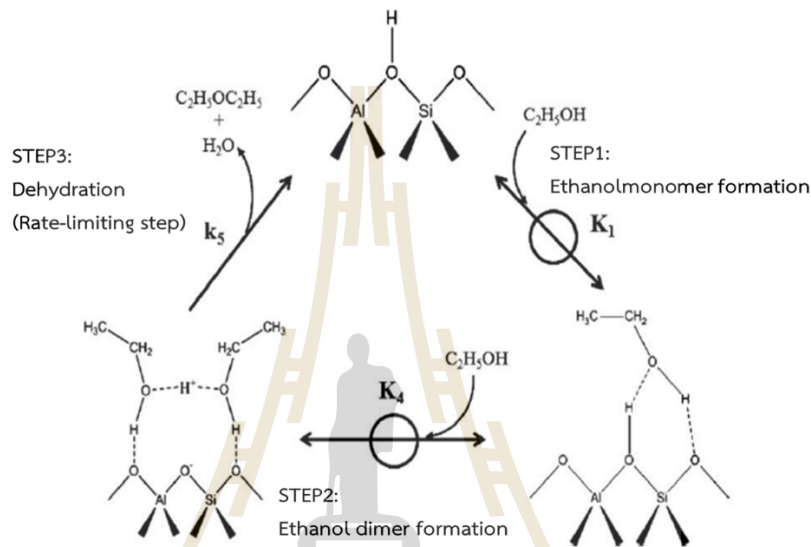
ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นในสถานะของเหลว ซึ่งเมื่อนำเอทานอลมาผสมกับกรดซัลฟิวริก ซึ่งกรดตัวนี้จะทำหน้าที่ให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+) แก่โมเลกุลของเอทานอลแล้วเกิดเป็น Ethyloxonium ion โดยที่โมเลกุล Ethyloxonium ion แยกตัวให้น้ำ 1 โมเลกุลแล้วทำการรวมกับโมเลกุลของเอทานอลอย่างละ 1 โมล เป็น Diethyloxonium ion 1 โมเลกุล หลังจากนั้น Diethyloxonium ion จะทำการปล่อย H^+ เพื่อเปลี่ยนเป็นไดเอทิลอีเทอร์ในลำดับต่อไป ทั้งนี้ระบบจะต้องดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่า 160°C เพื่อป้องกันการเกิดเอทิลีนและมีหน่วยแยกไดเอทิลอีเทอร์ต่อจากนั้นเพื่อป้องกันการปฏิกิริยาย้อนกลับ

2.7.1.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์โดยมีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

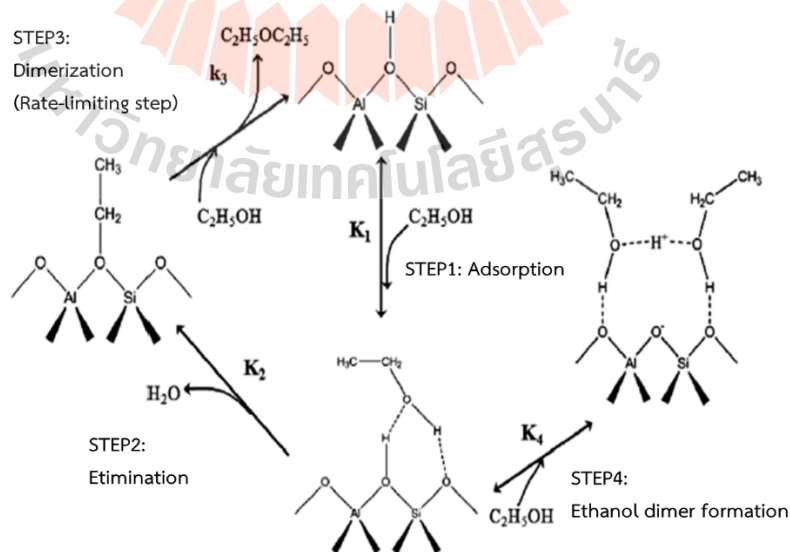
ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นในสถานะแก๊สซึ่งมี 2 กลไกที่มีผู้ได้ทำการศึกษาไว้ ได้แก่

1. กลไกการเกิดการสังเคราะห์ไดเอทิลอีเทอร์แบบ ethanol dimerization ที่ได้นำเสนอโดย Phillips and Datta (Phillips, 1997) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งขั้นตอนแรกโมเลกุลของเอทานอลนั้นจะถูกดูดซับเข้าไปที่ Bronsted acid site เพื่อเกิดเป็น Ethanol monomer และหลังจากนั้นเอทานอลอีกโมเลกุลหนึ่งจะถูกดูดซับร่วมกับโมเลกุลแรกที่ Bronsted acid site ใกล้เคียงเพื่อเกิดเป็น Ethanol dimer หลังจากนั้น Ethanol dimer จะเกิดการดีไฮเดรชันเพื่อทำการกำจัดน้ำและหลุดออกจาก Bronsted acid site และเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์

2. กลไกการเกิดการสังเคราะห์ไดเอทิลอีเทอร์แบบ Ethoxide-mediated ขั้นตอนที่ 1 เริ่มจากการดูดซับโมเลกุลของเอทานอลที่ Bronsted acid site เพื่อเกิดเป็น Ethanol monomer ต่อมาเกิดการ Eliminate ของ Ethanol monomer เป็น Ethoxide-intermediate และได้นำออกมา ซึ่งส่วนนี้จะทำปฏิกิริยาโมเลกุลของเอทานอล เพื่อหลุดออกมาจาก Bronsted acid site เป็นไดเอทิลอีเทอร์และให้น้ำออกมาอีก 1 โมเลกุล ทั้งนี้ไดเอทิลอีเทอร์ยังสามารถเกิดจากดูดซับ 2 โมเลกุลของเอทานอลเหมือนในขั้นตอนที่ 1 อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดการ diethyl ether แบบ Ethanol dimerization ที่เกิดขึ้นบน H^+ ในโครงสร้างของซีโอไลต์ (Chiang, 2010)



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดการ diethyl ether แบบ Ethoxide-mediated ที่เกิดขึ้นบน H^+ ในโครงสร้างของซีโอไลต์ (Chiang, 2010)

2.7.1.3 การใช้งานไดเอทิลอีเทอร์

โดยทั่วไปไดเอทิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลายที่ถูกใช้ในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากไดเอทิลอีเทอร์มีความสามารถในการละลายน้ำอย่างจำกัด จึงนิยมใช้ไดเอทิลอีเทอร์สำหรับการสกัดสารต่าง ๆ เมื่อไดเอทิลอีเทอร์ผสมกับน้ำพบว่าไดเอทิลอีเทอร์มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ โดยชั้นที่เป็นเฟสของอีเทอร์อยู่ชั้นบนและเฟสของน้ำอยู่ชั้นล่าง

ไดเอทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นเป็นตัวทำละลายสำหรับการทำปฏิกิริยา “Grignard” และปฏิกิริยาอื่น ๆ อีกมากมายที่เกี่ยวข้องกับสารออร์แกโนเมทัลลิก โดยไดเอทิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลายที่สำคัญสำหรับการผลิตแผ่นพลาสติกจากเซลลูโลส เช่น แผ่นเซลลูโลสอะซิเตต เป็นต้น นอกจากนี้ไดเอทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนที่สูงโดยมีค่าสูงถึง 85–96 และมีค่าความสามารถในการระเหยสูงและมีค่าความสามารถในการจุดติดไฟด้วยตนเองที่อุณหภูมิต่ำซึ่งทำให้ไดเอทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้เป็นสารเติมในเชื้อเพลิงที่ใช้ร่วมกับเครื่องยนต์ดีเซลและเบนซิน

สำหรับในวงการแพทย์ได้ใช้ประโยชน์จากไดเอทิลอีเทอร์เป็นยาสลบ ถูกใช้ครั้งแรกโดยหมอชาวอเมริกันชื่อ Crawford Williamson Long และได้ใช้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นยาสลบอย่างเป็นทางการในปี ค.ศ. 1846 นอกจากนั้นไดเอทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นส่วนผสมของยาคลายเครียดผลของไดเอทิลอีเทอร์ที่สามารถออกฤทธิ์เป็นยาสลบ จึงทำให้มีการนำไดเอทิลอีเทอร์เป็นส่วนผสมหนึ่งของยาคลายเครียด ถึงแม้ว่าการใช้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นส่วนผสมจะไม่เป็นที่นิยมมากนัก แต่เนื่องด้วยไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารที่ไม่มีพิษและสามารถใช้เป็นตัวทำละลายที่ดี การนำไดเอทิลอีเทอร์ไปใช้มักจะถูกผสมกับเอทานอล โดยของผสมดังกล่าวถูกวางจำหน่ายเป็นครั้งแรกเมื่อศตวรรษที่ 19 เป็นยาออกประสาทและยาคลายเครียดโดยบรรจุอยู่ในรูปของแคปซูลซึ่งมีส่วนประกอบของไดเอทิลอีเทอร์และเอทานอล ซึ่งการนำไดเอทิลอีเทอร์มารับประทานโดยตรงทำได้ยาก จึงทำให้ต้องมีการผสมกับยาที่มีส่วนผสมของเอทานอลก่อนรับประทาน ไดเอทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นยาสูดดม และเป็นสารเคมีสำคัญสำหรับการผลิตโคเคนบริสุทธิ์จึงทำให้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารเคมีที่ถูกควบคุมโดย United Nations Convention Against Illicit Traffic และ Psychotropic Substances

2.8 เครื่องยนต์ดีเซล

เครื่องยนต์เป็นจักรกลต้นกำลังที่ใช้งาน เพื่อนำไปขับเคลื่อนเครื่องยนต์และอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้แก่ เจนเนอเรเตอร์ (Generator) ระบบขนส่งกำลังของเครื่องยนต์ และอุปกรณ์ทางกล อย่างไรก็ตามการนำเครื่องยนต์ไปขับเคลื่อนในระบบต่าง ๆ นั้น จะต้องตรวจสอบความสามารถในการนำไปใช้งานซึ่งเครื่องยนต์จะสามารถทำงานให้มีประสิทธิภาพสูงได้นั้น จะต้องประกอบด้วยเครื่องยนต์ที่มีกำลังงานสูงและประหยัดเชื้อเพลิง มีการสูญเสียพลังงานไปกับชิ้นส่วนต่าง ๆ ที่ติดตั้งกับเครื่องยนต์น้อย ในขณะที่สมรรถนะของเครื่องยนต์เป็นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่ง ที่บ่งบอกความสามารถในการทำงานของเครื่องยนต์ภายหลังจากการออกแบบและการผลิตออกมา โดยศึกษาด้านสมรรถนะของเครื่องยนต์จะเป็นการคำนวณหา กำลังงานขับเคลื่อนและความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงว่าเหมาะสมกับการใช้งานต่าง ๆ หรือไม่

2.8.1 ทฤษฎีเครื่องยนต์ดีเซล

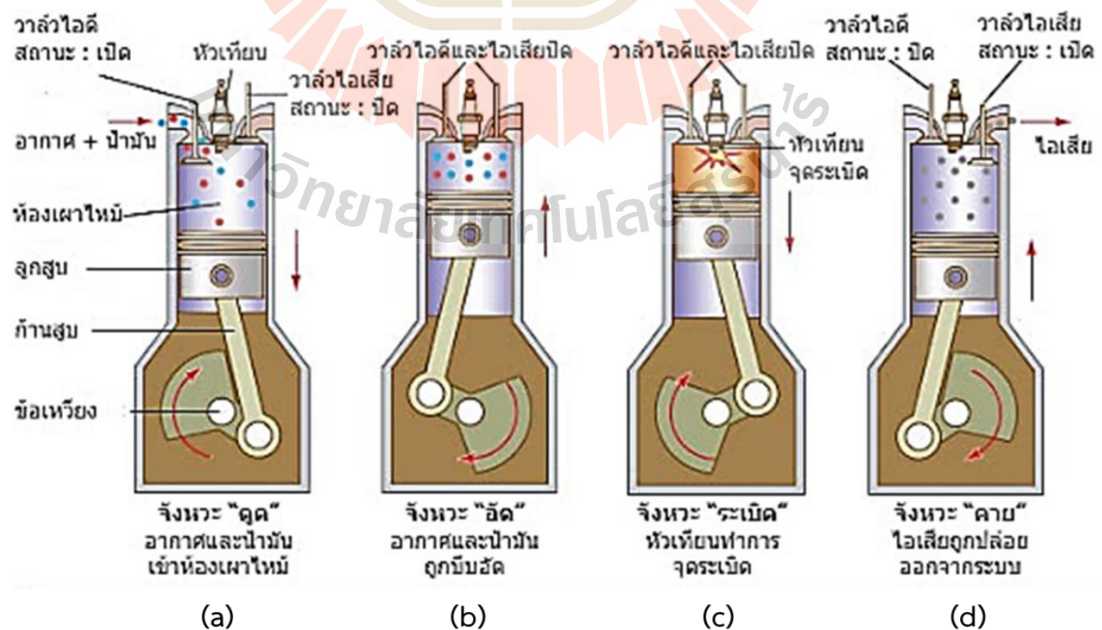
เครื่องยนต์ดีเซลโดยทั่วไปมีการทำงานแบบสี่จังหวะ (Four-Stroke Engine) โดยมีการหมุนของเพลาข้อเหวี่ยงสองรอบและมีการเคลื่อนที่ของลูกสูบขึ้นลงรวมสี่ครั้ง ในหนึ่งวัฏจักรของการทำงาน โดยจังหวะต่าง ๆ ของเครื่องยนต์สี่จังหวะประกอบด้วย จังหวะดูด จังหวะอัด จังหวะขยายตัว และจังหวะคายตัว ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

จังหวะที่ 1 จังหวะดูด (Intake Stroke) เป็นจังหวะที่อากาศถูกดูดเข้าไปในกระบอกสูบผ่านทางวาล์วไอดี (Intake Valve) ที่เปิดอยู่ในขณะที่วาล์วไอเสีย (Exhaust Valve) ปิดดังแสดงในรูปที่ 2.12(a)

จังหวะที่ 2 จังหวะอัด (Compression Stroke) เป็นจังหวะที่อากาศภายในกระบอกสูบถูกอัดให้ปริมาณลดลง ที่ปลายจังหวะอัดเชื้อเพลิงจะถูกฉีดและผสมกับอากาศจนเกิดการจุดระเบิดด้วยตัวเองและการเผาไหม้สารผสม ทำให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วดังแสดงในรูปที่ 2.12(b)

จังหวะที่ 3 จังหวะกำลังหรือจังหวะขยายตัว (Power Stroke หรือ Expansion Stroke) เป็นจังหวะที่สารผสมในกระบอกสูบเผาไหม้เปลี่ยนเป็นแก๊สไอเสีย ซึ่งมีอุณหภูมิและความดันสูงที่ขยายตัวอย่างรวดเร็วผลักดันให้ลูกสูบเคลื่อนที่ลง ในขณะที่วาล์วทั้งสองปิดอยู่ดังแสดงในรูปที่ 2.12(c)

จังหวะที่ 4 จังหวะคาย (Exhaust Stroke) เป็นจังหวะที่ลูกสูบเคลื่อนที่ขึ้นในขณะที่วาล์วไอเสียเริ่มเปิด ทำให้แก๊สไอเสียถูกนำออกมาจากห้องเผาไหม้บางส่วน จนเมื่อลูกสูบเคลื่อนที่ขึ้นสุด แก๊สไอเสียจะถูกนำออกจากห้องเผาไหม้จนหมดดังแสดงในรูปที่ 2.12(d)



รูปที่ 2.12 จังหวะการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซลสี่จังหวะ (บริษัทเอเชียอโตเวอคส์ จำกัด, ออนไลน์)

2.8.2 น้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ แต่จะมีช่วงจุดเดือดและความชื้นใสสูงกว่าน้ำมันออกเทน เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์ที่มีมูลฐานการทำงานแตกต่างจากเครื่องยนต์จุดระเบิด การจุดระเบิดเครื่องยนต์ดีเซลใช้ความร้อนที่เกิดจากการอัดอากาศอย่างมากภายในกระบอกสูบ แล้วฉีดเชื้อเพลิงเข้าไปเพื่อทำการเผาไหม้ ไม่ใช่การจุดระเบิดจากหัวเทียนเหมือนในเครื่องยนต์จุดระเบิด น้ำมันดีเซลสามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภทใหญ่ ๆ ดังนี้ (กฤษฎา มะณีรัตน์ และคณะ, 2556)

(1) น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องความเร็วรอบสูง (Automotive Diesel Oil) มีชื่อเรียกกันทั่วไปว่าน้ำมันโซล่า ในกิจการเดินเรือเรียกว่า มารีนแก๊สออยล์ (Marine Gas Oil; MGO) ซึ่งเป็นน้ำมันที่รัฐบาลไทยกำหนดให้มีค่าออกเทนอย่างต่ำ 47 โดยน้ำมันดีเซลให้ความเร็วรอบเกิน 1000 รอบต่อนาทีขึ้นไป ซึ่งได้แก่ รถยนต์เครื่องยนต์ดีเซล รถบรรทุกเล็ก รถบรรทุกใหญ่ รถแทรกเตอร์ เรือประมง เรือโดยสาร และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าในเรือเดินมหาสมุทร เป็นต้น

(2) น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องความเร็วรอบต่ำ (Industrial Diesel Oil) หรือกิจการเดินเรือเรียกว่า มารีนดีเซลออยล์ (Marine Gas Oil; MDO) ซึ่งเป็นน้ำมันที่รัฐบาลไทยกำหนดให้มีค่าซีเทนอย่างต่ำ 45 ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลหมุนปานกลางและหมุนช้าที่ความเร็วรอบต่ำกว่า 1000 รอบต่อนาที เช่น เครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่ที่ใช้กับเรือประมง เรือโดยสาร และเครื่องยนต์ดีเซลกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดใหญ่ เป็นต้น

น้ำมันดีเซลที่มีจำหน่ายตามสถานีจำหน่ายน้ำมันมีเฉพาะน้ำมันดีเซลความเร็วรอบสูง ส่วนน้ำมันดีเซลความเร็วรอบต่ำ บริษัทที่จำหน่ายน้ำมันจะจัดส่งโดยตรงไปที่โรงงานอุตสาหกรรม หน่วยงานหรือบริษัทที่ต้องการใช้ ตารางที่ 2.4 แสดงมาตรฐานคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชนิดต่าง ๆ (ประเสริฐ เทียนนิมิตร, 2547)

คุณสมบัติ	น้ำมันดีเซลรอบเร็ว		น้ำมันดีเซล 49		น้ำมันดีเซลชนิดพิเศษ	
	ขีดจำกัด	วิธีทดสอบ	ขีดจำกัด	วิธีทดสอบ	ขีดจำกัด	วิธีทดสอบ
ค่าความถ่วงจำเพาะ @15.6/15.6°C (60/60°F)	ต่ำสุด 0.82 สูงสุด 0.90	ASTM D1298	สูงสุด 0.920 -	ASTM D1298 -	สูงสุด 0.920 -	ASTM D1298 -
ค่าดัชนีซีเทน	ต่ำสุด 50	ASTM D976	ต่ำสุด 49	ASTM D976	ต่ำสุด 45	ASTM D976
ค่าซีเทน	ต่ำสุด 50	ASTM D613	ต่ำสุด 49	ASTM D613	ต่ำสุด 45	ASTM D613
ความชื้นใสบแบบคินแมติก @40°C (104°F), cSt หรือ 50°C (122°F), cSt หรือ	1.8-5.0	ASTM D445	สูงสุด 8.0	ASTM D445	สูงสุด 8.0	ASTM D445
ความชื้นใสบแบบเฮย์โบลด์ @100°F, SUS หรือ @122°F, SUS	32-43 -	ASTM D445 -	สูงสุด 54 สูงสุด 6.0	ASTM D88 -	สูงสุด 54 สูงสุด 46	ASTM D88 -
จุดไหลเท °C, °F	สูงสุด 10(50)	ASTM D97	สูงสุด 16(60)	ASTM D97	สูงสุด 16(60)	ASTM D97

ตารางที่ 2.4 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชนิดต่าง ๆ (ประเสริฐ เทียนนิมิตร, 2547) (ต่อ)

คุณสมบัติ	น้ำมันดีเซลรอบเร็ว		น้ำมันดีเซล 49		น้ำมันดีเซลชนิดพิเศษ	
	ขีดจำกัด	วิธีทดสอบ	ขีดจำกัด	วิธีทดสอบ	ขีดจำกัด	วิธีทดสอบ
ปริมาณกำมะถัน (%โดยน้ำหนัก)	สูงสุด 1.0	ASTM D129 หรือสมมูล	สูงสุด 1.0	ASTM D129 หรือสมมูล	สูงสุด 1.5	ASTM D129 หรือสมมูล
การกัดกร่อนของทองแดง (3 ชั่วโมงที่ 50°C)	สูงสุด NO.1	ASTM D130	-	-	-	-
กากถ่าน (คอนรัดสัน) %โดยน้ำหนัก	สูงสุด 0.05	ASTM D189	-	-	สูงสุด 0.02	ASTM D189
น้ำและตะกอน	สูงสุด 0.05	ASTM D2709	สูงสุด 0.3	ASTM D2709	สูงสุด 0.3	ASTM D2709
เถ้า (%โดยน้ำหนัก)	สูงสุด 0.01	ASTM D482	สูงสุด 0.02	ASTM D432	สูงสุด 0.02	ASTM D432
จุดวาบไฟ (PM) °C, °F	ต่ำสุด 52(125)	ASTM D93 ASTM D86	ต่ำสุด 52(125)	ASTM D93	ต่ำสุด 52(125)	ASTM D93
การกลั่น: 90% ที่ °C, °F	สูงสุด 370(698)	-	-	-	-	-
สี ASTM	สูงสุด 2.5	ASTM D1500	สูงสุด 4.0	ASTM D1500	ต่ำสุด 4.5 สูงสุด 7.5	ASTM D1500
ค่าความเป็นกลาง: ค่าความเป็นกรดแก่ mg KOH/g	-	-	-	-	ไม่มี	ASTM D974

2.8.3 การทดสอบสมรรถนะของเครื่องยนต์

เครื่องยนต์เป็นจักรกลต้นกำลังที่ให้กำลังงาน เพื่อนำไปขับเคลื่อนจักรกลและอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้แก่ เจนเนอเรเตอร์ (Generator) และอุปกรณ์ทางกล อย่างไรก็ตาม การนำเครื่องยนต์ไปขับเคลื่อนจักรกลแบบต่าง ๆ นั้น จะต้องมีการตรวจสอบความสามารถในการนำไปใช้งาน ได้แก่ กำลังงาน ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิง และประสิทธิภาพเครื่องยนต์ ซึ่งในการพิจารณาเกี่ยวกับความสามารถของการนำไปใช้งานทางด้านกำลังงาน ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิง และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์นั้น จะเป็นการทดสอบเครื่องยนต์ว่า มีความสามารถที่จะนำมาติดตั้งและขับเคลื่อนจักรกล และอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้หรือไม่

2.8.3.1 ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะเบรค

ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิง (Fuel Consumption) เป็นปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งที่ใช้ในการกำหนดสมรรถนะของเครื่องยนต์ และเป็นปัจจัยที่ใช้พิจารณาการเลือกใช้เครื่องยนต์ โดยปกติประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ได้จากความสามารถในการทำงานหรือกำลังที่ส่งออกที่เพลาช้อเหวี่ยงต่อ

ปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ไปในเวลานั้น ดังนั้น ถ้าต้องการคำนวณหาอัตราส่วนระหว่างน้ำมันเชื้อเพลิงต่อเวลา และต่อกำลังงานที่เครื่องยนต์สามารถผลิตได้เรียกว่า ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิง

ดังนั้น ถ้าต้องการคำนวณหาค่าความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะที่ขึ้นกับกำลังงานของเบรค (Break Specific Fuel Consumption, BSFC) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากอัตราการไหลของมวลน้ำมันเชื้อเพลิงต่อกำลังงานที่เครื่องยนต์ผลิตได้ และสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$BSFC = \frac{\dot{m}_f}{P_e} \quad (2.3)$$

โดยที่ $BSFC$ คือความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะเบรค (Specific Fuel Consumption), $g \cdot kW^{-1} \cdot hr^{-1}$

\dot{m}_f คืออัตราการไหลของมวลน้ำมันเชื้อเพลิงจากการวัดปริมาตรของน้ำมันภายในกระบอกน้ำมัน, $kg \cdot s^{-1}$

P_e คือกำลังไฟฟ้า, kW

2.8.3.2 ประสิทธิภาพทางความร้อน

ประสิทธิภาพทางความร้อน (Thermal Efficiency) ของเครื่องยนต์เป็นความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานที่เครื่องยนต์ส่งออกมา (Power Output) และพลังงานที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง ในสภาวะนั้นไม่สามารถนำมาใช้งานได้ทั้งหมด เนื่องจากมีความร้อนบางส่วนที่ต้องสูญเสียไปกับการระบายแก๊สร้อนหรือแก๊สไอเสีย ซึ่งถือว่ามีปริมาณการสูญเสียมากที่สุดในเครื่องยนต์ ดังนั้นการสูญเสียความร้อนดังกล่าวเป็นสาเหตุทำให้ประสิทธิภาพทางความร้อนลดลง โดยที่ประสิทธิภาพทางความร้อนของเครื่องยนต์ (Thermal Efficient, η_{th}) หาได้จาก

$$BSFC = \frac{\text{Power Output}}{\text{Energy Input}} \quad (2.4)$$

โดยที่ $Power$ คือกำลังงานที่เครื่องยนต์ส่งออกมา, kW

$Energy Input$ คือพลังงานที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากผลคูณของอัตราการไหลของน้ำมันเชื้อเพลิง (Mas Flow Rate, \dot{m}_f) และค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิง (Heating Value, Q_{HV}) นั่นคือ

$$Energy Input = \dot{m}_f Q_{HV} \quad (2.5)$$

2.8.3.3 ไอเสียจากเครื่องยนต์

คาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) เป็นก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารประกอบคาร์บอน เป็นก๊าซที่ไม่มีสีไม่มีรส และกลิ่น เบากว่าอากาศทั่วไป เมื่อหายใจเข้าไปก๊าซนี้จะรวมตัวกับฮีโมโกลบิน (Hemoglobin) ในเม็ดเลือดแดงได้มากกว่าออกซิเจนถึง 200-250 เท่า เกิดเป็นคาร์บอกซีฮีโมโกลบิน (Carboxyhemoglobin) ซึ่งลดความสามารถในการนำออกซิเจนจากปอดไปยังเนื้อเยื่อต่างๆ อาการทั่วไปเมื่อร่างกายได้รับ CO คือ จะทำให้เวียนศีรษะ ปวดศีรษะ อ่อนเพลีย เพราะสมองได้รับออกซิเจนน้อย ถ้าความเข้มข้นของ คาร์บอนมอนนอกไซด์ในอากาศสูงมาก ผู้ที่ได้รับจะมีอาการรุนแรง หมดสติ และเสียชีวิตได้ทันที

ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ออกไซด์ของไนโตรเจนประกอบด้วย ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ไนตริกออกไซด์ (NO) ไดไนโตรเจนออกไซด์ (N₂O₃) ไนโตรเจนออกไซด์ (NO₂) ไดไนโตรเจนเตตระออกไซด์ (N₂O₄) และ ไดไนโตรเจนเพนต็อกไซด์ (N₂O₅) ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงต่างๆ ซึ่งมีผลต่อผู้ป่วยโรคหอบหืด และกระตุ้นการเกิดหลอดลมตีบตันมากขึ้น

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (HC) เป็นก๊าซพิษที่มีกลิ่นเหม็นมาก เป็นสารที่มีธาตุไฮโดรเจน (H) และธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (C) ซึ่งไฮโดรคาร์บอนเป็นสารที่เป็นองค์ประกอบของเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมัน ในสภาพที่มีการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะทำให้เกิดหมอกขาว กระทบต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้เกิดอาการระคายเคืองต่อเยื่อบุทางเดินลมหายใจ ตา นอกจากนี้ยังมีผลในการทำลายคลอโรฟิลล์ของพืชและทำให้เนื้อเยื่อของใบตาย และยังสามารถทำให้โลหะผุกร่อน

อุณหภูมิจากท่อไอเสีย ไม่ได้ถือว่าเป็นมลพิษที่เกิดจากท่อไอเสีย แต่ว่าอุณหภูมิของท่อไอเสียมีผลทำให้สภาพอากาศบริเวณโดยรอบร้อนขึ้นได้ถ้ามีการปลดปล่อยออกมาจากยานพาหนะหลายๆคันพร้อมกัน โดยเฉพาะในเขตเมืองหลวงหรือบริเวณที่มีการจราจรแออัด

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานโครงการวิจัย (Sheng, 2014; Widayat, 2013; Ciftci, 2012; Varisti, 2007) ได้มีการศึกษาการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดซึ่งจากข้อมูลงานวิจัยเหล่านี้ ทำให้ได้แนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะการเกิดปฏิกิริยาได้ สรุปได้ดังนี้

Widayat และคณะ (Widayat, 2013) ได้วิจัยการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 Alumina และ H-zeolite ซึ่ง HZSM-5 เป็นซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์และ H-zeolite ได้จากธรรมชาติซึ่งได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อุณหภูมิ 140°C ความดัน 1 บรรยากาศ และเอทานอลมีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 95% เป็นสารตั้งต้นโดยอาศัยไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ จากผลการทดลองพบว่า H-zeolite สามารถผลิต Diethyl ether ได้ แต่ HZSM-5 นั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นน้ำและบางส่วนเป็นเอทิลีน

Varisli และคณะ (Varisli, 2007) ศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Heteropoly acid สามชนิดได้แก่ silicotungstic acid (STA), molybdophosphoric acid (MPA) และ TPA กับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Packed bed มีอัตราการไหลเท่ากับ 44.2 ml/min ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมานั้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-TCD ที่ต่อเข้ากับเตาปฏิกรณ์เคมี ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 140-250°C ปริมาณของน้ำ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และ space time กับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180°C ผลิตภัณฑ์หลักคือไดเอทิลอีเทอร์ ส่วนที่อุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณของเอทิลีนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น

Sheng และคณะ (Sheng, 2014) ได้ศึกษาการผลิต ethylene จาก ethanol ด้วยปฏิกิริยา catalytic dehydration โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Alkali-Treated HZSM-5 zeolite ซึ่งเป็นการนำเอา HZSM-5 zeolite มาผ่านการปรับปรุงสมบัติด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้น Alkali Treated HZSM-5 zeolite ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ด้วย XRD พบว่า มีเพียงโครงสร้างของ MFI และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะมีผลต่อการเกิดผลึกและเมื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมขนาดเล็กด้วย NH_3 -TDP พบว่าค่าทั้งสองจะลดลงเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น จากนั้นได้มีการทดสอบประสิทธิภาพของ Alkali-Treated HZSM-5 zeolite ใน continuous fixed-bed microreactor ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.4 โมลาร์

Ciftci และคณะ (Ciftci, 2012) ได้ศึกษาการผลิต dimethyl ether, diethyl ether และ ethylene จาก alcohol โดยการใช้ TPA@MCM-41 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการปรับปรุงสมบัติของ tungstophosphoric acid (TPA) ด้วยสารละลาย MCM-41 ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า TPA@MCM-41 มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า TPA บริสุทธิ์ และงานวิจัยนี้ยังศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ TPA@MCM-41 โดยพบว่าปฏิกิริยา dehydration ของเอทานอลและเมทานอล เกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี สำหรับสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลจะเข้าใกล้ 1 ที่สภาวะ 300°C ในระยะเวลา 0.27 s.g/cm³ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TPA@MCM-41 และค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ จากปฏิกิริยา dehydration ของเอทานอล จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 180-400°C ส่วนร้อยละผลได้ของเอทิลีนจะประมาณ 100% เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 200°C และร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ จากการใช้ตัวเร่งชนิด TPA@MCM-41 จะได้ค่าสูงสุดที่ 200°C

จิระวัฒน์ พันธนิษฐ์ และไพศาล คงคาอุยผาย (2550) เป็นกลุ่มที่ได้ริเริ่มศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้แก้วกลบเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ภายใต้ความดันอัตโนมัติ ที่มีเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแก้วกลบต่อซิลิกาโซล ดังนี้ 0 50 70 90 และ 100 และมีการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นอื่น ๆ เช่น $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 16.21-33.28, $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6.47-8.60 โดยคงที่อัตราส่วนโดยโมลของ TEAOH/ Al_2O_3 เท่ากับ 2.6 ซึ่งมีสภาวะของการ

ไฮโดรเทอร์มัลอยู่ที่ 150°C ความดันเริ่มต้นที่ 1 บรรยากาศ และมีความเร็วรอบในการกวนที่ 250 rpm โดยใช้ระยะเวลา 4 วัน เพื่อตกผลึกซีโอไลต์ชนิดนี้ออกมา จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่สังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ให้ค่าร้อยละผลได้ 100% จากการเทียบผลของ XRD กับรูปแบบ XRD มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิดนี้ คืออัตราส่วนโดยโมลของแก้วแอลบต่อซิลิกาโซล $50 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 21.2 และ $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 7.9 ผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ตรวจสอบได้นั้นมีลักษณะที่คล้ายเข็ม เมื่อตรวจสอบสมบัติพื้นผิวพบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยอยู่ที่ $469 \text{ m}^2/\text{g}$ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่ 5.3 \AA

Gujar และ Price (2002) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 สารตั้งต้นที่ใช้ในงานนี้ ประกอบไปด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซิลิกาโซล ผงอะลูมิเนียม และมีเตตระเอทิล-แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ในขั้นตอนแรก คือ การเตรียมสารประกอบเจล จากสารตั้งต้นที่กล่าวไว้ข้างต้น ด้วยเทคนิคโซล-เจล จากนั้นนำเจลที่ได้ใส่ลงในชุดปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลซึ่งมีสภาวะดังต่อไปนี้ อุณหภูมิ 150°C ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ และมีความเร็วรอบของการหมุนปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลอยู่ที่ 20 rpm ทำการศึกษาระยะเวลาในการตกผลึก ในช่วง 0 ถึง 6 วัน หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกอบที่ 120°C และเผาที่อุณหภูมิ 550°C พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 เกิดขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ น้อยกว่า 20 และใช้ $\text{TEA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ น้อยกว่า 1.2 ในส่วนของรูปร่างผลึกนั้นจะมีลักษณะคล้ายเข็ม ซึ่งมีขนาดโดยประมาณอยู่ที่ $1\text{-}2 \text{ \mu m}$ ภายในโครงสร้างมีขนาดรูพรุนเท่ากับ $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ ผลึก SUZ-4 นั้น เติบโตอย่างรวดเร็วในเวลา 1 ถึง 3 วัน และพบว่าซีโอไลต์ชนิด Mordenite (MOR) และ Phillipite (PHI) เป็นเฟสที่มีการเกิดขึ้นปะปนมาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดนี้

Lukyanov และคณะ (1999) ศึกษาสมบัติความเป็นกรดและความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยเทคนิค FTIR และทดสอบผ่านปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของ n-hexane โดยมีซีโอไลต์ 2 ชนิดที่ทำการศึกษาในงานนี้ ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด FER ที่สังเคราะห์มาจากบริษัท BP Chemical และซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในงานนี้ ซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดนี้ ทำการแลกเปลี่ยนประจุด้วยสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตเข้มข้น 1 M จากนั้นทำการกรองและล้างซีโอไลต์ แล้วนำซีโอไลต์ที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C พบว่ามีการแลกเปลี่ยนประจุในโครงสร้างของ H,K-SUZ-4 ถึง 77% จากนั้นนำซีโอไลต์ทั้ง 2 ที่ได้ไปศึกษาสมบัติกายภาพและเคมีพื้นผิวและนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา n-hexane จากซีโอไลต์ 2 ชนิด จากการวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกของซีโอไลต์ด้วย SEM พบว่า SUZ-4 มีรูปร่างคล้ายเข็ม โดยมีความยาวเฉลี่ย $0.1\text{-}1.5 \text{ \mu m}$ ในส่วนของ FER มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว มีความยาวเฉลี่ย $0.1\text{-}1 \text{ \mu m}$ จากการวิเคราะห์โครงสร้างข้อมูลผลึกพบว่า SUZ-4 มีระบบรูพรุนแบบสามมิติ ที่มีช่องว่างจากวงแหวนขนาด 10 อะตอม ขนานอยู่กับแกนแนวตั้ง (c-axis) ซึ่งตัดกันกับช่องว่างจากวงแหวนขนาด 8 อะตอม สองทิศทางในระนาบ [001] ต่อมาการวิเคราะห์การปริมาณ ความแข็งแรง และความสามารถในการเข้าถึงได้ ของตำแหน่งที่เป็นกรดในโครงสร้าง H,K-SUZ-4 และ H-FER ทำการศึกษาด้วยเทคนิค

ดังต่อไปนี้ FTIR NH₃-TPD และการดูดซับด้วย n-hexane และ isobutene จากผล IR spectrum พบว่า H,K-SUZ-4 ประกอบไปด้วยกลุ่ม terminal silanol ($\equiv\text{SiOH}$) และกลุ่มพันธะไฮดรอกซิล (bridging hydroxygroup, $\equiv\text{Al(OH)Si}\equiv$) ที่ความยาวคลื่น 3,746 และ 3,603 cm^{-1} ซึ่งซีโอไลต์ทั้งสองตัวนั้นแสดงให้เห็นถึงค่าความแข็งแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดเหมือนกัน และปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรด ในของโครงสร้าง ที่ตรวจสอบด้วยการดูดซับแก๊สแอมโมเนียพบว่า H,K-SUZ-4 มีค่าเท่ากับ 10.2×10^{20} sites/g และ FER มีค่าเท่ากับ 11.8×10^{20} sites/g ถึงแม้ว่า ซีโอไลต์ H,K-SUZ-4 จะมีปริมาณตำแหน่งกรดที่น้อยกว่า แต่ตำแหน่งของพันธะของไฮดรอกซิลในโครงสร้าง เมื่อตรวจสอบด้วยการดูดซับโมเลกุลของ n-hexane และ iso-butane พบว่า H,K-SUZ-4 สามารถเข้าถึงได้ง่ายกว่า H-FER ในส่วนของการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของ n-hexane ที่ 400°C ของซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ n-hexane เพิ่มขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยการทำปฏิกิริยาแบบการตัดโซ่โมเลกุลให้เล็กลง (Cracking) เพื่อให้ได้ไฮโดรเจน และ C₁-C₄ เป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ต่อการเกิดปฏิกิริยาพบว่ามีความแตกต่างกันน้อยมาก แต่หลังจากการทำปฏิกิริยาพบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีอัตราการเสื่อมสภาพหลังทำปฏิกิริยาช้ากว่าซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ซึ่งผลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ SUZ-4 มีศักยภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี

Jiang และคณะ (2004) ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์โดยมีซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยอัตราส่วนโดยโมล ดังนี้ 16.21 SiO₂:Al₂O₃:7.92 K₂O:1.83 TEOH:506.39 H₂O ทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 165°C เป็นเวลา 2 วัน โดยมีความเร็วรอบ 500 rpm ซึ่งเมื่อได้ซีโอไลต์ K-SUZ-4 แล้ว จะถูกนำไปแลกเปลี่ยนประจุในโครงสร้าง ด้วยสารละลาย NH₄NO₃ เพื่อให้ซีโอไลต์อยู่ในรูป H-SUZ-4 โครงสร้างของซีโอไลต์หลังจากการแลกเปลี่ยนประจุ เมื่อตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ในท้ายสุดด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างเดิม และจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค NH₃-TPD และ pyridine-IR พบว่าในโครงสร้างซีโอไลต์ H-SUZ-4 ประกอบไปด้วยตำแหน่งที่เป็นกรดแข็งแรง ซึ่งเป็นผลมาจากกรดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนประจุ จากนั้นทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลในปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง โดยทำการศึกษากับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 2 ชนิดได้แก่ H-ZSM-5 และ H-SUZ-4 ที่เตรียมไว้ ผลการทดลองพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลบนตัวเร่งทั้งสองชนิดคล้ายกันในช่วง 225-300°C แต่ซีโอไลต์ H-SUZ-4 จะให้ค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่า H-ZSM-5 ที่อุณหภูมิมากกว่า 250°C ในงานวิจัยนี้ H-SUZ-4 แสดงสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลได้ดี รวมถึงมีเสถียรภาพสูงและยังสามารถใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ได้อีกด้วย

Chiang และ Bhan (2009) ทำการศึกษาในหัวข้อเรื่อง ผลของตำแหน่งกลุ่มไฮดรอกซิลต่ออัตราและกลไกคู่ขนานของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดกรดดังนี้ ซีโอไลต์ชนิด FER MFI และ MOR ที่ถูกแลกเปลี่ยนประจุให้อยู่ในรูป H-form ในส่วนปฏิกิริยาดีไฮเดร

ชั้นของเอทานอลเกิดขึ้นในชุดปฏิกรณ์เบตนิ่ง ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 95-136°C จากผลการทดลองพบว่า มีการเกิดขึ้นของไดเอทิลอีเทอร์ (DEE) ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สถานะเดียวกันและ H-MOR ให้คาร์บอนผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์ สูงที่สุด โดยมี H-MFI และ H-FER ลดลงตามลำดับ ไดเอทิลอีเทอร์ ที่เกิดขึ้นนั้นจะแปรผันอย่างมากกับค่าความดันย่อยของเอทานอล ซึ่งการเกิดขึ้นของไดเอทิลอีเทอร์นี้ เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาผ่านโมเลกุลของเอทานอลโตเมอร์ ในการทดลองกับแก๊สผสมเอทานอลกับเอทิลีนพบว่าอัตราการสังเคราะห์ไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-FER มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความดันของเอทิลีนเพิ่มขึ้นสะท้อนให้เห็นว่าเกิดการดูดซับด้วยแรงอ่อน ๆ ของเอทานอลโตเมอร์ภายในโครงสร้างของ FER เมื่อเปรียบเทียบกับ H-MFI และ H-MOR ซึ่งส่งผลต่อการดูดซับร่วมและเกิดปฏิกิริยาของเอทิลีนกับเอทานอลบน FER ผลจลนพลศาสตร์ของเอทิลีนต่ออัตราการสังเคราะห์ไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-MFI H-MOR และ H-FER ชี้ไปสู่ข้อสรุปว่าเมื่อมีการใช้เอทานอลอย่างเดียวเป็นสารตั้งต้น เอทิลีนที่เกิดขึ้นนั้นเกิดผ่านกลไกสารมัธยันต์ Ethoxide เป็นหลัก ซึ่งพบได้เฉพาะ H-MOR เท่านั้นและอัตราการสังเคราะห์เอทิลีนนั้นไม่ได้ขึ้นกับค่าความดันย่อยของเอทานอล จากที่กล่าวมานี้ ได้ให้ข้อเสนอว่า H-MOR นั้นมีตำแหน่งกรดบรอนสเตดอยู่ในส่วนที่เป็นวงแหวนชนิด 8 อะตอม ของโครงสร้างภายในซึ่งโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดูดซับในนี้ (Ethanol monomer) ไม่สามารถเกิดเป็นสารมัธยันต์ของเอทานอลโตเมอร์ (Ethanol dimer) จากการดูดซับโมเลกุลของเอทานอลอีกหนึ่งโมเลกุลเนื่องจากถูกจำกัดด้วยขนาดของโครงสร้างภายใน H-MOR

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย ได้นำเสนอรายการสารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง สำหรับการเตรียมแก้วเคลือบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ และการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 รวมถึงเครื่องมือในการวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ในส่วนของการทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยา วิธีการทดลอง สภาวะในการทดลองและรวมถึงนำเสนอรายละเอียดเกี่ยวกับวิธีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. แกลบดิบ (จากโรงสีข้าวในอำเภอบึงขัง จังหวัดนครราชสีมา)
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96%wt. (Sulfuric acid, H_2SO_4)
3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85%wt. (Potassium hydroxide, KOH)
4. ซิลิกาโซล 40%wt. (Ludox AS-40)
6. ผงอะลูมิเนียม (Al powder)
5. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 20%wt. (Tetraethyl ammonium hydroxide, TEAOH)
6. น้ำกลั่น
7. เอทานอลบริสุทธิ์ 99.5%vol. (Absolute ethanol)
8. ไยควอตซ์ (Quartz wool)

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. เครื่องให้ความร้อนและปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (Hot plate with magnetic stirrer)
2. ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลขนาด 300 ml (Pressure Vessel) (รูปที่ 3.1)
3. หม้อสแตนเลสพร้อมน้ำมันแลกเปลี่ยนความร้อน
4. ตู้อบ (Oven)
5. เตาเผา (Chamber furnace)
6. เครื่องวัดค่าพีเอช (pH meter)
7. ชุดหม้อบดและชุดตะแกรงร่อน (Ball mill and sieve)
10. ถ้วยบดและครกบด
11. ชุดอัดไฮดรอลิกขนาดเล็ก
12. โถดูดความชื้น



รูปที่ 3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล และชุดให้ความร้อน

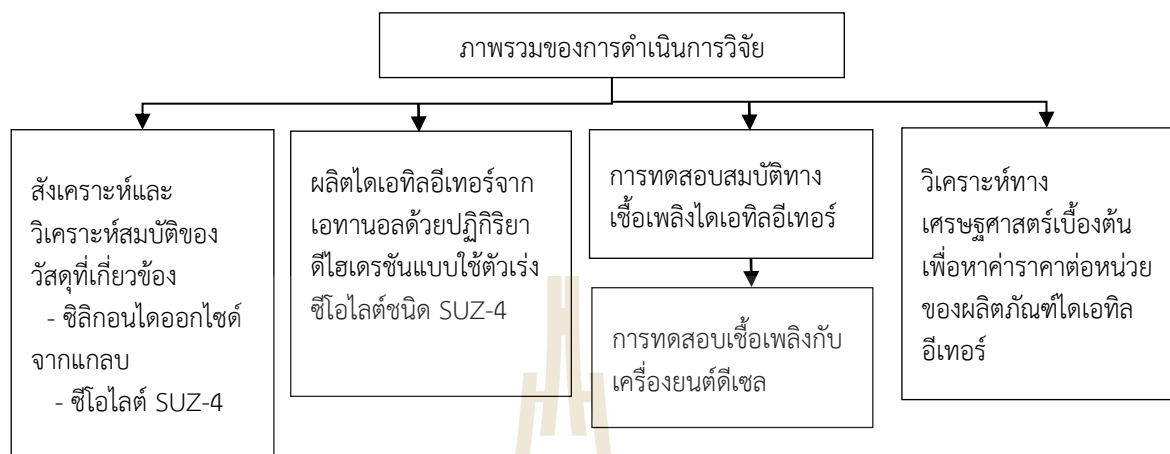
3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี

1. เครื่องวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึก X-ray diffraction (XRD)
(Bruker, D2 Phaser)
2. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ X-ray fluorescence (XRF)
(Horiba, XGT5200)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope, SEM, (JEOL, JSM 6010LV)
4. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Accelerated Surface Area and Porosimetry System (Micromeritics, ASAP2010)
5. เครื่องวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว
(BEL Japan, BEL-CAT)

3.2 วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็นสี่ส่วนหลัก โดยส่วนแรกคือการเตรียมสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติของวัสดุที่เกี่ยวข้อง คือซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบและซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ส่วนที่สองคือการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยมีซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทดสอบในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) ในระดับปฏิบัติการ ส่วนที่สามทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์และทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซลจริง ในส่วนที่สี่ส่วนสุดท้ายคือการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์

เบื้องต้น หาค่าราคาต่อหน่วยและ Energy index ของกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันของเอทานอล ดังแผนภาพในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังภาพรวมการดำเนินการวิจัย

3.2.1 การเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์

วิธีการเตรียมผงซิลิกอนไดออกไซด์จากแคลบมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ล้างแคลบให้สะอาดจากนั้นพักจนหมาดแล้วแช่แคลบ 100g ลงไปในสารละลายกรดซิลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 M ปริมาณ 1 ลิตร และกวนเป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100°C
2. หลังจากนั้น นำไปล้างให้สะอาดแล้วอบแห้งที่ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เผาที่อุณหภูมิ 600°C ในเตาเผาแบบใช้อากาศ อัตรา 10°C/นาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของผงซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค XRD, SEM, Surface area analyzer (สถานที่ทำการทดลอง: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา)

3.2.2 การเตรียมซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแคลบ ประกอบไปด้วยกระบวนการโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยมีสัดส่วนโดยโมลที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 21.1 $\text{KOH}:\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 7.9 $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 498.6 และ $\text{TEAOH}:\text{KOH}$ เท่ากับ 2.6 โดยรายละเอียดของการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในขั้นตอนที่ 1 2 และ 3 แสดงไว้ในภาคผนวก ก ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต หรือเรียกว่าสาร A จากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่นำผงอะลูมิเนียมค้อย ๆ เติมลงไปปั่นจนกลายเป็นเนื้อเดียวกัน กวนสารต่อเนื่องเป็นเวลา 1 วัน
2. เตรียมสารผสมซิลิกา หรือเรียกว่า สาร B จากการนำแก้วเกลบที่เตรียมได้ค้อย ๆ เติมลงไปใส่ในสารละลายซิลิกาโซลจนหมด แล้วปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 1 คืน
3. หลังจากนั้นนำสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) เติมลงไปใส่ในสาร B แล้วปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. ทำการผสมสาร A และสาร B เข้าด้วยกันผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยให้นำสาร A ค้อย ๆ หยดลงในสาร B แล้วปั่นกวนต่อเนื่อง 3 ชั่วโมง ได้สารประกอบเจลสีขาวขุ่น
5. เตรียมเจลที่ได้ใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล โดยมีภาชนะเทพลอนบรรจุอยู่ข้างใน ปิดให้มิดชิดแล้วนำไปติดตั้งบนชุดให้ความร้อน ที่มีหม้อสแตนเลสและน้ำมันแลกเปลี่ยนความร้อนเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยมีการปั่นกวนโดยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที
6. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ประมาณ 9
7. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10°C/min ซีโอไลต์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว
8. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของผงซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD, SEM, Surface area analyzer, NH₃-TPD, FTIR (สถานที่ทำการทดลอง: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา)
9. ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้น จะขึ้นรูปแบบเกล็ด (Flakes Shaped) โดยการใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกขนาดเล็ก อัดให้ได้ลักษณะของแผ่นบาง หลังจากนั้นทำให้แตกเป็นชิ้นเล็กด้วยชุดถ้วยบด แล้วทำการคัดขนาดให้ได้ในช่วง 250-600 μm

งานในส่วนนี้ศึกษาตัวแปรต้นในการสังเคราะห์ ที่ส่งผลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังต่อไปนี้ ในกระบวนการโซล-เจล ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเกลบต่อซิลิกาโซล ศึกษาระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล และทำการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์สารมีความดันเริ่มต้นที่ 1 บรรยากาศ และใช้ความเร็วในการปั่นกวนคงที่ ซึ่งตัวแปรที่ได้ทำการศึกษาค้นคว้าได้แสดงสรุปไว้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การทดลอง	อัตราส่วนโดยโมลของ แก้วแกลบ (R) ต่อซิลิกาโซล (S).	ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล (วัน)	อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล (°C)
1	0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S และ 100R:0S	4	150
2	50R:50S	1 2 3 4 5 และ 7	150
3	50R:50S	4	120 130 140 และ 150

3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

3.2.3.1 การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ใช้พื้นฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์เพื่อระบุชนิดสารประกอบ ในส่วนของการทดสอบใช้เครื่องมือ X-ray Diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 PHASER ซึ่งการทดสอบจะกำหนด ค่าความยาวคลื่นของ $\text{Cu-K}\alpha_1$ เท่ากับ 1.54 อังสตรอม มุมของการเลี้ยวเบน (2theta) ที่ 5-55 องศา Step size เท่ากับ 0.02 องศา และ Step time เท่ากับ 0.2 วินาที ในการทดสอบตัวอย่างแต่ละครั้งจะต้องบดตัวอย่างให้มีขนาดอนุภาคประมาณ 40 ไมโครเมตร โดยปริมาณที่ใช้ในการทดสอบต่อครั้งประมาณ 1-2 กรัม เมื่อทำการตักตัวอย่างลง Sample holder เรียบร้อยแล้ว ให้นำแผ่นแก้ว (Glass plate) กดตัวอย่างให้แน่น เพื่อให้ได้ผิวหน้าที่เรียบที่สุดหรือให้ผิวตัวอย่างได้ระนาบมากที่สุดก่อนนำเข้าเครื่องมือทดสอบ

3.2.3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ X-ray fluorescence (XRF)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF สามารถใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่าง โดยใช้เครื่องมือ Energy Dispersive X-ray Fluorescence (ED-XRF) ยี่ห้อ Horiba รุ่น XGT-5200 ในการทดสอบ ซึ่งส่วนนี้จะทำการทดสอบในส่วนของการหาปริมาณของซิลิกอนไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแก้วแกลบ เพื่อนำมาคำนวณหาอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

3.2.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด หรือ SEM การทดสอบในส่วนนี้จะใช้เครื่องมือ Scanning Electron Microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6010LV ก่อนการทดสอบจะต้องนำตัวอย่างซีโอไลต์ไปผ่านการอบเพื่อไล่ความชื้นออกจากตัวอย่าง เพื่อลดการสะสมประจุ (Charging effect) ที่ผิวของชิ้นงานซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการถ่ายภาพ จากนั้นนำตัวอย่างที่ผ่าน

การอบแล้ว ทำการเคลือบตัวอย่าง (Sputter Coater) ด้วยทองเพื่อให้ตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้พร้อมที่จะนำไปวิเคราะห์ในลำดับถัดไป

3.2.3.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

การวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุรูพรุนโดยการการดูดซับไนโตรเจน ในส่วนนี้จะใช้เครื่องมือ BET-N₂ adsorption ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2010 โดยใช้สารตัวอย่าง ประมาณ 0.2 g ในขั้นตอนแรกจะทำการ Degas ที่อุณหภูมิประมาณ 150°C ที่ความดัน 50 μmHg จากนั้นทำการทดสอบการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารควบคุมอุณหภูมิ เครื่องมือทำการบันทึกค่า ปริมาตรการดูดซับที่ค่าความดันต่างๆ ทำการทดลองจนถึงจุดที่ค่าความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure: P/P^o) เข้าใกล้ 1 จากการทดลองจะได้ข้อมูลไอโซเทิร์ม ที่สามารถนำไปคำนวณค่าพื้นที่ผิวและสมบัติความพรุนได้

3.2.3.5 การวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

การทดลองโดยใช้เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (Temperature Programmed desorption: TPD) ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องวัดการดูดซับแบบเคมี (Chemisorption Analyzer) ยี่ห้อ Belcat รุ่น Belcat-B โดยใช้ Probe molecules ที่เป็นเบสคือแอมโมเนียในขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ต่อมาผ่านแก๊สแอมโมเนียมาดูดซับที่พื้นผิวจนอิ่มตัว ขั้นตอนสุดท้ายเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่างจาก 100 จนถึง 700 องศาเซลเซียส เพื่อให้พื้นผิวเกิดการคายซับแอมโมเนียที่ถูกดูดซับไว้ออกมา

3.2.4 การทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ในระดับปฏิบัติการด้วยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 เป็นปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ต้องการศึกษา ซึ่งมีเยแก้วเป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีชุดให้ความร้อนเพื่อควบคุมอุณหภูมิของปฏิกรณ์นี้ โดยมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้ ขั้นตอนแรกติดตั้งปฏิกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ต้องการศึกษาให้เรียบร้อย จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิปฏิกรณ์ไปยังอุณหภูมิที่ต้องการ เมื่อได้ค่าของอุณหภูมิตามที่ต้องการแล้วเอทานอลถูกป้อนเข้าระบบผ่านส่วนระเหยให้กลายเป็นไอ ขั้นตอนสุดท้ายเมื่อมีไอของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ทำการควบคุมและเก็บตัวอย่างของเหลว แล้วนำไปวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา



รูปที่ 3.3 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์

3.2.5 การวิเคราะห์ไดเอทิลอีเทอร์จากการทดสอบปฏิกิริยา

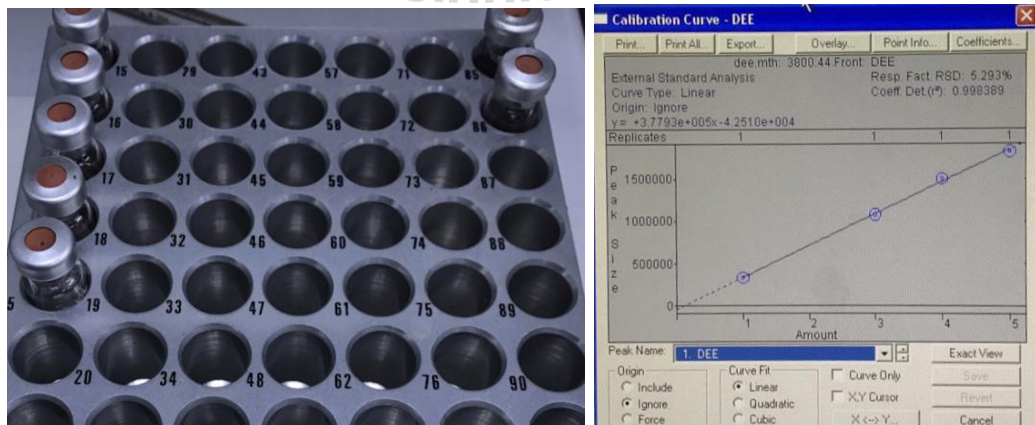
จากการทดสอบปฏิกิริยาจะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ มาทดสอบด้วยเครื่องมือทดสอบ 2 ชนิด เครื่องมือชนิดที่ 1 คือเครื่อง FT-IR Spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบโครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับค่าการสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ เครื่องมือชนิดที่สองที่ใช้ในการทดสอบผลิตภัณฑ์ คือเครื่องมือวิเคราะห์สารประกอบในสถานะของแก๊สโดยวิเคราะห์มวลของไอออนหรือ Gas Chromatography Mass Spectrometer (GC-MS) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800 ดังรูปที่ 3.5 เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการทางโครมาโตกราฟีจากความแตกต่างระหว่างการกระจายตัวของสารต่างๆ ระหว่าง วัฏภาค (phase) 2 วัฏภาค ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็งก็ได้ และสารที่ต้องการทดสอบจะต้องสามารถระเหยได้ ณ สถานะนั้นๆ ทางกลุ่มวิจัยจะทดสอบโดยใช้คอลัมน์ DB-WAX ที่ช่วงอุณหภูมิ 30-200 องศาเซลเซียส ก่อนการทดสอบจะต้องทำการฉีดตัวอย่าง Standard ของสารที่จะใช้ทดสอบเพื่อทำ Calibration curve ก่อนที่จะทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ซึ่ง Calibration curve ที่เหมาะสมควรมีค่า R^2 อย่างน้อย 0.995-1.000 ดังรูปที่ 3.6 ถึงจะสามารถทดสอบตัวอย่างในขั้นตอนต่อไปได้



รูปที่ 3.4 FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer)



รูปที่ 3.5 Gas Chromatography Mass Spectrometer GC-MS ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างสำหรับใช้ทดสอบ และ กราฟ Calibration curve ที่ได้

3.2.6 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์

การทดสอบคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์ที่ทำการตรวจวัดโดยอาศัยค่ามาตรฐานเช่นเดียวกับค่ามาตรฐานของน้ำมันดีเซลตามกระทรวงพลังงานกำหนด ทำการทดสอบอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่าง ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำมันดีเซล ซึ่งจะทำการผสมตัวอย่างเชื้อเพลิงทั้งหมด 5 อัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3. 2 อัตราส่วนโดยปริมาตร (v/v%) ของน้ำมันดีเซลและไดเอทิลอีเทอร์ที่จะนำมาตรวจสอบคุณสมบัติทางเชื้อเพลิง

ไดเอทิลอีเทอร์	ดีเซล
0	100
5	95
10	90
15	85
20	80

ซึ่งการทดลองครั้งนี้จะทำการทดสอบคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงประกอบด้วยความถ่วงจำเพาะ ความหนาแน่น ความหนืดจลนศาสตร์ และจุดวาบไฟ มีรายละเอียดวิธีการทดสอบดังนี้

3.2.6.1 ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)

อัตราส่วนของความหนาแน่นของสารหนึ่งต่อความหนาแน่นของสารมาตรฐานที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน เป็นปริมาณที่ไร้มิติ (dimensionless) พร้อมระบุอุณหภูมิที่ทดสอบสำหรับของเหลวสารมาตรฐาน คือ น้ำ สารที่มีความถ่วงจำเพาะสูงกว่า 1 จะจม น้ำ สารที่มีความถ่วงจำเพาะต่ำกว่า 1 จะลอยน้ำได้ เป็นข้อกำหนดสมบัติของแก๊สและน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งสัมพันธ์กับองค์ประกอบทางเคมีและพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ ซึ่งเครื่องมือที่ใช้สำหรับการหาค่าความถ่วงจำเพาะในทดลองครั้งนี้ คือ Specific Gravity Hydrometer ในรูปที่ 3.7(a)

การทดสอบความถ่วงจำเพาะน้ำมันเชื้อเพลิงตามมาตรฐาน ASTM D1298 เพื่อทำการระบุความหนักเบาของน้ำมันทดสอบที่อุณหภูมิ 15.6°C อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดประกอบไปด้วยไฮโดรมิเตอร์ (สเกลระดับ 0.700 - 1.000 มีความละเอียดเท่ากับ 0.005) อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ กระบอกตวง และนาฬิกาจับเวลา ซึ่งมีวิธีการทดสอบดังต่อไปนี้

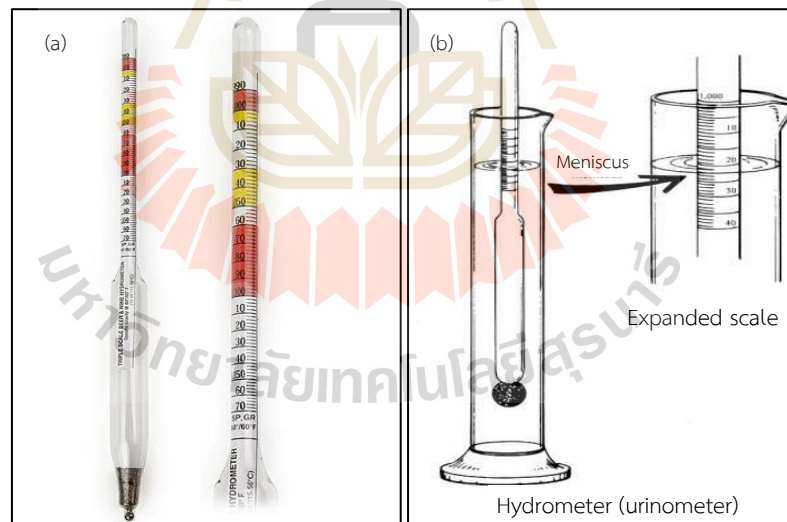
1. เปิดเครื่องมือทดสอบและตั้งค่าอุณหภูมิอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 15.6°C รอจนกระทั่งได้อุณหภูมิของน้ำในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ต้องการทดสอบ
2. กรองน้ำมันเชื้อเพลิงก่อนการนำไปทดสอบ เพื่อแยกสิ่งสกปรกหรือเศษตะกอนต่าง ๆ ออกจากน้ำมันทดสอบ

3. เติมน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบลงในกระบอกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร พร้อมติดฉลากกำกับที่กระบอกตวงเพื่อบ่งชี้ถึงน้ำมันเชื้อเพลิงที่นำมาทดสอบ นำกระบอกตวงแช่ลงในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในอุณหภูมิทดสอบที่ 15.6°C
4. นำไฮโดรมิเตอร์จุ่มลงไปใ้ในกระบอกตวงแล้วปล่อยให้ลอย เมื่อไฮโดรมิเตอร์ นิ่งแล้วทำการอ่านค่า และบันทึกผลการทดลอง
5. ทำการทดสอบซ้ำ 3 ครั้ง ตามข้อที่ 4 สำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดสอบแต่ละชนิด แล้วหาค่าเฉลี่ยจากผลการตรวจวัด

จากค่าที่อ่านได้ในข้อปฏิบัติข้างต้นนั้นสามารถนำมาคำนวณหาค่าในสมการที่ 3.1 สมการที่ใช้สำหรับหาค่าความถ่วงจำเพาะ

$$SG = \frac{\rho_{\text{sample}}}{\rho_{H_2O(\text{at } 15.6^\circ\text{C})}} \quad (3.1)$$

เมื่อ SG คือ ความถ่วงจำเพาะของสารตัวอย่าง
 ρ_{sample} คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง
 $\rho_{H_2O(15.6^\circ\text{C})}$ คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ 15.6 °C



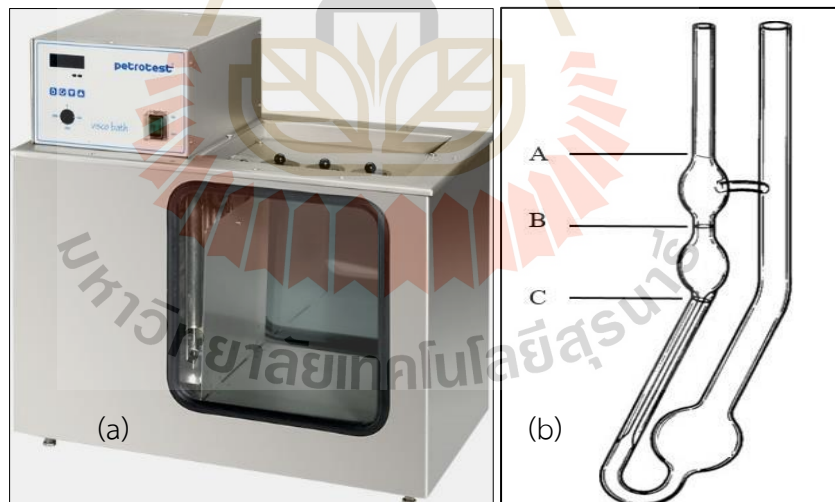
รูปที่ 3.7 (a) Specific Gravity Hydrometer (b) วิธีการอ่านค่าของเครื่องมือ

3.2.6.2 ความหนืดเชิงจลศาสตร์

ความต้านทานต่อการไหลของของเหลวที่วัดภายใต้แรงโน้มถ่วงที่อุณหภูมิมาตรฐานเป็นอัตราส่วนของความหนืดไดนามิกส์ (dynamic viscosity) ต่อความหนาแน่นของของเหลว หน่วยเป็นตารางเซนติเมตรต่อวินาที (cm^2/s) หรือสโตก (stoke) การทดสอบความหนืดจลศาสตร์

(Kinematic Viscosity) ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายใต้มาตรฐาน ASTM D445 โดยใช้เครื่องมือวัด Viscosity-Kinematic Capillary Tempering Bath High Temperature (รูปที่ 3.8) ซึ่งประกอบด้วย หลอดแก้วรูเล็กสำหรับวิเคราะห์ความหนืด ขายึดหลอดแก้วรูเล็ก อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิสำหรับ วิเคราะห์ความหนืด และนาฬิกาจับเวลา ซึ่งมีวิธีการทดสอบและการคำนวณดังต่อไปนี้

1. กรองน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบด้วยตะแกรง เพื่อแยกสิ่งสกปรกที่อยู่ในน้ำมันทดสอบใช้ กระจกบอกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร ตวงน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบที่ต้องการทดสอบปริมาณ 20 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบลงในหลอดแก้วรูเล็ก
2. จากนั้นนำหลอดแก้วรูเล็กประกอบกับขายึด และแช่ลงในอ่างน้ำที่ควบคุมอุณหภูมิสำหรับ วิเคราะห์ความหนืดที่ตั้งค่าอุณหภูมิไว้ที่ 40°C
3. แช่น้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้ น้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบมีอุณหภูมิอยู่ที่ 40°C แล้วใช้หลอดตวงสารด้วยหลอดปิเปตดูดน้ำมันทดสอบให้สูงถึงระดับ A และเริ่มจับ เวลาเมื่อของเหลวไหลลงมาที่ระดับ B และหยุดจับเวลาเมื่อของเหลวไหลลงมาที่ระดับ C บันทึกเวลาที่จับได้เป็นวินาที
4. นำเวลาที่ได้จากการทดสอบคำนวณค่ากับพารามิเตอร์ตามขนาดของหลอดแก้วรูเล็ก สำหรับวิเคราะห์ความหนืด (Cannon – Fenske Capillary Tube)



รูปที่ 3.8 เครื่องมือวัดค่าความหนืด (a) Visco bath (b) Viscometer tube

3.2.6.3 การทดสอบจุดวาบไฟ

ทำการทดสอบภายใต้มาตรฐานการทดสอบ ASTM D98 เป็นการวัดจุดวาบไฟในภาชนะปิด เครื่องมือที่ใช้สำหรับการทดสอบประกอบด้วย เครื่องมือทดสอบจุดวาบไฟแบบ Pensky-Marten Close Cup Apparatus (รูปที่ 3.9) ถ้วยใส่ตัวอย่างน้ำมันทดสอบ เทอร์โมมิเตอร์ และแก๊สหุงต้ม โดยตรวจวัดน้ำมันทดสอบที่มีอุณหภูมิจุดวาบไฟอยู่ในช่วง 40 ถึง 360°C ซึ่งมีรายละเอียดวิธีการทดสอบ และการตรวจวัด ดังต่อไปนี้

1. เปิดแก๊สทิ้งไว้ก่อนทำการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้แก๊สเกิดการไหลไปที่หัวติดไฟ
2. ทำการจุดเปลวไฟ ซึ่งเป็นตัวล่อให้เกิดการรวบไฟของน้ำมันโดยปรับวาล์วแก๊สให้เปลวไฟมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3.2 - 4.8 มิลลิเมตร และมีลักษณะคล้ายลูกประคำ
3. เติมน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบลงในถ้วย Pensky - Marten ให้มีปริมาตรเท่ากับขีดที่ปรากฏอยู่ในถ้วยใส่ตัวอย่าง โดยอุณหภูมิของน้ำมันที่นำมาทดสอบควรมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิที่จุดวาบไฟประมาณ 18 - 20°C และถ้วยใส่ตัวอย่างทดสอบควรมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง
4. นำถ้วย Pensky - Marten ประกอบเข้ากับเครื่องทดสอบจุดวาบไฟ แล้วเปิดสวิตช์เครื่องทดสอบ
5. เปิดสวิตช์ใบพัดกวนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ทดสอบ เพื่อต้องการทำให้เกิดไอระเหยของน้ำมันที่ทำบริเวณเหนือผิวของน้ำมันโดยใช้ความเร็วรอบการหมุนใบพัดกวนอยู่ที่ประมาณ 90 - 120 รอบต่อนาที
6. เริ่มให้ความร้อนแก่น้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบ เพื่อทำให้เกิดไอของน้ำมันทดสอบมากขึ้น โดยเมื่ออุณหภูมิของน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบต่ำกว่าจุดวาบไฟประมาณ $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ทำการปรับระดับอัตราการให้ความร้อนอยู่ที่ $5 - 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$
7. เริ่มการทดสอบหาจุดวาบไฟของน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบ โดยปิดแกนหมุนทดสอบจนสุด แล้วปล่อยให้เปลวไฟให้เข้าไปล่อให้เกิดการรวบไฟ และเมื่อเปลวไฟของเปลวไฟจะกลับคืนสู่ตำแหน่งเดิม ในขณะที่ปิดแกนทดสอบให้สังเกตดูเปลวไฟที่ช่องว่างที่เปิดออกเมื่อปิดแกนทดสอบ การทดสอบให้ทดสอบที่อุณหภูมิของน้ำมันทดสอบเพิ่มขึ้นทุก 2°C
8. เมื่อเกิดจุดวาบไฟจะสังเกตเห็นเปลวไฟวาบขึ้นบริเวณผิวหน้าของน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบ ประมาณ 2 - 3 วินาที อุณหภูมิที่เกิดเปลวไฟนี้คืออุณหภูมิจุดวาบไฟของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ทดสอบ
9. ทำการทดสอบตามข้อปฏิบัติ 3 ถึง 8 ซ้ำ 3 ครั้ง โดยใช้ น้ำมันทดสอบชนิดเดียวกันแล้วหาค่าผลเฉลี่ยจากค่าที่ได้จากการตรวจวัด



รูปที่ 3.9 เครื่องมือวัดจุดวาบไฟ

3.2.6.4 การตรวจสอบการปลดปล่อยไอเสียจากเครื่องยนต์

สำหรับการทดลองทำการตรวจวัดมลพิษไอเสียด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สไอเสีย ณ บริเวณปลายท่อไอเสียของเครื่องยนต์ โดยทำการติดเครื่องยนต์แล้วปล่อยให้เครื่องยนต์เดินเบา จนเครื่องยนต์อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบ (อุณหภูมิน้ำมันเครื่องอยู่ที่ประมาณ 70°C) การวิเคราะห์ผลการทดสอบตรวจวัดการปล่อยมลพิษไอเสีย จะทำการเปรียบเทียบปริมาณการปล่อยมลพิษไอเสียระหว่างน้ำมันเชื้อเพลิงแต่ละสูตรที่นำมาทดสอบ ซึ่งประกอบไปด้วยออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรคาร์บอน (HC) และอุณหภูมิจากท่อไอเสีย ซึ่งแสดงรายละเอียดของมลพิษไอเสียที่ทำการตรวจวัดดังต่อไปนี้

อุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจสอบการปลดปล่อยไอเสียจากเครื่องยนต์

1. เครื่องยนต์ดีเซล เครื่องยนต์จุดระเบิดด้วยการอัด (Compression Ignition Engine: CI Engine) แสดงดังรูปที่ 3.10 ที่ใช้สำหรับการทดสอบเป็นเครื่องยนต์ดีเซล 4 จังหวะ 4 สูบ ขนาด 2.449 ลิตร แบบฉีดเชื้อเพลิงตรงเข้าห้องเผาไหม้ ระบายความร้อนด้วยน้ำ



รูปที่ 3.10 เครื่องยนต์ดีเซล

2. เครื่องวิเคราะห์แก๊สไอเสีย (Flue Gas Analyzer) ดังแสดงในรูปที่ 3.11 สำหรับการทดสอบจะประกอบไปด้วย เครื่องมือวัด TESTO 350 และ เครื่องมือวัด HORIBA รุ่น MEXA-584L และสำหรับเครื่องมือวัดเขม่าคือ MAHA รุ่น MDO 2 LON



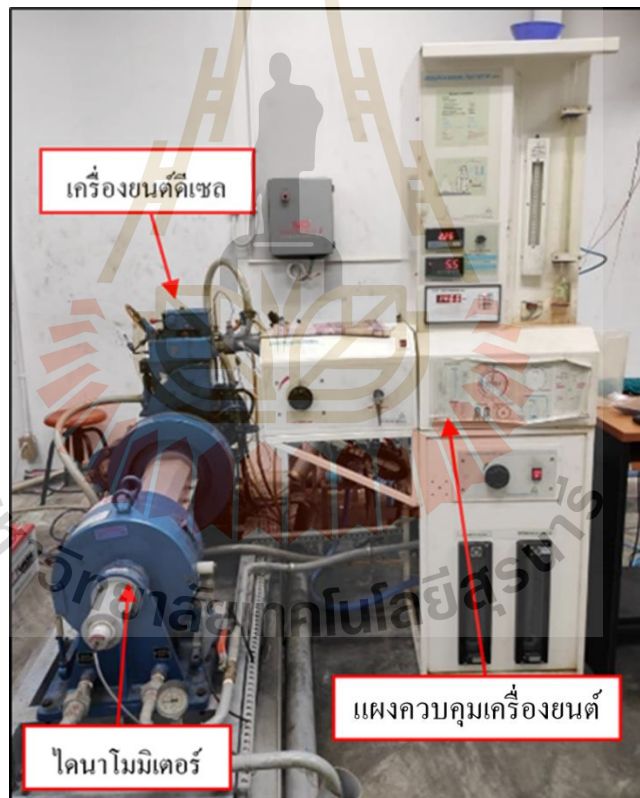
รูปที่ 3.11 เครื่องมือทดสอบการปลดปล่อยไอเสียจากเครื่องยนต์ (a-b) เครื่องมือวัด TESTO 350 (c) เครื่องมือวัด HORIBA รุ่น MEXA-584L

3.3 การทดสอบสมรรถนะเครื่องยนต์ดีเซล

การทดสอบเครื่องยนต์เพื่อศึกษาสมรรถนะและมลพิษไอเสียจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์โดยใช้น้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ โดยทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซล 1 สูบ 4 จังหวะ แสดงดังตารางที่ 3.3 ต่อกับไดนาโมมิเตอร์ซึ่งเป็นตัวสร้างภาระงานให้กับเครื่องยนต์ และต่อเข้ากับวงจรควบคุมความเร็วรอบและภาระงาน รวมถึงการวัดค่าอัตราการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงวัดโดยใช้ชุดตวงปริมาตรวัดเทียบกับเวลา แผนผังการติดตั้งเครื่องยนต์ดังรูปที่ 3.12 โดยสภาวะการทดสอบเครื่องยนต์ทำการทดสอบที่ความเร็วรอบคงที่ 1,500 รอบต่อนาที ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงภาระงานที่ 25%, 50% และ 75% ของแรงบิดสูงสุด โดยใช้น้ำมันดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนผสม 3%(DEE3) 5%(DEE5) และ 8%(DEE8) โดยปริมาตร ทำการวัดและบันทึกข้อมูลต่าง ๆ ระหว่างการทดสอบประกอบด้วยอัตราการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงและการปลดปล่อยมลพิษไอเสีย ประกอบด้วยไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรคาร์บอน (HC) และควันดำ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซไอเสียหือ Testo 350 และเครื่องมือวัดควันดำหือ Testo 308

ตารางที่ 3.3 ข้อมูลจำเพาะของเครื่องยนต์

ข้อมูลเครื่องยนต์	
รุ่น	Kirloskar TV1
ชนิดเครื่องยนต์	1 กระบอกสูบ, 4 จังหวะ, ระบายความร้อนด้วยน้ำ, ชนิดฉีดเชื้อเพลิงตรงเข้าห้องเผาไหม้
เส้นผ่านศูนย์กลาง x ระยะชัก	87.5 มม. x 110 มม.
ปริมาตรกระบอกสูบ	661 ซีซี
กำลังสูงสุด / แรงบิดสูงสุด ที่ 1,500 รอบ/นาที	3.5 กิโลวัตต์ / 28 นิวตันเมตร
อัตราส่วนการอัด	18:1



รูปที่ 3.12 การติดตั้งอุปกรณ์ในการทดสอบเครื่องยนต์

3.4 การวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล

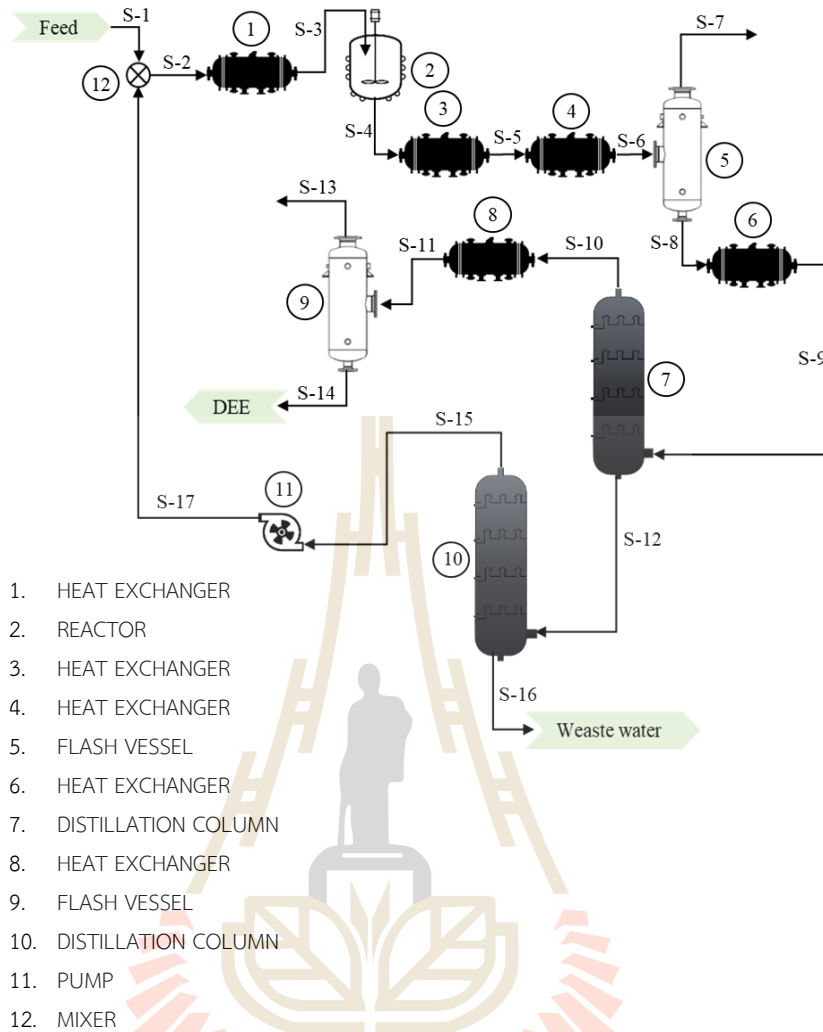
ในส่วนนี้จะนำเสนอเกี่ยวกับเทคโนโลยีในกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลให้มีสมบัติใกล้เคียงที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ค่าใช้จ่ายในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์เริ่มต้นพิจารณาจากแหล่งของวัตถุดิบ การขนส่ง และการปรับสภาพเบื้องต้น รวมถึงอุปกรณ์เครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการผลิต ดังนั้นเพื่อเป็นการลดต้นทุนและการประมาณราคา การเลือกแหล่งที่ตั้งและกระบวนการที่เหมาะสมจึงสำคัญอย่างมากหากต้องการให้สามารถแข่งขันในเชิงพาณิชย์ได้ ซึ่งขั้นตอนการพิจารณาทางเศรษฐศาสตร์ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 แผนผังภาพรวมการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์กระบวนการผลิต

3.4.1 สมดุลมวลและสมดุลพลังงาน

กระบวนการผลิตจะทำการออกแบบโรงงานที่กำลังผลิตไดเอทิลอีเทอร์ 50,000 ตันต่อปี กำลังการผลิต 340 วันต่อปี เวลาการทำงาน 3 กะ กะละ 8 ชั่วโมง รวมเวลาดำเนินกระบวนการต่อวัน 24 ชั่วโมงต่อวัน ผลผลิตของไดเอทิลอีเทอร์ (Yield) 96.19 เปอร์เซ็นต์ ความเข้มข้นของเอทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิต 99.5 เปอร์เซ็นต์ การแปลงผันของเอทานอล (Conversion) เท่ากับ 0.525 โดยสมมุติฐานอ้างอิงจากรายงานกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ (Pratik Patel, 2016) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเพื่อให้ได้จำนวนผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจากการทำสมดุลมวล และอีกทั้งยังหาพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ได้จากการทำสมดุลพลังงานจะพิจารณาดังแสดงในรูปที่ 3.14 ซึ่งการทำสมดุลมวลและสมดุลพลังงานจะสามารถนำไปสู่การคำนวณการประมาณราคาเพื่อดูความคุ้มค่าในกระบวนการผลิต และแผนผังโรงงานอุตสาหกรรมเบื้องต้นสำหรับโรงงานผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลดังแสดงในรูปที่ 3.15

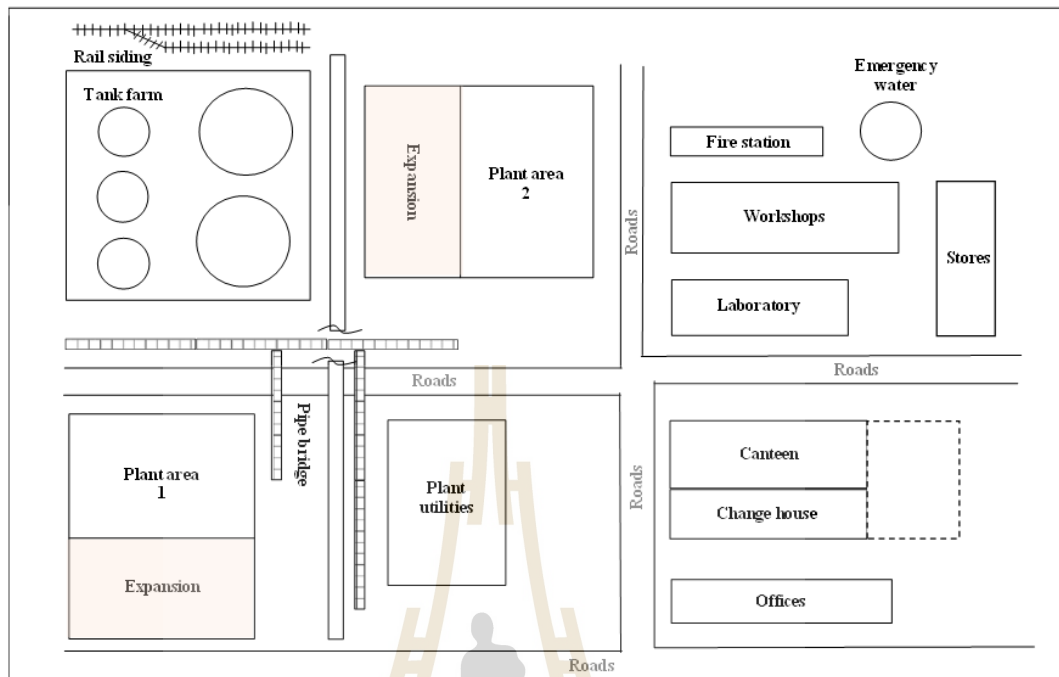


รูปที่ 3.14 กระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล

3.4.2 แผนผังโรงงาน

การสร้างทางเศรษฐกิจและการดำเนินการที่มีประสิทธิภาพของกระบวนการขึ้นอยู่กับว่ามี การจัดวางโรงงานและอุปกรณ์ของกระบวนการได้ดีเพียงใด ปัจจัยหลักที่ต้องพิจารณาคือ

1. การพิจารณาทางเศรษฐกิจการก่อสร้างและต้นทุนการดำเนินงาน
2. ความต้องการของกระบวนการในการผลิต
3. ความสะดวกในการใช้งาน
4. ความสะดวกในการบำรุงรักษา
5. ความปลอดภัย
6. การขยายตัวในอนาคต
7. การก่อสร้างแบบแยกส่วน



รูปที่ 3.15 แผนผังโรงงานผลิตไบเอทานอล

3.4.3 การประมาณต้นทุน

การประมาณต้นทุนของไบเอทานอลด้วยวิธีการวิเคราะห์ความสามารถในการทำกำไรในแง่ของระยะเวลาต้นทุนและอัตราผลตอบแทนของการลงทุน ดังแสดงในตารางที่ 3.4-3.6 ตารางที่ 3.4 จำนวนอุปกรณ์ที่พิจารณาราคา

อุปกรณ์	จำนวนอุปกรณ์
ถังเก็บ (Storage Tank)	2
เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)	1
หอกลั่นลำดับส่วน (Distillation)	2
ปั๊ม (Pump)	6
เครื่องแยกไอ (Flash Vessel)	2
เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (Heat Exchanger)	5
คอมเพรสเซอร์แบบลูกสูบ (Reciprocating Compressor)	1

ตารางที่ 3.5 ราคาเงินลงทุนทั้งหมด

ค่าใช้จ่าย	%of TEC
ค่าอุปกรณ์ทั้งหมด (Total Equipment Cost: TEC)	-
ค่าเครื่องมือวัด (Instrumentation Cost: IC)	23
ค่าระบบท่อ (Piping Cost: PC)	64
ค่าไฟฟ้า (Electrical Cost: EC)	15
ค่าอาคารสถานที่ (Buildings Cost:BC)	13
ค่าปรับปรุงพื้นที่ (Yard Improvement Cost: YIC)	10
ค่าสิ่งอำนวยความสะดวกบริการ (Service Facilities Cost: SFC)	75
ค่าที่ดิน (Land Cost: LC)	12
ค่าจ้างวิศวกรและที่ปรึกษา (Engineering and Supervision Cost: ESC)	7
ค่าก่อสร้าง (Construction Expenses Cost: CEC)	42
รวมราคาต้นทุนทางตรงและทางอ้อมทั้งหมด (Total Direct and Indirect Cost)	261

สมการที่ใช้ในการคำนวณราคาต้นทุนอื่น ๆ มีดังต่อไปนี้

$$\text{ค่าจ้างผู้รับเหมา} = 5\% \text{ ของต้นทุนทางตรงและทางอ้อมทั้งหมด} \quad (3.2)$$

$$\text{ค่าใช้จ่ายฉุกเฉิน} = 10\% \text{ ของต้นทุนทางตรงและทางอ้อมทั้งหมด} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าการลงทุนคงที่} &= \text{ราคาต้นทุนทางตรงและทางอ้อมทั้งหมด} + \text{ค่าจ้างผู้รับเหมา} \\ &+ \text{ค่าใช้จ่ายฉุกเฉิน} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\text{เงินทุนหมุนเวียน} = 15\% \text{ ของค่าการลงทุนคงที่} \quad (3.5)$$

$$\text{เงินลงทุนทั้งหมด} = \text{ค่าการลงทุนคงที่} + \text{เงินทุนหมุนเวียน} \quad (3.6)$$

ตารางที่ 3.6 ต้นทุนการผลิต

ค่าใช้จ่าย	
ต้นทุนวัตถุดิบ (Raw Material Cost: RNC)	-
ต้นทุนแรงงานในการดำเนินงาน (Operating Labor Cost: OLC)	10% of TEC
ค่าสาธารณูปโภค (Utility Cost: UC)	15% of TEC
ค่าบำรุงรักษาและซ่อมแซม (Maintenance & Repair Cost: M&RC)	5% of FCI
ต้นทุนการดำเนินงานและการจัดหา (Operating & Supply Cost: O&SC)	15% of M&RC
ค่าห้องปฏิบัติการและการทดสอบ (Laboratory & Testing Cost: L&TC)	15% of LC
สิทธิบัตรและค่าลิขสิทธิ์ (Patent & Royalties)	3% of TEC
ต้นทุนการผลิตทั้งหมด	

หมายเหตุ FCI (Fixed Capital Investment) หรือค่าการลงทุนคงที่

ค่าใช้จ่ายคงที่

$$\text{ค่าเสื่อมราคา} = 10\% \text{ ของค่าการลงทุนคงที่} \quad (3.7)$$

$$\text{ค่าภาษี} = 2\% \text{ ของค่าการลงทุนคงที่} \quad (3.8)$$

$$\text{ค่าประกันภัย} = 1\% \text{ ของค่าการลงทุนคงที่} \quad (3.9)$$

$$\text{ค่าไส้ห่วย} = 50\% (\text{ต้นทุนแรงงานในการดำเนินงาน} + \text{ค่าบำรุงรักษาและซ่อมแซม}) \quad (3.10)$$

$$\text{ค่าใช้จ่ายในการบริหาร} = 25\% \text{ ของต้นทุนแรงงานในการดำเนินงาน} \quad (3.11)$$

$$\text{ค่าใช้จ่ายในการจัดจำหน่ายและการตลาด} = 10\% \text{ ของต้นทุนการผลิตทางตรง} \quad (3.12)$$

$$\text{ค่าวิจัยและพัฒนา} = 5\% \text{ ของค่าการลงทุนคงที่} \quad (3.13)$$

$$\text{ดอกเบี้ย} = 8\% \text{ ของค่าการลงทุนคงที่} \quad (3.14)$$

$$\text{ต้นทุนการผลิตทั้งหมด} = \text{รวมค่าใช้จ่ายคงที่ทั้งหมด} + \text{ต้นทุนการผลิตทางตรง} + \text{เงินลงทุนทั้งหมด} \quad (3.15)$$

การวิเคราะห์ความสามารถในการทำกำไร

$$\text{รายได้ทั้งหมด} = \text{ราคาขาย} \times \text{จำนวนผลิตภัณฑ์} \quad (3.16)$$

$$\text{กำไรขั้นต้น} = \text{รายได้ทั้งหมด} - \text{ต้นทุนการผลิตทั้งหมด} \quad (3.17)$$

$$\text{ภาษี} = 30\% \text{ ของกำไรขั้นต้น} \quad (3.18)$$

$$\text{ค่าบริการ} = 3\% \text{ ของภาษี} \quad (3.19)$$

$$\text{กำไรสุทธิ} = \text{กำไรขั้นต้น} - \text{ภาษี} \quad (3.20)$$

อัตราผลตอบแทน

$$\text{อัตราผลตอบแทน} = (\text{กำไรสุทธิ} / \text{ค่าการลงทุนคงที่}) \times 100 \quad (3.21)$$

$$\text{ระยะเวลาคืนทุน} = \text{ค่าการลงทุนคงที่} / \text{กำไรสุทธิ} \quad (3.22)$$

บทที่ 4

ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล

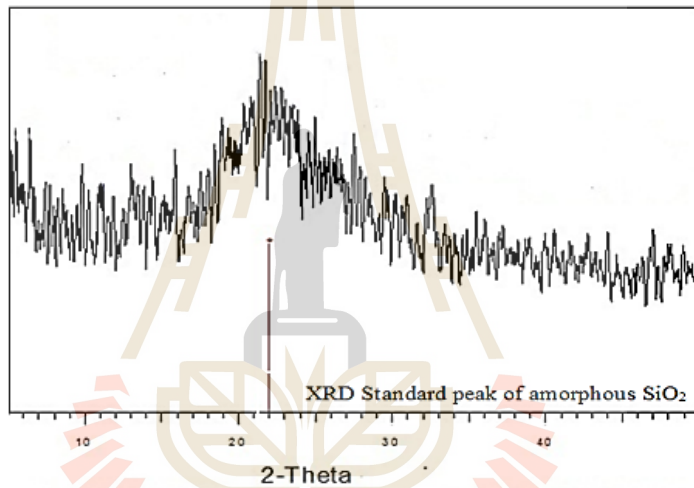
บทนี้นำเสนอผลการวิเคราะห์สมบัติของเถ้าแกลบและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่าง ๆ ที่ได้ทำการศึกษาผลการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้ และยังศึกษาการทดสอบคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์ ศึกษาการทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซลจริงเพื่อศึกษาสมรรถนะของเครื่องยนต์ ประสิทธิภาพการเผาไหม้ และการปลดปล่อยจากการเผาไหม้รวมถึงวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นหาค่าราคาต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมได้

4.1 การเตรียมเถ้าแกลบ

ในงานวิจัยนี้เถ้าแกลบที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์สูง ถูกเตรียมขึ้นจากแกลบโดยกระบวนการรีฟลักซ์แกลบดิบกับสารละลายกรดซัลฟิวริกที่จุดเดือด หลังจากนั้นล้างให้เป็นกลางอบแห้งและนำไปเผาเพื่อกำจัดส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ซึ่งจะได้เถ้าแกลบที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวดังรูปที่ 4.1 จากนั้นนำเถ้าแกลบที่ได้มาลดขนาดอนุภาคด้วยหม้อบดและคัดขนาดอนุภาคให้อยู่ในช่วงน้อยกว่า $63 \mu\text{m}$ ผลการทดลองพบว่าค่าร้อยละผลได้ของเถ้าแกลบอยู่ที่ 13-14% โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าเถ้าแกลบที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous phase) โดยทำการเทียบกับรูปแบบมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์แบบอสัณฐาน ดังรูปที่ 4.2 และเพื่อเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก เถ้าแกลบที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปตรวจสอบองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าเถ้าแกลบที่ได้ประกอบไปด้วยออกไซด์ของซิลิกอน 99.6% โดยน้ำหนัก และมีสิ่งเจือปนอื่นในปริมาณน้อย เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) เป็นต้น ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่พบได้ทั่วไปในเถ้าแกลบ ดังเช่น งานวิจัยของ สุภาพ และสุพจน์ (2538) จากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติพื้นที่ผิวจำเพาะของเถ้าแกลบซึ่งคำนวณโดยใช้สมการของ BET พบว่ามีค่าเท่ากับ $253.6 \text{ m}^2/\text{g}$



รูปที่ 4.1 เถ้าแกลบที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำการบดและคัดขนาด (< 63 μm)



รูปที่ 4.2 XRD pattern ของเถ้าแกลบที่เตรียมได้ กับรูปแบบมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์แบบอสัณฐาน

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบที่เตรียมได้

สารประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%)
SiO_2	99.609
SO_3	0.115
CaO	0.224
TiO_2	0.024
Fe_2O_3	0.019
ZnO	0.009

จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของเก้าแกลบที่เตรียมได้ พบว่ามีความเหมาะสมในการเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เนื่องจากซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้เป็นโครงสร้างแบบออสัญฐาน มีหมู่ไฮดรอกซิลบริเวณพื้นผิว (ดุษฎี, 2554) และเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร จึงค่อนข้างว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (จีระวัฒน์, 2550; Hamdan และคณะ, 1997) มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง และยังมีพื้นที่ผิวสูงอีกด้วย สำหรับสิ่งเจือปนที่มาพร้อมกับเก้าแกลบไม่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เนื่องจากมีปริมาณที่ค่อนข้างน้อย และสิ่งเจือปนเหล่านั้นจะประพุดตัวเสมือนสารเฉื่อยในการสังเคราะห์ (Thuadaija และ Nuntiya, 2012)

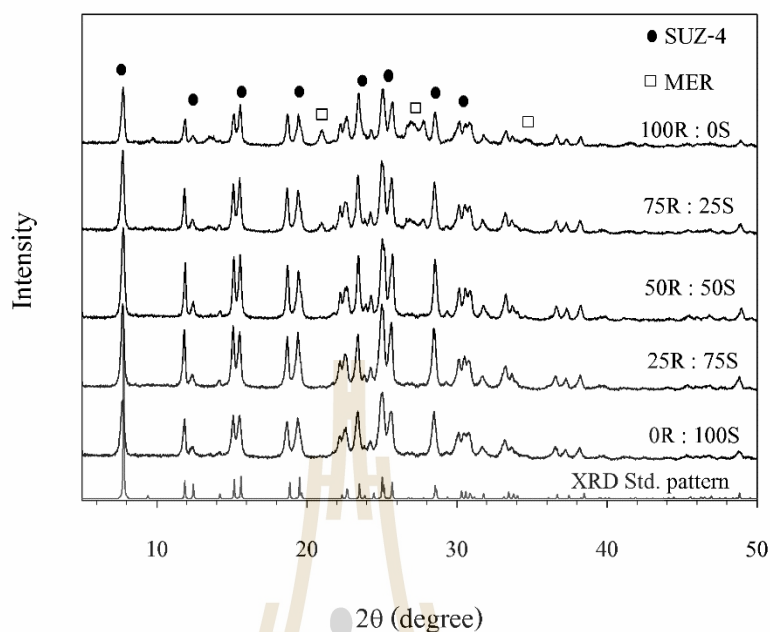
4.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ในงานนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยมีสองกระบวนการหลัก ได้แก่ กระบวนการโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในส่วนที่หนึ่ง กระบวนการโซล-เจล ทำการศึกษาตัวแปรต้น คือ อัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบ (R) ต่อซิลิกาโซล (S) ดังค่าต่อไปนี้ 0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S และ 100R:0S และควบคุมองค์ประกอบอื่นให้มีค่าคงที่ ในส่วนที่สองนั้นทำการศึกษิตัวแปรต้นของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไฮโดรเทอร์มัลตั้งนี้ ระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลที่ 1 2 3 4 5 และ 7 วัน และอุณหภูมิของการไฮโดรเทอร์มัลที่ 120 130 140 และ 150°C จากนั้นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีในลำดับต่อไป

4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและรูปร่างผลึกโดยเทคนิค XRD และ SEM

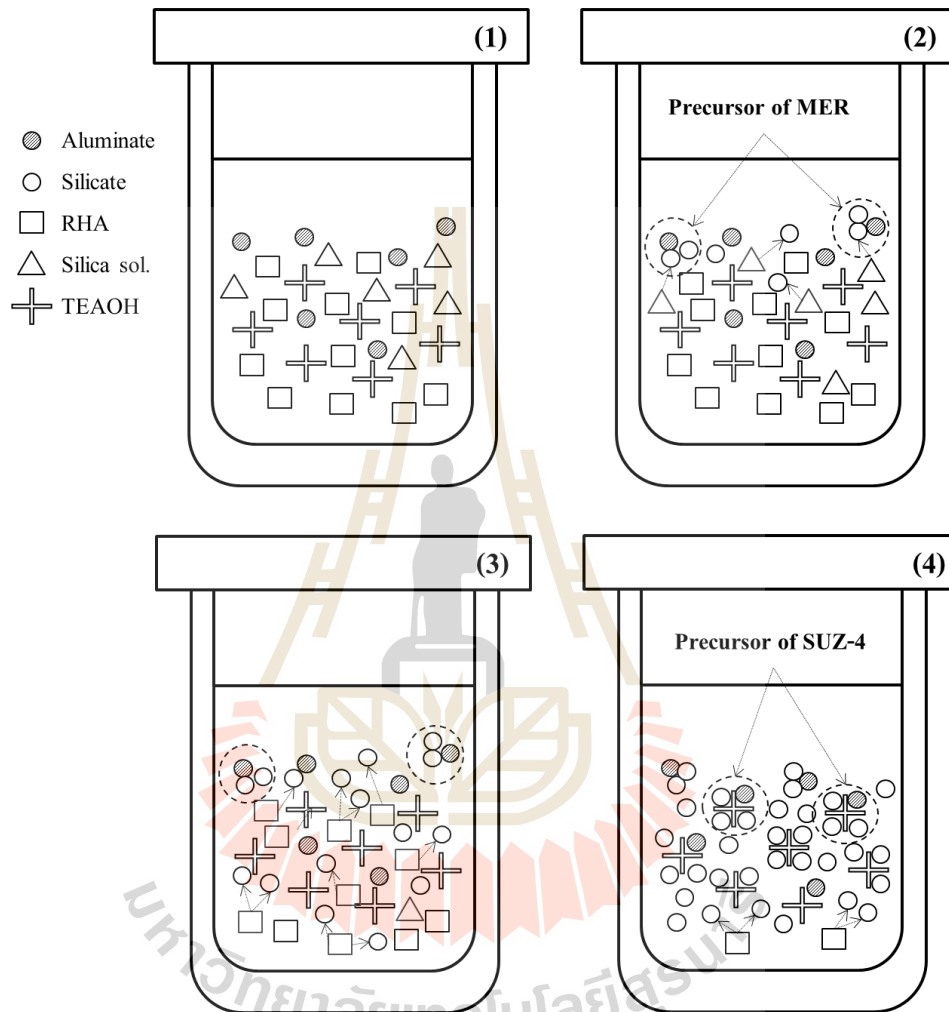
ในการศึกษานี้ ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซล เมื่อนำมาวิเคราะห์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้ XRD pattern ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งในทุกอัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซล ได้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นผลึกหลัก พิจารณาโดยนำรูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (Price, 2001) ซึ่งปรากฏพีคในแกน 2θ ณ ตำแหน่งต่อไปนี้ 7.7 15.1 19.3 24.8 25.5 และ 28.4 ส่วนของค่า Intensity ณ ตำแหน่งพีคที่กล่าวมา จะใช้ในการอธิบายถึงปริมาณผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณผลึกของซีโอไลต์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณเก้าแกลบที่เพิ่มขึ้นมีค่าสูงสุดอยู่ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณเก้าแกลบหรือในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 75R:25S ปริมาณผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 มีแนวโน้มลดลง และเริ่มสังเกตเห็นว่ารูปแบบของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จะมีพีคในแกน 2θ เกิดขึ้นที่ตำแหน่งอื่น ได้แก่ 21 27 และ 35 ซึ่งพบว่าพีคเหล่านี้เป็นตำแหน่งของซีโอไลต์ชนิด MER (Merlinoite) ดังระบุไว้ในรูปที่ 4.3 สังเกตได้ว่ามีการปะปนอยู่เล็กน้อยและเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้เก้าแกลบเพียงอย่างเดียว (100R:0S)



รูปที่ 4.3 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4 (Price, 2001)

โดยทั่วไปซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ MER มีองค์ประกอบพื้นฐานเหมือนกัน แต่จะแตกต่างกันที่อัตราส่วน Si/Al ที่มีค่าเท่ากับ 6.2 สำหรับซีโอไลต์ SUZ-4 และ 1.9 สำหรับซีโอไลต์ MER (Jaroonvechatam และคณะ, 2013) จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์ SUZ-4 นั้นมีค่าสูงกว่า ซึ่งนั่นหมายถึงต้องใช้ปริมาณสารตั้งต้นจากซิลิกอนในจำนวนที่มากกว่าซีโอไลต์ MER ดังนั้นการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ MER ในอัตราส่วนโดยโมลแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 75R:25S อาจมีเหตุผลมาจากปริมาณของซิลิกาโซลส่วนน้อยที่อยู่ในองค์ประกอบเจล เนื่องจากเป็นซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเล็กมากซึ่งอยู่ในรูปแบบของคอลลอยด์ จึงง่ายต่อการละลายเป็นซิลิเกต ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) และมีโอกาสที่จะรวมกลุ่มกันตามอัตราส่วนของ Si/Al เท่ากับ 1.9 แล้วสามารถชักนำให้เกิดเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ MER อีกทั้งการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิดนี้ไม่จำเป็น ต้องมีสารกำหนดโครงสร้าง และใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่า (Milton, 1961) จากที่กล่าวมานี้ได้อธิบายดังรูปที่ 4.4 สำหรับการเพิ่มขึ้นของซีโอไลต์ MER เมื่อใช้แก้วเคลือบเพียงอย่างเดียวในการสังเคราะห์ (100R:0S) อาจเป็นผลมาจากการมีแก้วเคลือบในปริมาณที่มากต้องใช้ระยะเวลาในการละลายเป็นซิลิเกตก่อนทำปฏิกิริยาเกิดเป็นซีโอไลต์ ซึ่งซิลิเกตที่ละลายออกมาได้ก่อนนั้น อาจจะไม่เอื้อต่อการเกิดซีโอไลต์ MER ตามเหตุผลที่ให้ไว้ข้างต้น หลังจากนั้นซีโอไลต์ SUZ-4 จึงเกิดขึ้นเมื่อมีอัตราส่วน Si/Al ที่เหมาะสมและอีกสมมุติฐานที่เป็นไปได้ในการเกิดซีโอไลต์ MER คือ การมีอยู่ของแก้วเคลือบในปริมาณที่มากนั้น ส่งผลให้ความหนืดของเจลเพิ่มขึ้น ทำให้สารบางส่วนในเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลไม่ถูกกวน จึงเอื้อต่อการเกิด MER เพราะการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดนี้ไม่จำเป็นต้องกวนเจลในขณะที่ทำไฮโดรเทอร์มัล (Milton, 1961) จากผลการทดลองตรงกับเหตุผลที่ว่า

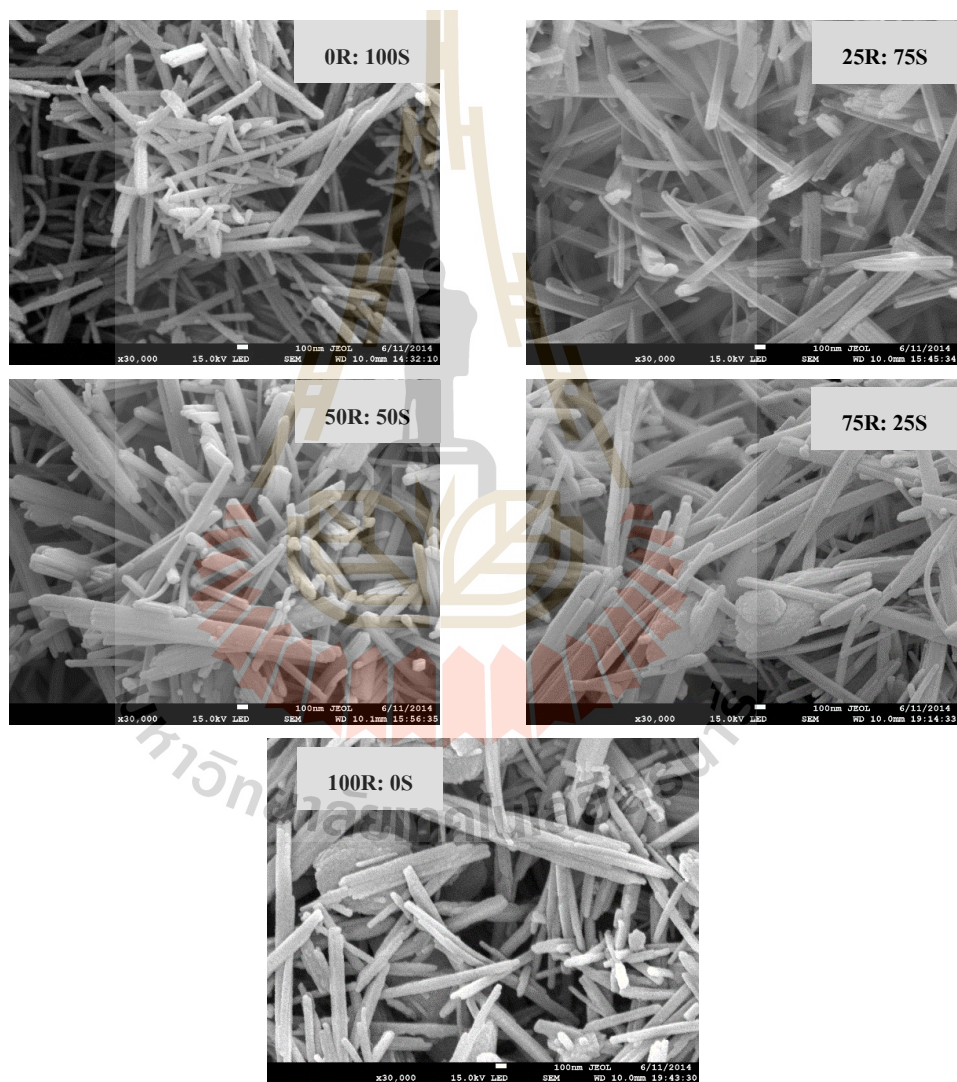
ปฏิกิริยาเกิดซีโอไลต์เป็นปฏิกิริยาแบบแข่งขัน คือ มีซีโอไลต์หลายชนิดเกิดขึ้นได้จากสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน จะมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับสถานะในการสังเคราะห์เอื้อต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิดใดมากกว่ากัน ตามรายงานของ จีระวัฒน์ (2550)



รูปที่ 4.4 การนำเสนอความเป็นไปได้ของการเกิดซีโอไลต์ MER ในขั้นตอนการสังเคราะห์

- (1) องค์ประกอบเจลเริ่มต้น
- (2) ซิลิเกตเริ่มละลายจากซิลิกาโซล และเกิดการรวมกลุ่มเป็น Precursor สำหรับซีโอไลต์ MER
- (3) ซิลิเกตเริ่มละลายจากเถ้าแกลบ
- (4) เกิดการรวมกลุ่มเป็น Precursor สำหรับซีโอไลต์ SUZ-4

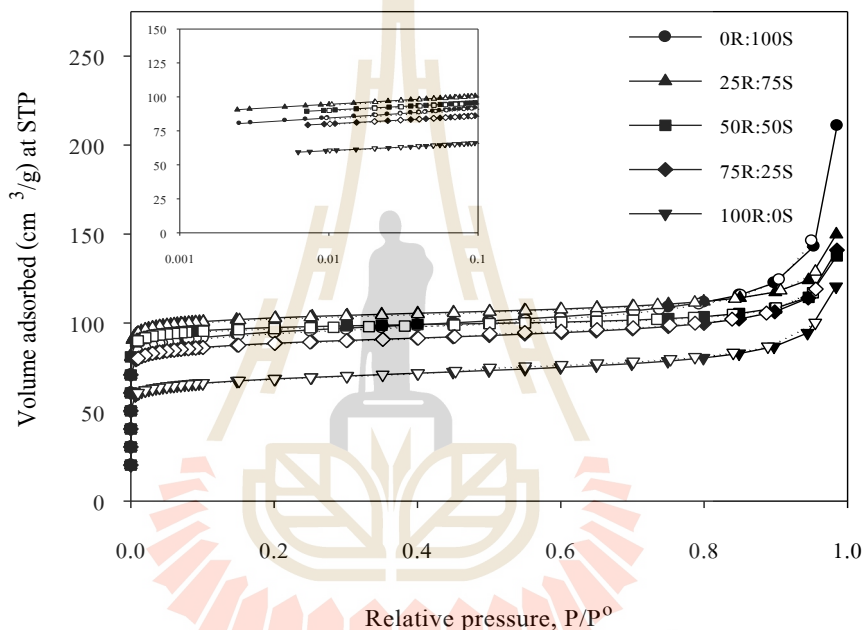
ผลการวิเคราะห์รูปร่างผลึกด้วยเทคนิค SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้น แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า โดยภาพรวมพบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายเข็มหรือแท่ง ซึ่งมีผลที่สอดคล้องกับรูปร่างผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่พบในงานอื่น ๆ (จิระวัฒน์, 2550; Gujar และ Price, 2002; Jaronvechatam และคณะ, 2013) และเมื่อพิจารณาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 75R:25S และ 100R:0S พบว่ามีรูปร่างกลมมนของซีโอไลต์ชนิดอื่นปะปนอยู่ด้วย ดังก่อนหน้านั้นที่ปรากฏใน XRD pattern ด้วย อย่างไรก็ตาม ปริมาณแก้วเคลือบที่เพิ่มขึ้นนั้นส่งผลต่อขนาดของผลึกที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

สมบัติรูพรุนภายในของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาตรรูพรุนรวม และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน สมบัติเหล่านี้ทำการศึกษาโดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) จากผลการทดลองพบว่ามีไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยภาพรวมของลักษณะไอโซเทิร์มจัดอยู่ในรูปแบบที่ 2 โดยอ้างอิงตามระบบ IUPAC ซึ่งไอโซเทิร์มรูปแบบนี้ บ่งบอกถึงขนาดรูพรุนที่มีอยู่ภายในวัสดุนั้น ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลางเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในทุกอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแก่บต่อซิลิกาไซจะประกอบไปด้วยรูพรุนเหล่านี้เป็นหลัก



รูปที่ 4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแก่บต่อซิลิกาไซที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log)

จากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับสามารถคำนวณหาค่าสมบัติรูพรุนต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.2 หรือนำเสนอด้วยรูปที่ 4.7 และผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในรูปที่ 4.8 พบว่าค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อทำการเพิ่มปริมาณเถ้าแก่บในการสังเคราะห์ ซึ่งมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S และพบแนวโน้มของค่านี้ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเถ้าแก่บในการสังเคราะห์ขึ้นไปอีก ในส่วนของปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่พบว่ามีแนวโน้มตรงข้ามกับปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก สำหรับค่าปริมาตรรูพรุนรวมมีแนวโน้มลดลงเมื่อทำการเพิ่มปริมาณเถ้าแก่บในการสังเคราะห์ ในส่วนของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะพบว่ามีแนวโน้ม

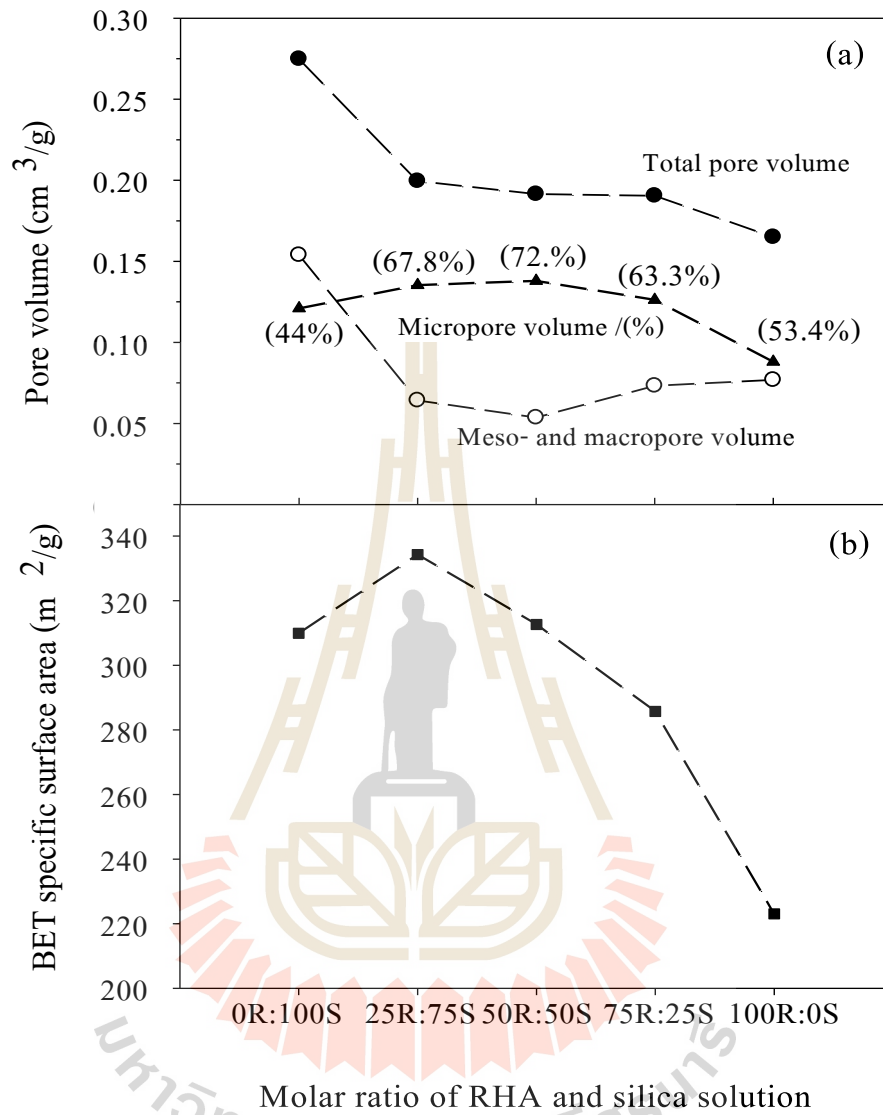
คล้ายกับค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเริ่มใช้ถ้ำกลบในการสังเคราะห์ โดยมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 25R:75S และแนวโน้มจะลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มปริมาณถ้ำกลบในการสังเคราะห์

จากผลที่กล่าวไว้ข้างต้น พบว่าสมบัติรูพรุนที่ได้จะมีแนวโน้มเช่นเดียวกับปริมาณของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เกิดขึ้น และในช่วงอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 25R:75S และ 50R:50S สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกัน จากนั้นการเพิ่มปริมาณถ้ำกลบในการสังเคราะห์ที่ 75R:25S ถึง 100R:0S พบว่ามีการลดลงของค่าปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก รวมถึงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ อาจเป็นผลมาจากการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ MER ที่พบได้ในผลของ XRD ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น จากรายงานของ Jaroonvechatam และคณะ (2013) ซึ่งพบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็น MER แสดงสมบัติรูพรุนที่น้อยเช่นกัน

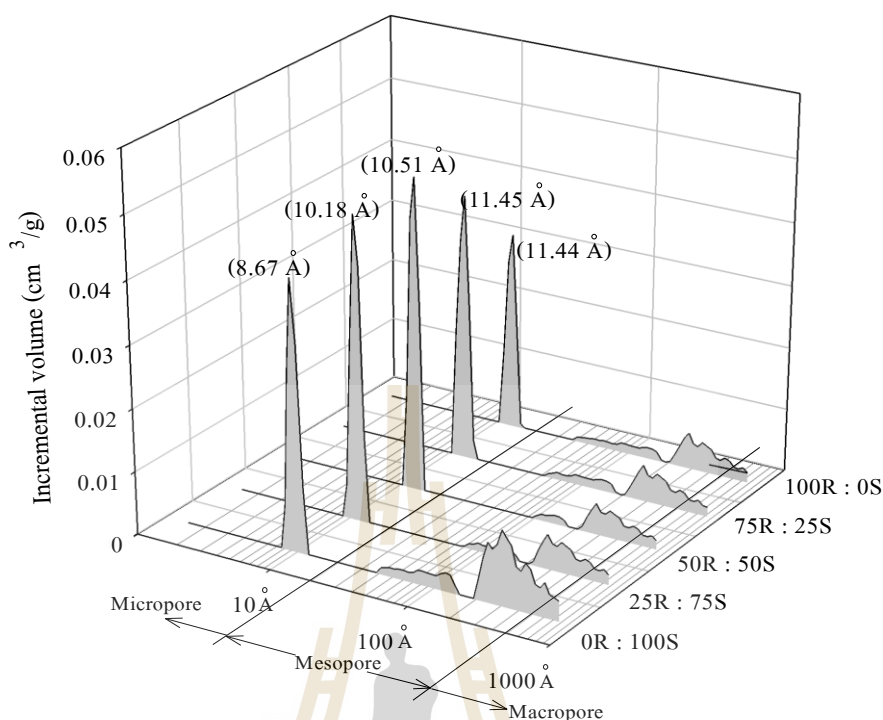
ผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าการกระจายตัวเป็นพีคที่แคบและชัดเจนในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก ($< 20 \text{ \AA}$) แสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวในช่วงรูพรุนขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอ ดังเช่นรูปแบบทั่วไปของซีโอไลต์และจากรูปเดียวกันนี้สังเกตได้ว่ามีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดอื่นอยู่ด้วย

ตารางที่ 4. 2 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของถ้ำกลบและซิลิกาโซลที่ต่างกัน

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm^3/g)	ปริมาตรรูพรุนขนาด กลางและขนาดใหญ่ (cm^3/g)	ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (cm^3/g)
0R:100S	309	0.274	0.153	0.120
25R:75S	334	0.199	0.064	0.135
50R:50S	312	0.191	0.053	0.137
75R:25S	285	0.190	0.073	0.126
100R:0S	223	0.164	0.076	0.088



รูปที่ 4.7 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ

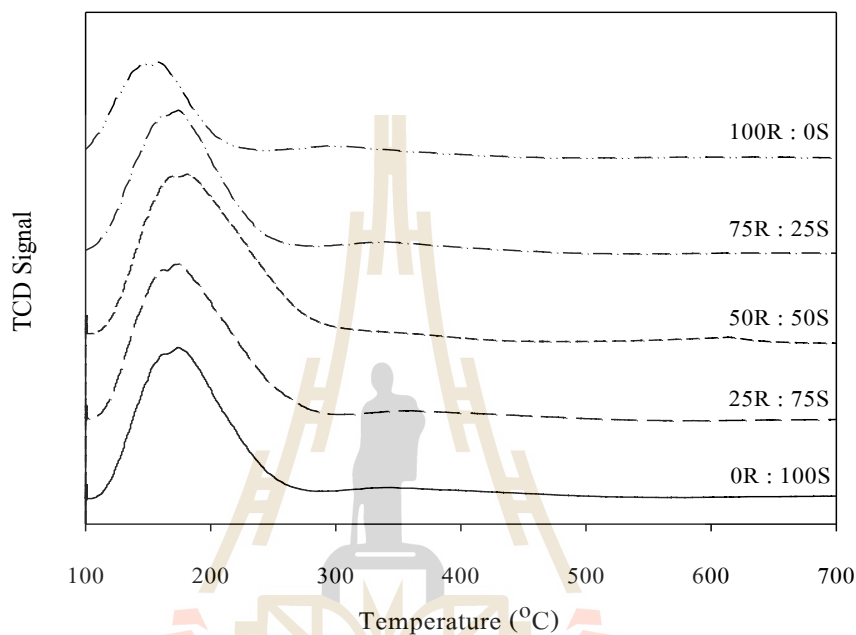


รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

4.2.1.3 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ พิจารณาจากการดูดซับทางเคมีของโมเลกุลแก๊สที่เป็นเบสกับตำแหน่งกรด (Active sites) ที่มีอยู่ในโครงสร้าง ในงานนี้ศึกษาโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) เพื่อการประเมินความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว โดยพิจารณาจากอุณหภูมิที่แก๊สเกิดการคายซับและปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับตามลำดับ ซึ่งเทคนิคนี้เรียก NH_3 -TPD จากผลการทดลองพบว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเถ้าแกบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน โดยรวมแล้วมีพีคสัญญาณ TCD เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำเป็นหลักซึ่งอยู่ในช่วงระหว่าง $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ดังรูปที่ 4.9 โดยที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0R:100S 25R:75S และ 50R:50S พบพีคเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน แต่ที่อัตราส่วนโดยโมล 75R:25R และ 100R:0S พีคที่พบเกิดขึ้นในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เพราะฉะนั้นตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนี้ แสดงถึงตำแหน่งของกรดอ่อน (Weak acid sites) ซึ่งพิจารณาจากอุณหภูมิที่เกิดการคายซับของแก๊สแอมโมเนียที่เป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการดูดซับ ในงานนี้ตำแหน่งของกรดอ่อนที่ตรวจพบ อาจเป็นผลของกรดอ่อนจากกลุ่ม Terminal silanol ($\equiv\text{SiOH}$) ที่เป็นตำแหน่งกรดอ่อนของบรอนสเตด (Lukyanov และคณะ, 1999; Bucko และคณะ, 2005) นอกเหนือจากนี้ ยังเชื่อว่ามีผลจากตำแหน่ง Bridging hydroxyl ($\equiv\text{Al}(\text{OH})\text{Si}\equiv$) ของกรดบรอนสเตด (Brønsted acid site) ซึ่งเป็นตำแหน่งของกรดแข็งแรงในโครงสร้างซีโอไลต์แต่อาจพบในปริมาณที่น้อยมาก ๆ ส่วนการวัดปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ พิจารณาได้

จากปริมาณแอมโมเนียที่ดูดซับบนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 100°C หรือคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของรูปที่ 4.9 พบว่ามีค่าดังต่อไปนี้ 0.746 0.737 0.736 0.556 และ 0.477 mmol/g โดยเรียงลำดับตามปริมาณเถ้ากลับที่ใช้ในการสังเคราะห์จากน้อยไปมาก จากผลการทดลองข้างต้นนั้นการลดลงของความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมล 75R:25S และ 100R:0S เป็นผลมาจากการมีอยู่ของซีโอไลต์ MER



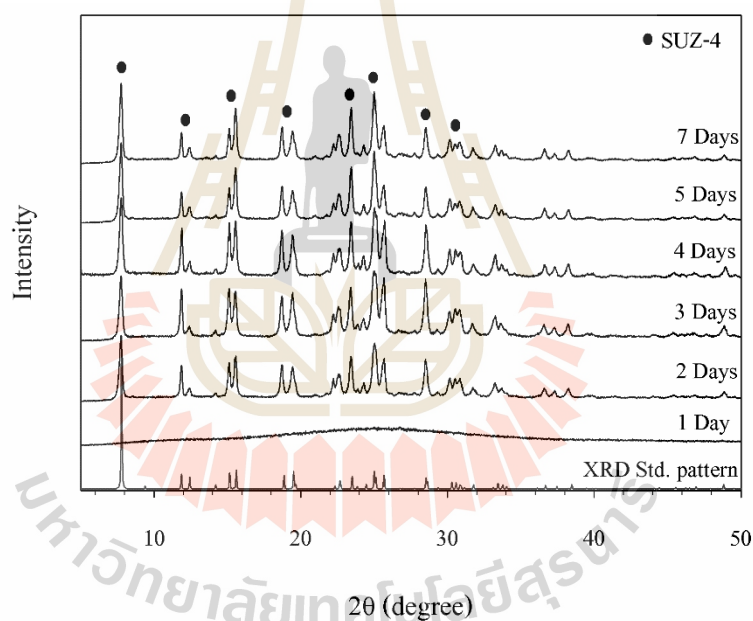
รูปที่ 4.9 NH_3 -TPD profile ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้ากลับต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

4.2.2 ผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD

ในส่วนนี้ทำการศึกษาระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังต่อไปนี้ 1 2 3 4 5 และ 7 วัน โดยมีอุณหภูมิเท่ากับ 150°C ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเถ้ากลับต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50R:50S และคงที่อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบอื่นไว้เช่นเดิม พบว่าในรูปที่ 4.10 XRD pattern จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จากผลของการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ระยะเวลา 1 วัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังไม่พบซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากนั้นการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2 วัน ขึ้นไปแสดงให้เห็นการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เมื่อพิจารณาด้วยค่า Intensity ณ ตำแหน่งพิกของซีโอไลต์ชนิดนี้ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล และเริ่มคงที่ที่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 5 และ 7 วัน แต่ยังไม่พบการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิดอื่นในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1 วัน ผลผลิตที่ได้นี้ เรียกว่า อะลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน ตามรายงานของ Vongvoradit และ Worathanakul (2012) ผลที่ได้นี้อาจเนื่องจากระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลสั้นเกินไป ไม่เพียงพอที่ทำให้ซิลิเกตละลายออกมาจากซิลิกาที่เป็นแก้วแก่ได้ หลังจากเพิ่มระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลนานขึ้นนั้น สังเกตได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะพบเฉพาะชนิด SUZ-4 เท่านั้น และการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานขึ้น ส่งผลให้สารตั้งต้นที่มีอยู่ เกิดเป็นซีโอไลต์ได้มากขึ้น ดังพบในช่วง 2-4 วัน และเริ่มเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วง 5 ถึง 7 วัน แต่การใช้ระยะเวลานานกว่านั้นอาจทำให้ปริมาณของผลึกที่ได้ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากผลึกซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ละลายกลับเป็นสารตั้งต้น เพื่อไปเกิดเป็นโครงสร้างใหม่ที่มีความเสถียรมากขึ้นได้ (Pálinkó และ คณะ, 2013; Breck, 1974; Chang และ Shih, 2000) ซึ่งซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์ของเฟสกึ่งเสถียร (Metastable product) จึงมีโอกาสเกิดเหตุการณ์เช่นนี้ได้ในช่วงขั้นตอนการสังเคราะห์

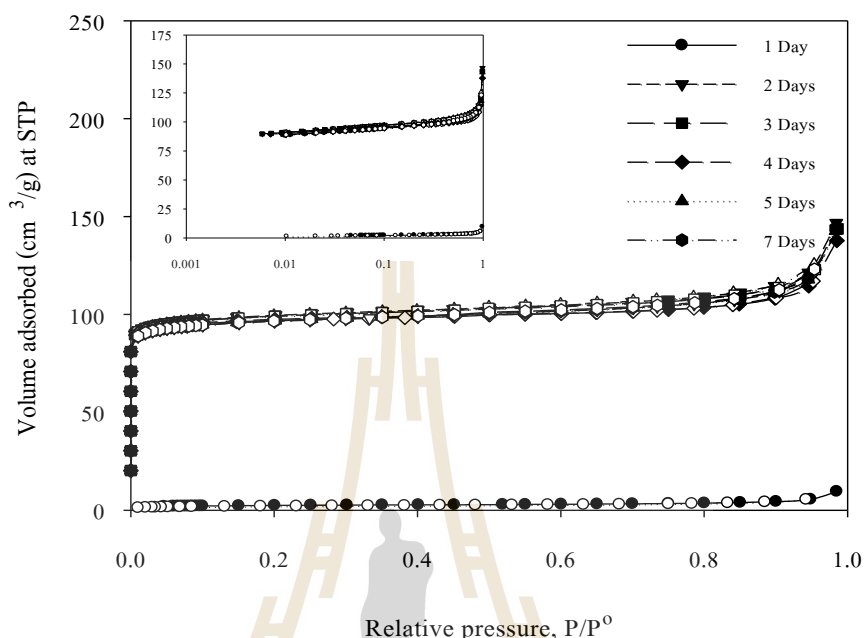


รูปที่ 4.10 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกันและ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4 (Price, 2001)

4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จากผลของการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่ามีลักษณะของไอโซเทิร์มจัดอยู่ในรูปแบบที่ 2 เช่นเดียวกับการทดลองที่แล้ว สำหรับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2 วันขึ้นไป แสดงค่าปริมาตรการดูดซับใกล้เคียงกันที่ค่าความดันสัมพัทธ์เดียวกัน และเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 1 วัน เห็นได้ชัดว่าปริมาตรการดูดซับเกิดขึ้นน้อยมาก จากที่กล่าวมานี้แสดง

ให้เห็นว่าซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ในส่วนนี้ จะมีสมบัติรูพรุนใกล้เคียงกันและอะลูมิเนียมซิลิเกตอสังฐานมีสมบัติรูพรุนน้อยมาก



รูปที่ 4.11 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) ของซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log)

จากข้อมูลไอโซเทิร์มของการดูดซับสามารถคำนวณหาค่าสมบัติรูพรุนต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.3 หรือนำเสนอตั้งรูปที่ 4.12 และผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนตั้งรูปที่ 4.13 พบว่าสมบัติรูพรุนต่าง ๆ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลมากกว่า 1 วัน ดังนี้ ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่อใช้ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลนานขึ้นในช่วง 2-4 วัน หลังจากนั้นค่านี้แสดงแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งยังพบอีกว่าแนวโน้มของค่าปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่และปริมาตรรูพรุนรวมนั้นแสดงผลในทางตรงกันข้ามกับแนวโน้ม ของค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ในส่วนของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่ามีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานขึ้น จากผลที่กล่าวมานี้สมบัติรูพรุนที่เปลี่ยนแปลงจากผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นในช่วง 2-7 วัน

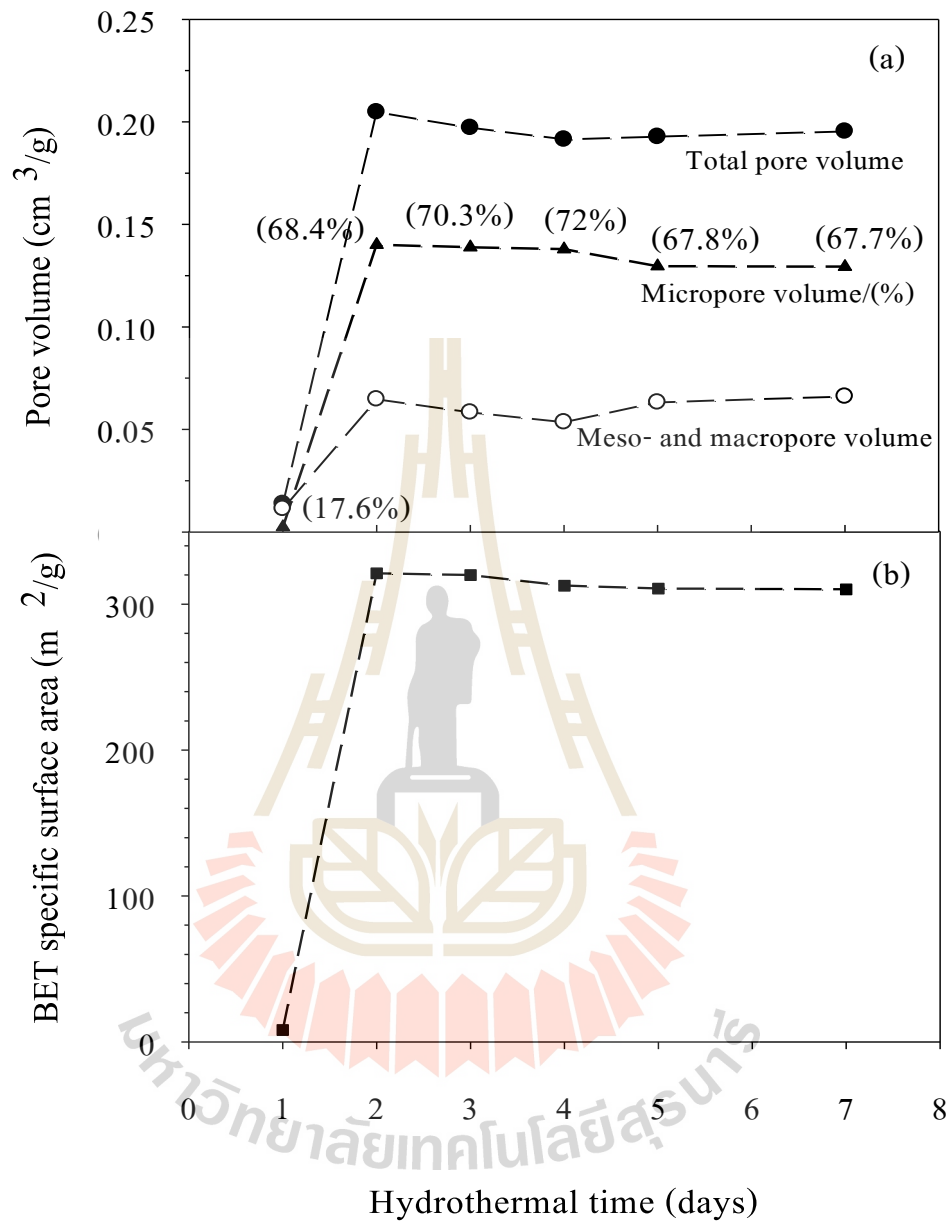
จากผลที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นในช่วงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2-7 วัน พบว่าสมบัติรูพรุนที่วิเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกันนั้น เนื่องจากในส่วนนี้พบเพียงซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เกิดขึ้นเพียงชนิดเดียวโดยที่ความแตกต่างเล็กน้อยของค่าสมบัติรูพรุนที่วิเคราะห์ได้ อาจเป็นผลมาจากความเสถียรในโครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ได้จากการสังเคราะห์ ดังนี้ ในช่วงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2 วัน

เป็นช่วงแรกของการเกิดผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 นั้น เป็นผลมาจากการเกิดผลึกใหม่ (Nucleation) เป็นหลัก จึงส่งผลให้ผลึกที่เกิดขึ้นไม่เสถียรและมีขนาดรูพรุนที่หลากหลาย จากนั้นเมื่อใช้ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลนานขึ้น ส่งผลให้ผลึกมีความเสถียรมากขึ้น จึงพบการลดลงเล็กน้อยของปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ที่เป็นโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ SUZ-4 ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนรวมลดลง ในส่วนของการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานกว่านั้น (5-7 วัน) พบว่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากบางส่วนของผลึกที่สังเคราะห์ได้ เริ่มมีการละลายกลับไปเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรมากกว่า

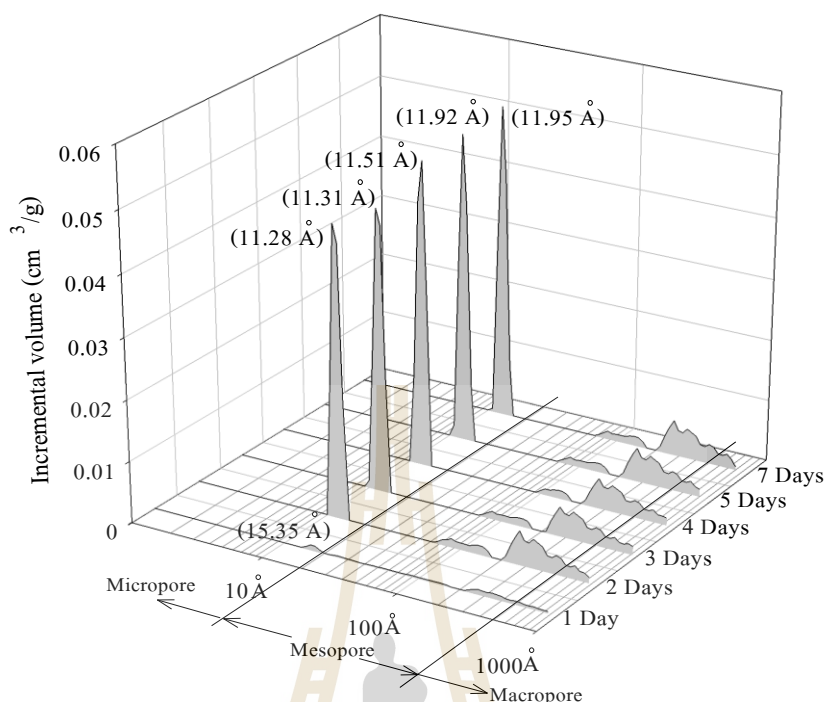
ผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าไม่มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในของอะลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน (ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1 วัน) จากนั้นเริ่มแสดงให้เห็นการกระจายตัวที่ชัดเจนในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยการกระจายตัวของขนาดรูพรุน พบพีคที่ชัดเจนที่สุดในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก เช่นเดียวกับการทดลองที่แล้วโดยพีคนี้มีค่าอยู่ในช่วง 11-12 Å

ตารางที่ 4.3 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง และขนาดใหญ่ (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (cm ³ /g)
1 วัน	8	0.013	0.011	0.002
2 วัน	321	0.204	0.064	0.140
3 วัน	319	0.19	0.058	0.138
4 วัน	312	0.191	0.053	0.137
5 วัน	310	0.192	0.063	0.129
7 วัน	310	0.195	0.066	0.129



รูปที่ 4.12 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ



รูปที่ 4.13 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

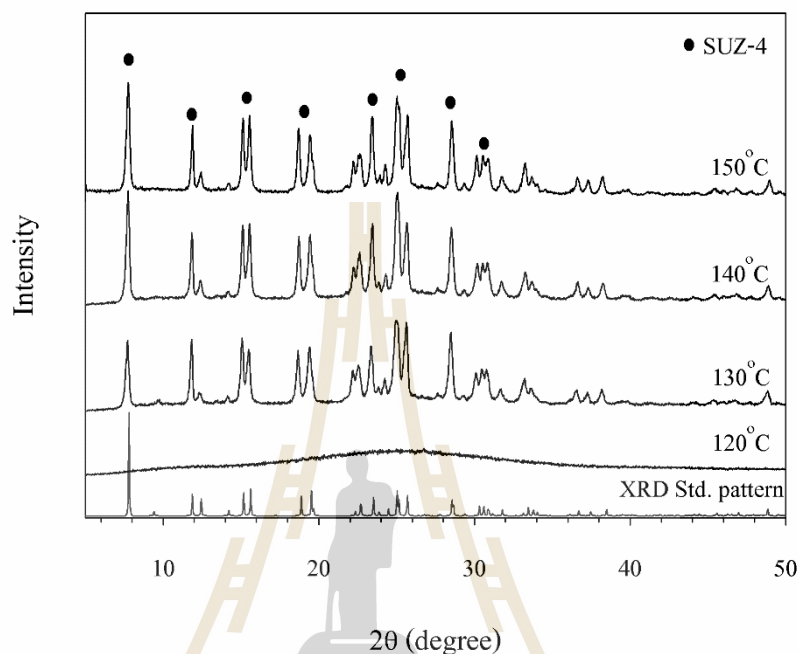
4.2.3 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

4.2.3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD

ในส่วนนี้ทำการศึกษาอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังต่อไปนี้ 120 130 140 และ 150°C โดยใช้ระยะเวลา 4 วัน ใช้อัตราส่วนโดยโมลของแก้วแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50R:50S และคงที่อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบอื่นไว้เช่นเดิม พบว่าในรูปที่ 4.14 XRD pattern จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 120°C ไม่พบการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ SUZ-4 โครงสร้างที่ได้จึงเป็นอะลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน จากนั้นเริ่มพบซีโอไลต์ SUZ-4 เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 130°C ขึ้นไป เมื่อพิจารณาด้วยค่า Intensity ณ ตำแหน่งพีคของซีโอไลต์ชนิดนี้ พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในช่วงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 130 ถึง 140°C และเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150°C

ในงานนี้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ อาจส่งผลต่อความสามารถในการละลายของซิลิกาจากแก้วแกลบในสารละลายเบส ซึ่งการใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 120°C ซิลิเกตยังไม่สามารถละลายออกจากซิลิกาเพื่อเป็นสารตั้งต้นได้ หรืออาจเป็นผลมาจาก ณ อุณหภูมินี้มีค่าความหนืดของเจลค่อนข้างสูง จึงส่งผลให้การเคลื่อนที่ในการจัดเรียงตัวของสารตั้งต้นช้า

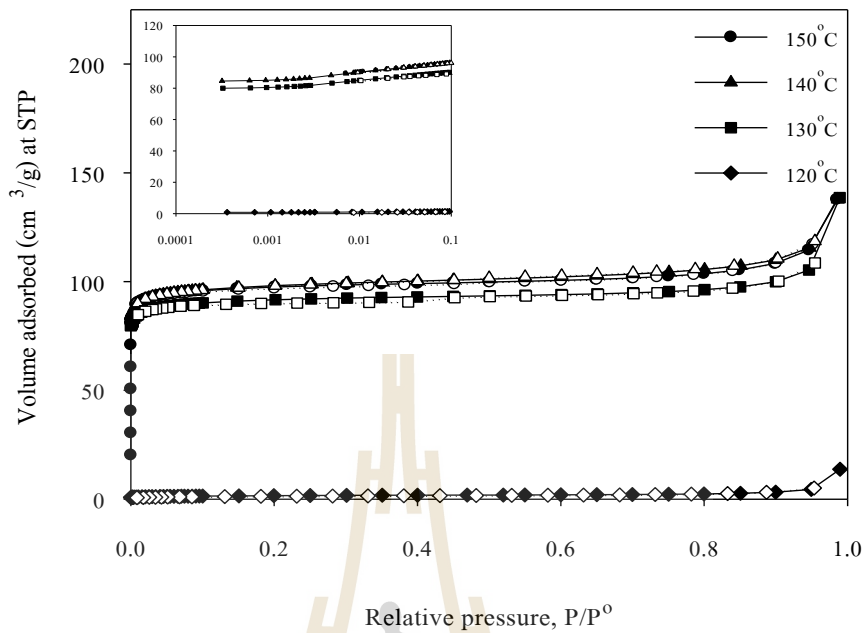
อัตราการเกิดผลึกใหม่จึงต่ำเกินที่จะเกิดเป็นซีโอไลต์ SUZ-4 ได้ โดยปกติแล้วตัวแปรอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลจะส่งผลหลายอย่างในการสังเคราะห์ เช่น การเลือกเกิดของผลึกซีโอไลต์ จลนพลศาสตร์ของการตกผลึก และการสลายตัวอย่างรวดเร็วของเฟสกึ่งเสถียร (Breck, 1974; Szostak, 1989)



รูปที่ 4.14 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4 (Price, 2001)

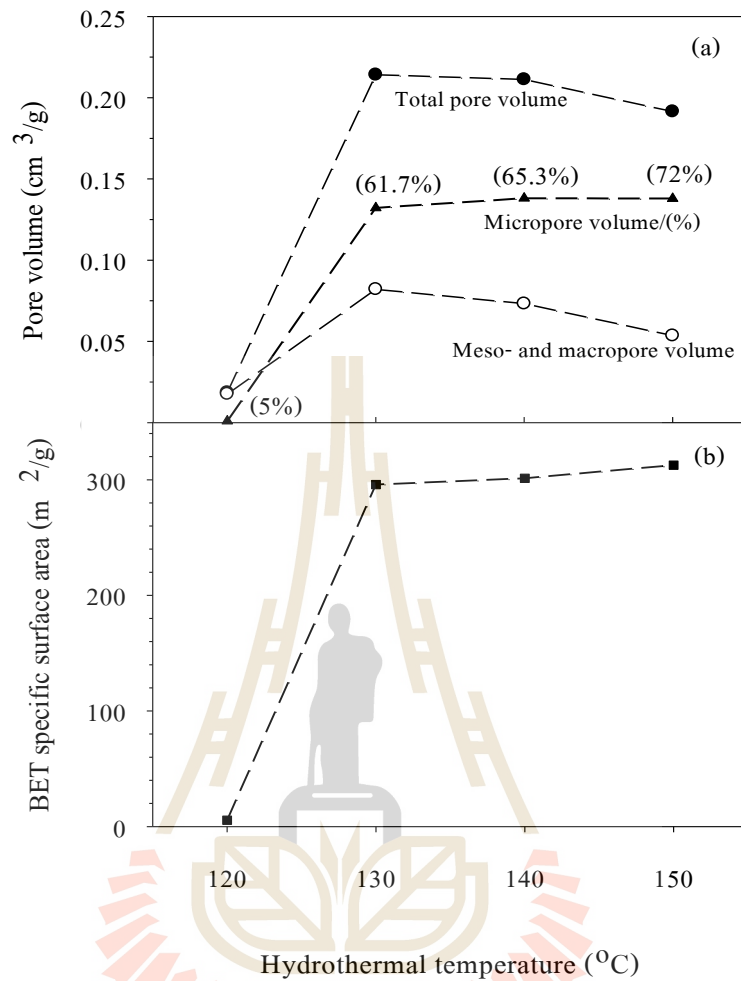
4.2.3.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล แสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่า ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับการทดลองที่แล้ว ผลิตภัณฑ์อะลูมิเนียมซิลิเกตอสังฐานที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120°C มีปริมาตรการดูดซับเกิดขึ้นน้อยมาก จากนั้นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลทำให้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาตรการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยเริ่มมีค่าใกล้เคียงกันของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140°C และ 150°C ที่ค่าความดันสัมพัทธ์เดียวกัน



รูปที่ 4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C (77K) ของซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log)

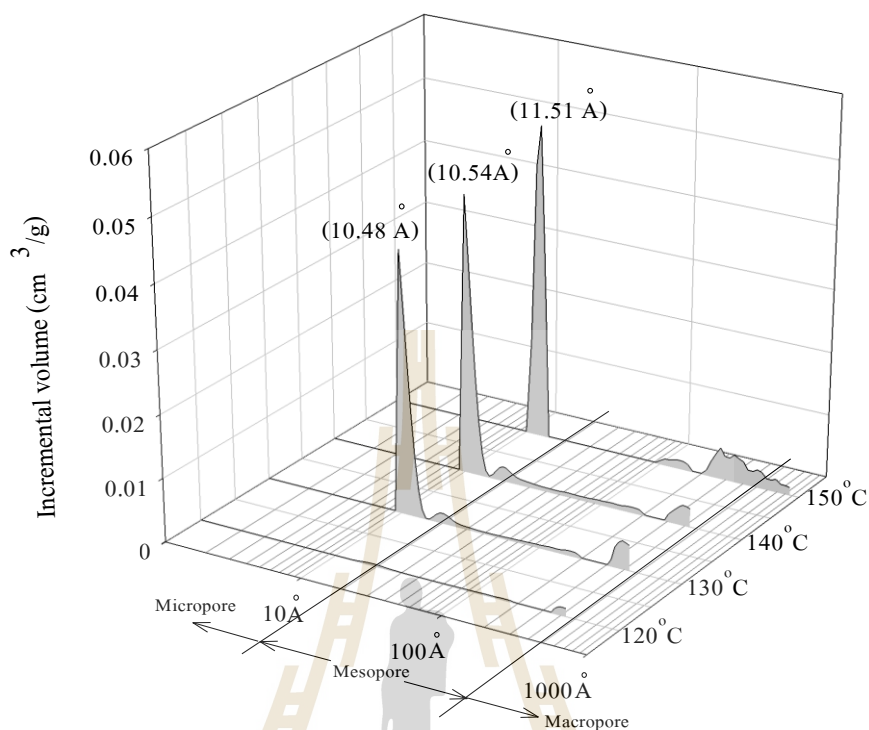
จากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับ สามารถคำนวณหาค่าสมบัติรูพรุนต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.4 หรือนำเสนอดังรูปที่ 4.16 และผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ทำให้ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย รวมถึงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งจะพบแนวโน้มในทางตรงกันข้ามนี้กับค่าปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ และปริมาตรรูพรุนรวม ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลส่งผลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำ (130°C) การเกิดผลึกใหม่ (Nucleation) มากกว่าผลของอัตราการเติบโตของผลึก (Growth rate) ทำให้ผลึกซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดที่หลากหลาย และอาจส่งผลต่อสมบัติรูพรุนเมื่ออุณหภูมิสูง (150°C) อัตราการเติบโตของผลึกมีผลที่มากกว่า ทำให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่กว่าและค่อนข้างหนาแน่น (Tsai และคณะ, 2009) จากรูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นการกระจายตัวของรูพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้พบพิกที่ชัดเจนที่สุดในช่วงรูพรุนขนาดเล็กในส่วนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 130 และ 140°C มีรูพรุนขนาดเล็ก 2 ขนาดที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.16 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ

ตารางที่ 4.4 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

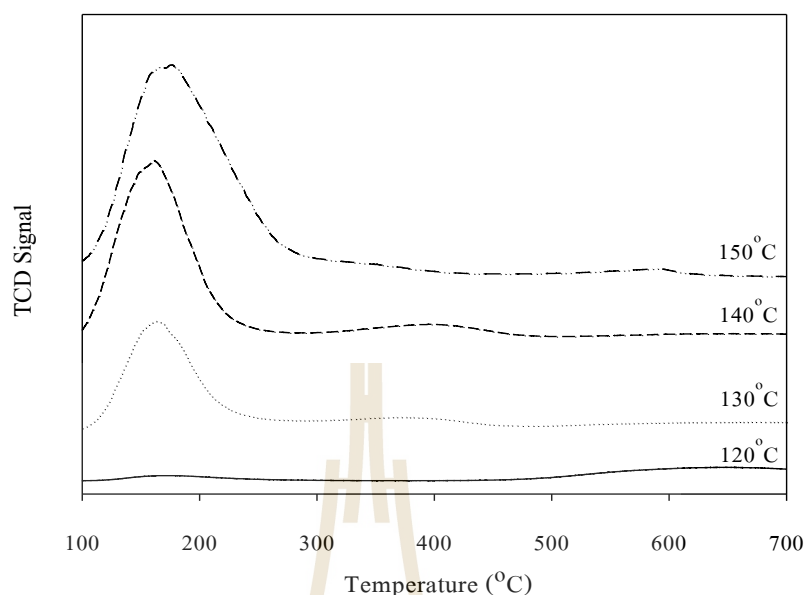
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (cm ³ /g)
120°C	5	0.018	0.017	9.2x10 ⁻⁴
130°C	295	0.214	0.082	0.132
140°C	301	0.211	0.073	0.138
150°C	312	0.191	0.053	0.137



รูปที่ 4.17 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

4.2.3.3 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน ได้ผล NH₃-TPD profile ดังรูปที่ 4.18 พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอะลูมิเนียมซิลิเกตต่อสัญญาณไม่แสดงสมบัติที่เป็นกรดบนพื้นผิว และซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้แสดงความเป็นกรดอ่อนบนพื้นผิวเช่นเดียวกับผลการทดลองที่ผ่านมา ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ส่งผลให้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ มีปริมาณตำแหน่งกรดอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้น ค่าดังต่อไปนี้ 0.016 0.356 0.557 และ 0.787 mmol/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.18 NH_3 -TPD profile ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

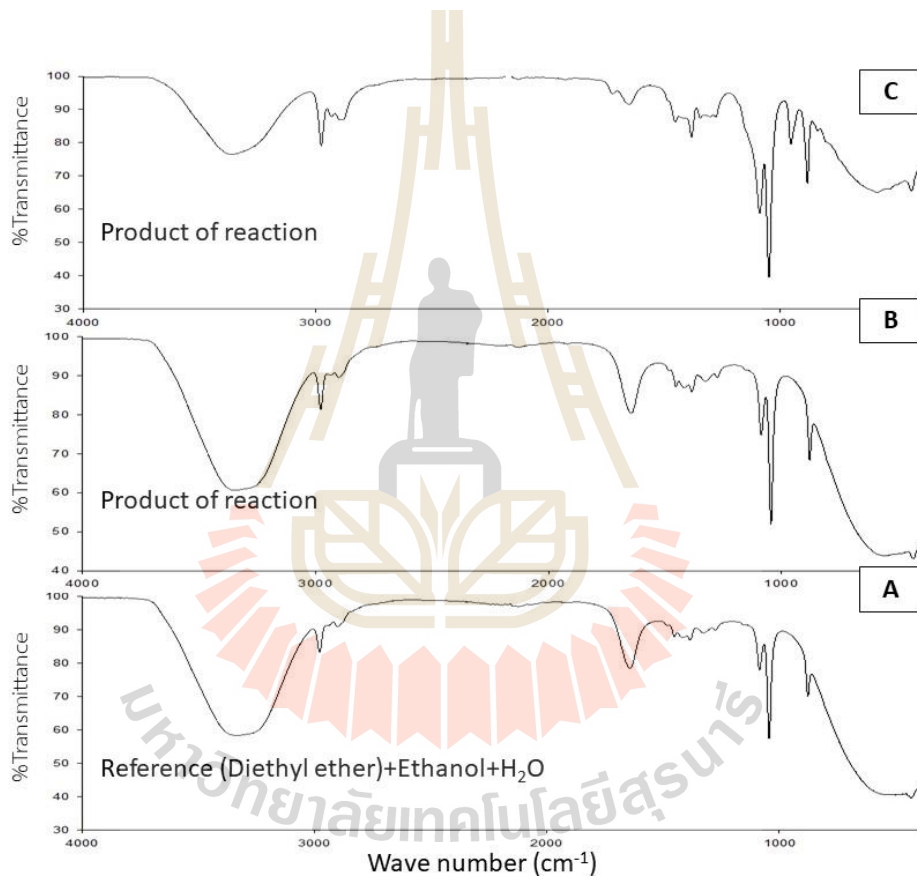
ในงานนี้พบว่ามีความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้แก้วกลบที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร มาเป็นส่วนหนึ่งของสารตั้งต้น ซึ่งซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้นี้ มีผลใกล้เคียงกับหลาย ๆ งานวิจัย แต่มีสมบัติบางค่าที่อาจจะแตกต่างอยู่บ้างขึ้นกับวิธีหรือเทคนิคในการสังเคราะห์ และจากเหตุผลที่เป็นไปได้ว่า ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ยากมีการเกิดขึ้นในช่วงสภาวะที่จำกัด และมีความอ่อนไหวต่อตัวแปรต่าง ๆ ค่อนข้างมาก (Gujar และคณะ, 2005; จีระวัฒน์, 2550) จึงทำให้สมบัติบางอย่างที่วิเคราะห์ได้ ขึ้นกับสภาวะที่ใช้เตรียม

4.3 การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากแก้วกลบ

4.3.1 ผลการทดสอบความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์

จากการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ในระดับปฏิบัติการด้วยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) เมื่อผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจะทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง FTIR โดยทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค ATR-FTIR ดังรูปที่ 4.19 ซึ่งการทดสอบมีการทำการทดลองซ้ำทั้งหมด 11 การทดลอง จากผลการทดลองพบว่าตำแหน่ง Spectrum ของปฏิกิริยาและตัวเปรียบเทียบแสดงผลของตำแหน่งเดียวกันทุกประการ ดังรูปที่ 4.19 (A-B) ซึ่งจากการทดสอบพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้แก่ ไดเอทิลอีเทอร์ น้ำ และเอทานอลได้ทั้งหมด 9 การทดลอง จากทั้งหมด 11 การทดลอง ที่สามารถทำการทดลองโดยใช้ซีโอไลต์ที่ได้จากการ

สังเคราะห์ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้เมื่อทำการลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาโดยมี 2 การทดลองที่ไม่สามารถผลิตไดเอทิลอีเทอร์ได้ ดังรูปที่ 4.19 (C) เมื่อทำการตรวจสอบอย่างละเอียดแล้วพบว่าทั้ง 2 การทดลองนั้นมีผลิตภัณฑ์ได้เป็นสารละลายเอทานอลเท่านั้น ดังนั้นในส่วนของการทำปฏิกิริยา Catalytic Dehydration ของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ สรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับช่วยในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งสาเหตุหลักของเอทานอลที่เกิดขึ้นร่วมกับผลิตภัณฑ์ มีสาเหตุจากเอทานอลส่วนของสารตั้งต้นที่ไม่เกิดการทำให้ปฏิกิริยากลายเป็นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำนั่นเอง ดังนั้นการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพและศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ของซีโอไลต์จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจเพื่อที่จะสามารถผลิตไดเอทิลอีเทอร์ได้โดยไม่มีเอทานอลปะปนมาด้วย



รูปที่ 4.19 ผลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Fourier transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

4.3.2 ผลการทดสอบการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้

ในส่วนนี้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากการทดลองในส่วนก่อนหน้า เบื้องต้นได้ทำการขึ้นรูปซีโอไลต์จากผง (Powder) ให้กลายเป็นเกล็ด (Flakes Shaped) ดังรูปที่ 4.20 เพื่อให้

สะดวกในการใช้งานและลดค่าความดันตกคร่อมในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งระดับห้องปฏิบัติการ (Lab scale) โดยทำการทดลองอยู่ในช่วง 160-250°C ที่ความดันบรรยากาศ โดยมีตัวแปรความคุมดังต่อไปนี้ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า (W/F) ปริมาณ 0.1 g_{cat} ต่อ 2 cm³ Ethanol/min หรือ 2.9347 g_{cat}min/mol_{Ethanol} ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้น จะถูกตรวจสอบด้วยเครื่องโครมาโทกราฟี (GC) ในการศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาจากค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอล (Conversion of ethanol) และค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์ (Yield of diethyl ether) ตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 การทดลองในส่วนนี้จะเริ่มจากการสร้าง Calibration curve ของเอทานอล และไดเอทิลอีเทอร์ที่อ่านได้จากเครื่อง GC เพื่อหาค่าปริมาณของเอทานอลและไดเอทิลอีเทอร์ในหน่วยโมล

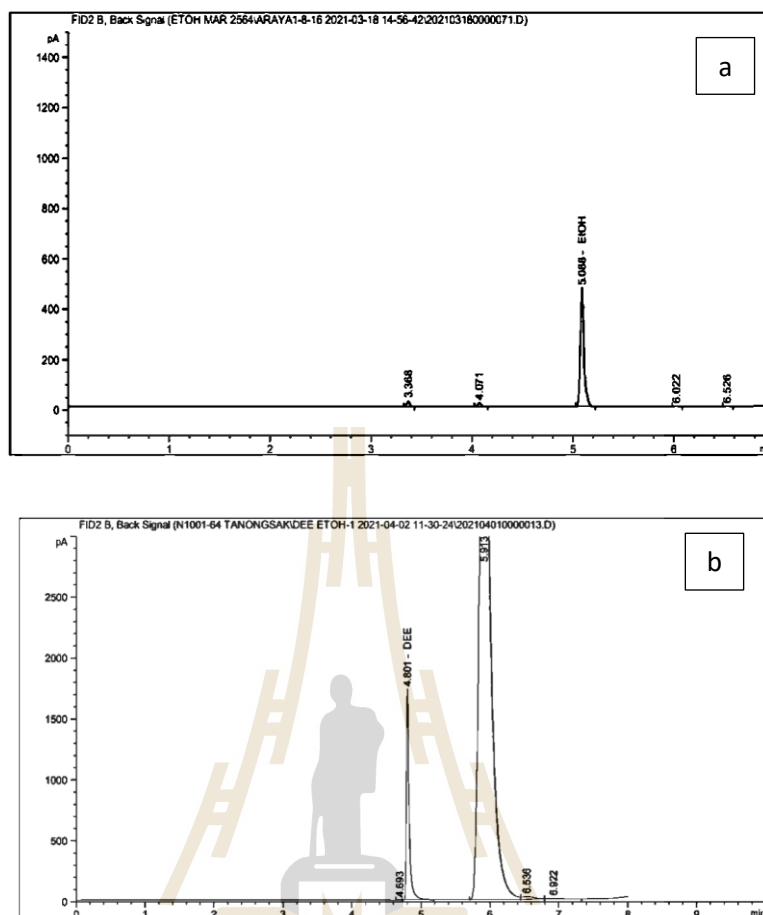
$$\text{Conversion of ethanol (\%)} = \left(\frac{\text{Mole ethanol}_{\text{inlet}} - \text{Mole ethanol}_{\text{outlet}}}{\text{Mole ethanol}_{\text{inlet}}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Yield of ethylene (\%)} = \left(\frac{\text{Mole ethylene}_{\text{formed}}}{\text{Mole ethanol}_{\text{Reacted}}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$



รูปที่ 4.20 ผงซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ และเกล็ดซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดสอบ (250-600 μm)

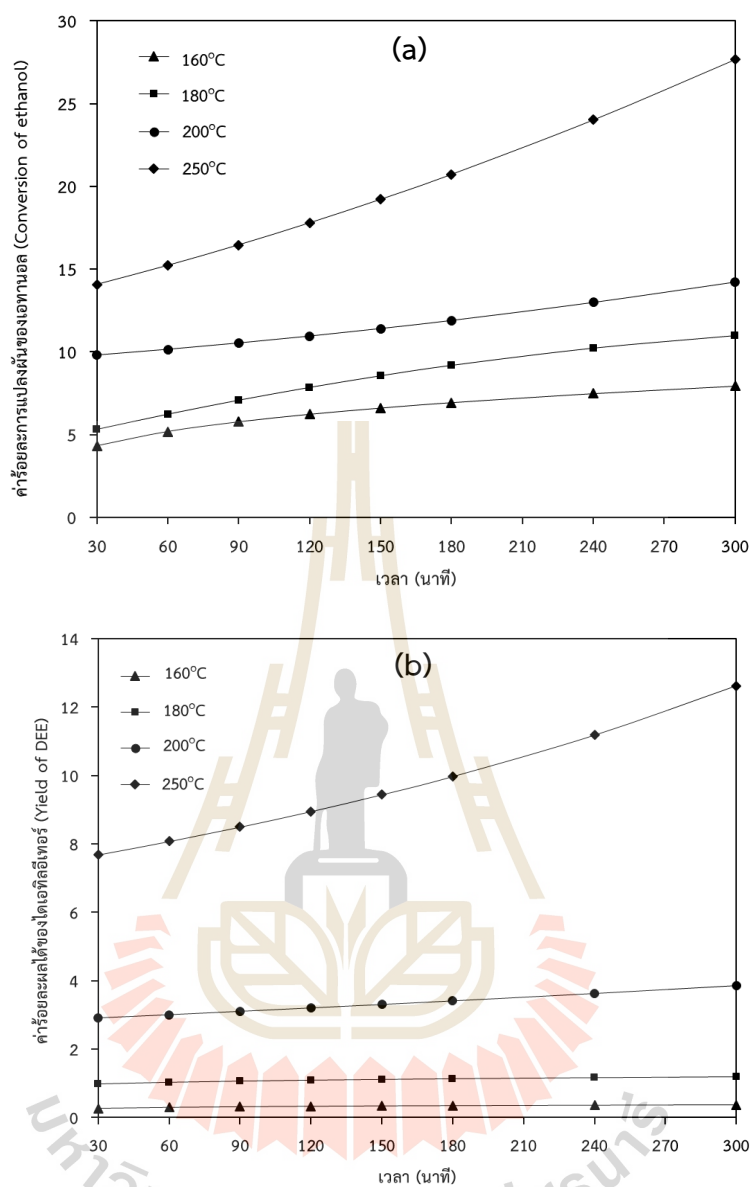
จากการทดลองพบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 สามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในช่วง 160-250°C ประกอบไปด้วยไดเอทิลอีเทอร์ และเอทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้สามารถระบุได้จากการตรวจสอบกับตำแหน่งเวลาที่เกิดพีค (Retention time) เทียบกับเวลาของสารบริสุทธิ์นั้น ๆ ที่ทำการตรวจสอบโดยตรง หลังจากนั้นนำค่าสัญญาณที่ได้จากเครื่อง GC มาคำนวณตาม Calibration curve ที่ได้ทำการทดลองไว้ และคำนวณออกมาในค่าของร้อยละการแปลงผันของเอทานอล และค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์ตามสมการที่กล่าวไว้ข้างต้น



รูปที่ 4.21 ตัวอย่างผลโครมาโตกราฟีของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) เอทานอล (b) ไดเอทิลเอเทอร์ ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง GC-FID

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลกับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.22 (a) จากผลการทดลองพบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 250°C เริ่มแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลโดยแนวโน้มค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลเพิ่มขึ้นให้ค่าสูงสุดที่ 27.7 ซึ่งให้ผลการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ (Dilek Varisli, 2007) ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1g_{cat}. ได้ค่าแปลงผันของเอทานอลที่อุณหภูมิ 250°C เท่ากับ 30% และมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาลดลง

ในส่วน of ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลเอเทอร์กับเวลาที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (b) พบว่าที่อุณหภูมิ 250°C แสดงให้เห็นค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลเอเทอร์สูงสุดที่ 12.62 ในขณะที่ค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลเอเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า อาจเนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไปในการทดลองค่อนข้างน้อย จึงส่งผลต่อค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลเอเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำไปด้วย

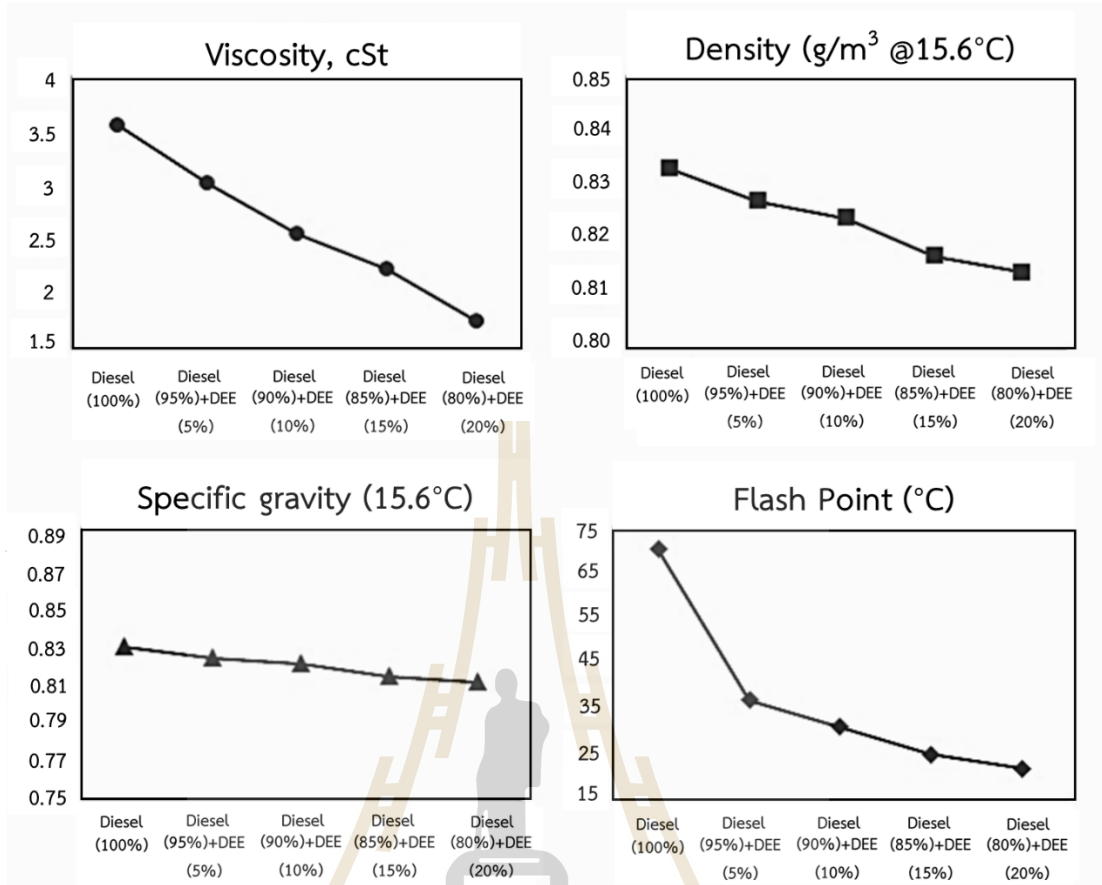


รูปที่ 4.22 (a) ค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอล (b) ค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ปริมาณ 0.1g_{cat.} ที่อัตราการป้อนเอทานอล 2 ml/min หรืออัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลเท่ากับ 2.9347 g_{cat}min/mol_{Ethanol}

4.4 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์

4.4.1 ผลการตรวจสอบคุณสมบัติเชื้อเพลิงของอัตราส่วนระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และน้ำมันดีเซล

การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์เป็นการศึกษาและตรวจสอบคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของอัตราส่วนระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และน้ำมันดีเซล สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล โดยจากการทดสอบได้แบ่งตัวอย่างการทดสอบออกเป็น 5 ประเภท ซึ่งผลการตรวจสอบคุณสมบัติเชื้อเพลิงของอัตราส่วนระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และน้ำมันดีเซล ดังรูปที่ 4.23 จากผลการทดสอบคุณสมบัติของเชื้อเพลิงจากค่าความหนืด (viscosity) ของเชื้อเพลิงพบว่ามีค่าลดลงตามอัตราส่วนผสมของไดเอทิลอีเทอร์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าค่าความหนืดของไดเอทิลอีเทอร์มีค่าน้อยกว่าน้ำมันดีเซล ดังนั้นเมื่อทำการผสมกันแล้วทำให้เชื้อเพลิงมีค่าความหนืดต่ำลง เมื่อพิจารณาอัตราส่วนไดเอทิลอีเทอร์ที่ความหนืด 20% มีค่าเท่ากับ 1.7596 cSt พบว่ามีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐานที่เหมาะสมกับเครื่องยนต์ ($\text{viscosity}_{\text{STD}}$ เท่ากับ 1.8-4.1 cSt) ฉะนั้นในส่วนของการทดสอบเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ จะไม่ปรากฏข้อมูลของไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วน 20% เนื่องจากจะเป็นอันตรายต่อเครื่องยนต์ที่ใช้ทดสอบ ในส่วนของค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) พบว่าทุกอัตราส่วนอยู่ในช่วงค่ามาตรฐาน คือที่ 0.81-0.87 ในส่วนอุณหภูมิจุดวาบไฟ (flash point) นั้น พบว่าเมื่อมีการผสมไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซลทำให้ค่าจุดวาบไฟไม่อยู่ในช่วงอุณหภูมิมาตรฐานยกเว้นเพียงแค่น้ำมันดีเซล 100% และยังพบว่ามีค่าต่ำลงเรื่อย ๆ ตามอัตราส่วนของไดเอทิลอีเทอร์ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากว่าอุณหภูมิวาบไฟของไดเอทิลอีเทอร์มีค่าน้อยมาก แต่ถึงกระนั้นการพิจารณาว่าเชื้อเพลิงจะเหมาะสมในการทดสอบกับเครื่องยนต์หรือไม่นั้น จะพิจารณาที่ค่าความหนืดเป็นหลัก ดังนั้นในการทดสอบเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์จะยังคงปรากฏข้อมูลของไดเอทิลอีเทอร์ที่ส่วนผสม 5% 10% และ 15% อยู่ดังจะแสดงในส่วนต่อไป



รูปที่ 4.23 ผลการตรวจสอบคุณสมบัติเชื้อเพลิงของอัตราส่วนระหว่าง ไดเอทิลอีเทอร์ และน้ำมันดีเซล

4.4.2 ผลการตรวจสอบการปลดปล่อยของเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลของเชื้อเพลิง

การวิเคราะห์ผลการทดสอบการตรวจวัดการปล่อยมลพิษไอเสีย จะทำการเปรียบเทียบปริมาณการปล่อยมลพิษไอเสียระหว่างน้ำมันเชื้อเพลิงที่ประกอบด้วย 5% 10% และ 15% ไดเอทิลอีเทอร์กับเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งประกอบไปด้วยออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรคาร์บอน (HC) และอุณหภูมิจากท่อไอเสีย (Exhaust Temperature) ซึ่งแสดงรายละเอียดผลการทดสอบมลพิษไอเสียที่ทำการตรวจวัดดังแสดงในรูปที่ 4.24

4.4.2.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง NO_x กับ Load ของเชื้อเพลิงที่อัตราส่วนต่าง ๆ

จะเห็นแนวโน้มได้ว่าเครื่องยนต์มีการปลดปล่อยสารประกอบไนโตรเจน (NO_x) มากขึ้นเมื่อภาระเครื่องยนต์ Engine Load สูงขึ้น นั่นคืออัตราการปลดปล่อยสารประกอบไนโตรเจนขึ้นอยู่กับภาระของเครื่องยนต์ที่แบกรับอยู่ และพบว่าเมื่อพิจารณาปริมาณการปลดปล่อยสารประกอบไนโตรเจนของน้ำมันดีเซลเทียบกับน้ำมันดีเซลที่ผสมไดเอทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าน้ำมันดีเซลที่ผสมไดเอทิลอีเทอร์มีการปล่อยสารประกอบไนโตรเจนในปริมาณที่น้อยกว่าดีเซลในทุกภาระเครื่องยนต์

4.4.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง CO กับ Load ของเชื้อเพลิงที่อัตราส่วนต่าง ๆ

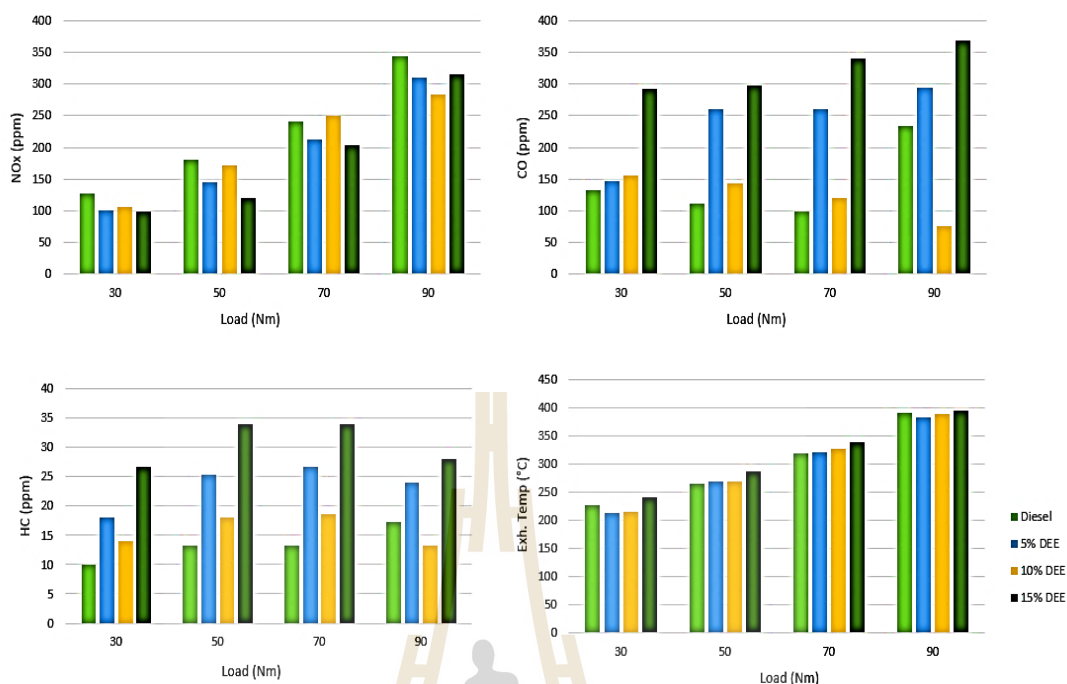
จากการทดลองไม่สามารถบอกแนวโน้มได้อย่างชัดเจนในความสัมพันธ์ระหว่างการปลดปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กับภาระของเครื่องยนต์ได้ (Load) เมื่อพิจารณาปริมาณการปลดปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างดีเซลกับดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของไดเอทิลอีเทอร์ ในน้ำมันผสมมีแนวโน้มทำให้ CO เพิ่มขึ้น ซึ่งสาเหตุน่าจะเกิดจากความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งจะทำให้เกิดการดูดซับความร้อนจากการเผาไหม้ทำให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลง (เอกรงค์, 2015) ปัจจัยนี้ดูจะมีอิทธิพลต่อการเพิ่มขึ้นของ CO มากกว่าการลดลงของ CO อันเนื่องมาจากอัตราส่วน C/H และปริมาณออกซิเจนในน้ำมันผสม

4.4.2.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง HC กับ Load ของเชื้อเพลิงที่อัตราส่วนต่าง ๆ

จากผลการทดลองพบว่าไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ได้เผาไหม้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันผสม สาเหตุน่าจะมาจากค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สูงของไดเอทิลอีเทอร์ทำให้การระเหยของน้ำมันผสมเป็นไปได้ช้าลงและเกิดอัตราส่วนของอากาศและน้ำมันที่ไม่เหมาะสมต่อการเผาไหม้ อีกทั้งค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของไดเอทิลอีเทอร์ก่อให้เกิดการดูดซับความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ ทำให้อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำลงส่งผลเสียต่อประสิทธิภาพการเผาไหม้ (เอกรงค์, 2015)

4.4.2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิไอเสีย (Exhaust Temperature) กับ Load ของเชื้อเพลิงที่อัตราส่วนต่าง ๆ

อุณหภูมิไอเสียมีความสัมพันธ์กับปริมาณค่าออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ที่ความร้อนสูง ไนโตรเจนกับออกซิเจนในอากาศจะรวมตัวกันได้ดีมาก ส่งผลให้ปริมาณของ NO_x มีความหนาแน่นสูงเมื่ออุณหภูมิในการเผาไหม้สูงเกินค่ามาตรฐาน (EURO 1-6: 0.06-0.50) (Dieselnet, 2020) ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันในช่วง 5-10 % จะส่งผลให้อุณหภูมิไอเสียต่ำลง และส่งผลต่อการลดลงของออกไซด์ของไนโตรเจน



รูปที่ 4.24 ผลการตรวจสอบการปลดปล่อยของเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลของเชื้อเพลิง

4.5 การทดสอบสมรรถนะของเครื่องยนต์และมลพิษไอเสียไดเอทิลอีเทอร์

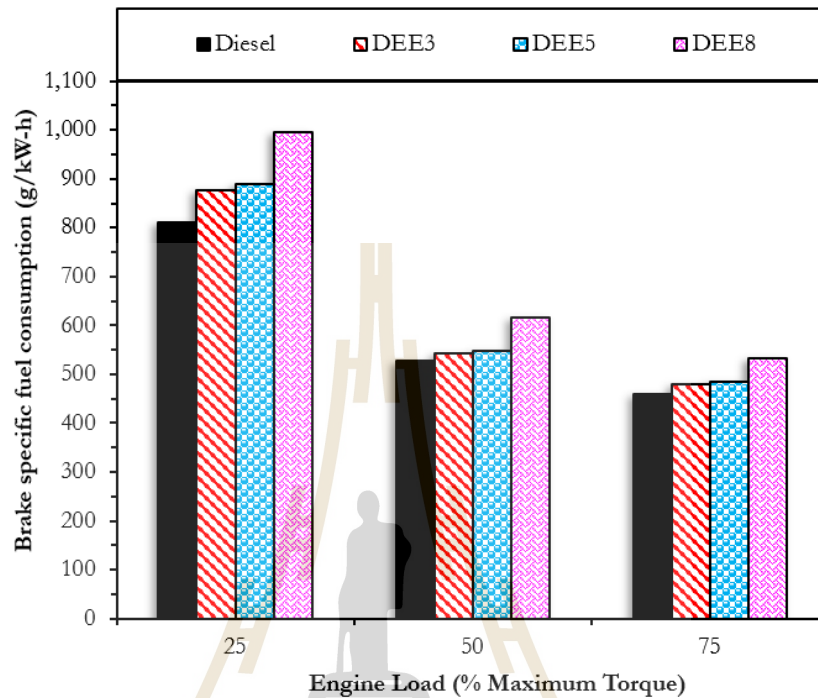
4.5.1 สมรรถนะของเครื่องยนต์

การทดสอบสมรรถนะของเครื่องยนต์ โดยการใช้ น้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ ซึ่งพารามิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์และเปรียบเทียบสมรรถนะของเครื่องยนต์ คือ ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะเบรก (Brake specific fuel consumption: BSFC) และ ประสิทธิภาพเชิงความร้อนเบรก (Brake specific fuel consumption: BTE) โดยสามารถวิเคราะห์ผลการทดสอบได้ดังนี้

4.5.1.1 ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำพวกเบรก

การเปลี่ยนแปลงของความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะเบรก (Brake specific fuel consumption, BSFC) ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ทำการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.25 ซึ่ง BSFC หมายถึง ความสัมพันธ์ของอัตราการสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงโดยมวลต่อกำลังหนึ่งหน่วยที่ผลิตได้จากเครื่องยนต์ โดยสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มภาระงานให้กับเครื่องยนต์ BSFC มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากเครื่องยนต์มีประสิทธิภาพในการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ที่สูงขึ้นและอัตราการเพิ่มขึ้นของกำลังเบรกที่มากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงโดยมวล และหากเปรียบเทียบ BSFC ของน้ำมันดีเซลกับน้ำมันเชื้อเพลิงผสม พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนผสมของไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันดีเซลส่งผลให้มี BSFC มากขึ้น เนื่องจากไดเอทิลอีเทอร์มีค่าความร้อนเชื้อเพลิงที่น้อยกว่าน้ำมัน

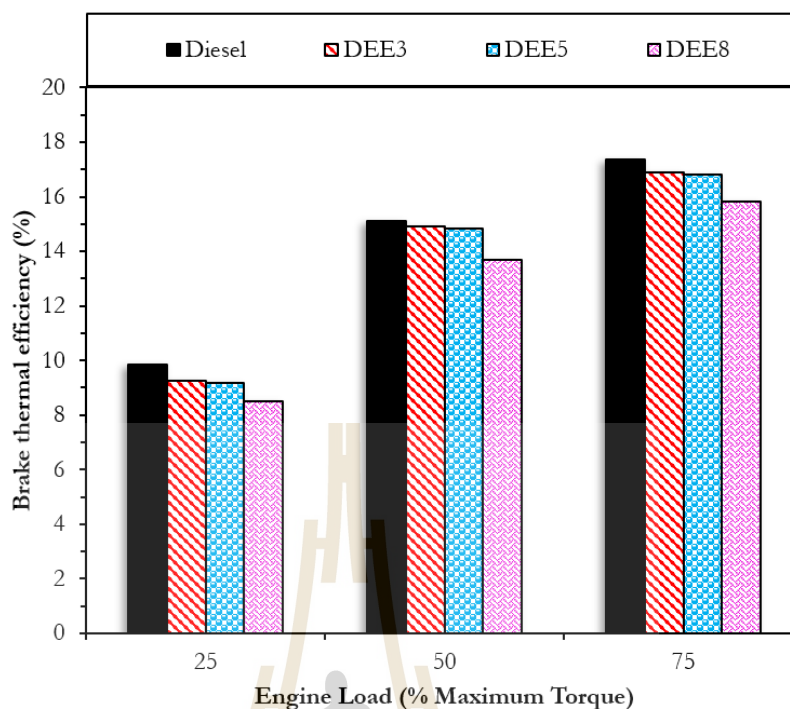
ดีเซลจึงจำเป็นต้องใช้ปริมาณของน้ำมันเชื้อเพลิงมากขึ้น เพื่อให้ได้ปริมาณงานส่งออกที่เท่ากันเมื่อเปรียบเทียบกับการเผาไหม้น้ำมันดีเซล



รูปที่ 4.25 ความสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงจำเพาะเบรก

4.5.1.2 ประสิทธิภาพความร้อนเบรก

การเปลี่ยนแปลงของประสิทธิภาพเชิงความร้อนเบรก (BTE) ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ทำการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.26 ซึ่ง BTE นั้นเป็นพารามิเตอร์ที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนที่ได้จากเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานกล โดยจากผลการทดสอบพบว่า การเปลี่ยนแปลงของภาระงานที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ BTE ของน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิภายในห้องเผาไหม้ที่สูงขึ้นทำให้น้ำมันเชื้อเพลิงมีอัตราการระเหยกลายเป็นไอได้ดี เมื่อพิจารณา BTE น้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมพบว่า น้ำมันเชื้อเพลิงผสมไดเอทิลอีเทอร์มีค่าต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ถึงแม้ว่าไดเอทิลอีเทอร์จะมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งช่วยให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ แต่จากค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (ปริมาณความร้อนที่ทำให้สสารเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ) ของไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าสูง ส่งผลให้เกิดการดูดซับความร้อนจากการเผาไหม้ทำให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนของไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันดีเซลทำให้ BTE ของน้ำมันเชื้อเพลิงผสมมีค่าลดลง



รูปที่ 4.26 ประสิทธิภาพเชิงความร้อนเบรก

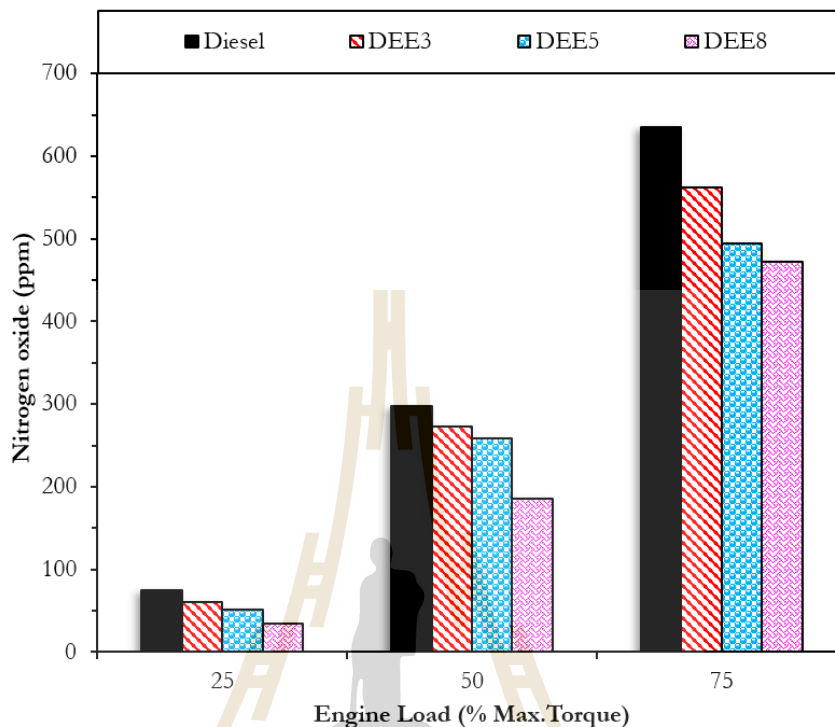
4.5.2 การปลดปล่อยมลพิษไอเสียจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์

การตรวจวัดมลพิษไอเสียของเครื่องยนต์จากการใช้น้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ก๊าซไอเสียในการตรวจวัดปริมาณการปล่อยมลพิษไอเสียของเครื่องยนต์ ซึ่งมลพิษไอเสียที่ตรวจวัดประกอบไปด้วย ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ไฮโดรคาร์บอน (HC) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และควันดำโดยสามารถอธิบายและวิเคราะห์ผลการตรวจวัดได้ดังนี้

4.5.2.1 การปลดปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

ปริมาณการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ทำการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.27 ซึ่งไนโตรเจนออกไซด์เป็นมลพิษไอเสียที่เกิดจากการรวมตัวของไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันของไนโตรเจนในอากาศระหว่างการเผาไหม้ของอากาศและน้ำมันเชื้อเพลิงภายในห้องเผาไหม้ ทั้งนี้การเกิด NO_x จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์นั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิภายในห้องเผาไหม้ โดยผลจากการทดสอบพบว่า การปล่อย NO_x มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มภาระงานให้แก่เครื่องยนต์ เนื่องจากอุณหภูมิและความดันในห้องเผาไหม้ที่สูงขึ้น เมื่อพิจารณา NO_x ของน้ำมันเชื้อเพลิงผสมไดเอทิลอีเทอร์มีปริมาณการปล่อยต่ำกว่าน้ำมันดีเซลทุกภาระงาน เป็นผลสืบเนื่องมาจากผลกระทบของคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์ที่ทำให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลง ดังสังเกตได้จากผลการทดสอบสมรรถนะของเครื่องยนต์ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้อุณหภูมิในห้องเผาไหม้ลดลงก่อให้เกิดการลดปริมาณการปล่อย NO_x ที่เกิดจากการ

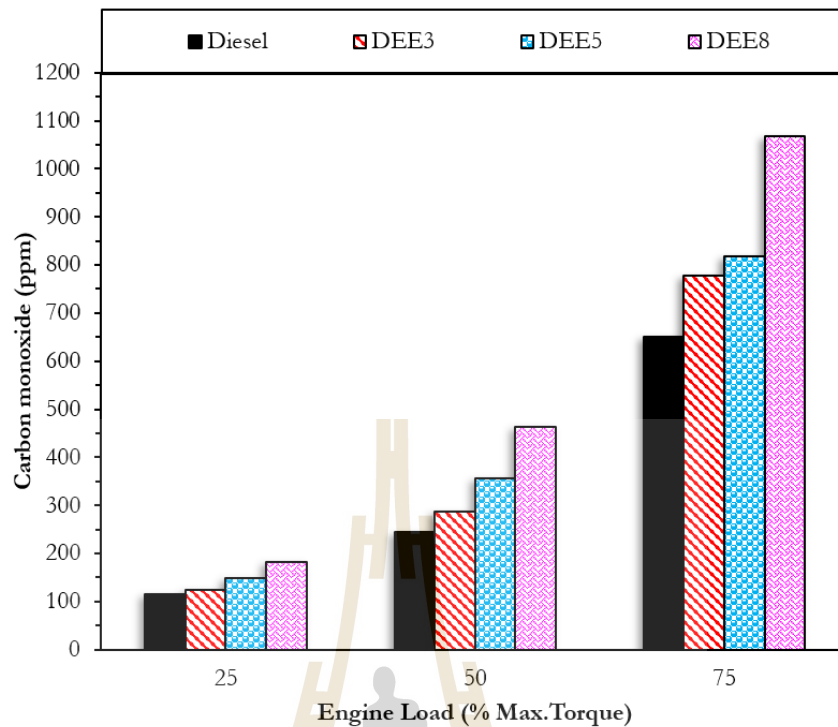
เผาไหม้ของเครื่องยนต์ ทั้งนี้ปริมาณ NO_x มีแนวโน้มลดลงตามอัตราส่วนผสมของไดเอทิลอีเทอร์ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.27 ผลการทดสอบการปลดปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซล

4.5.2.2 การปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

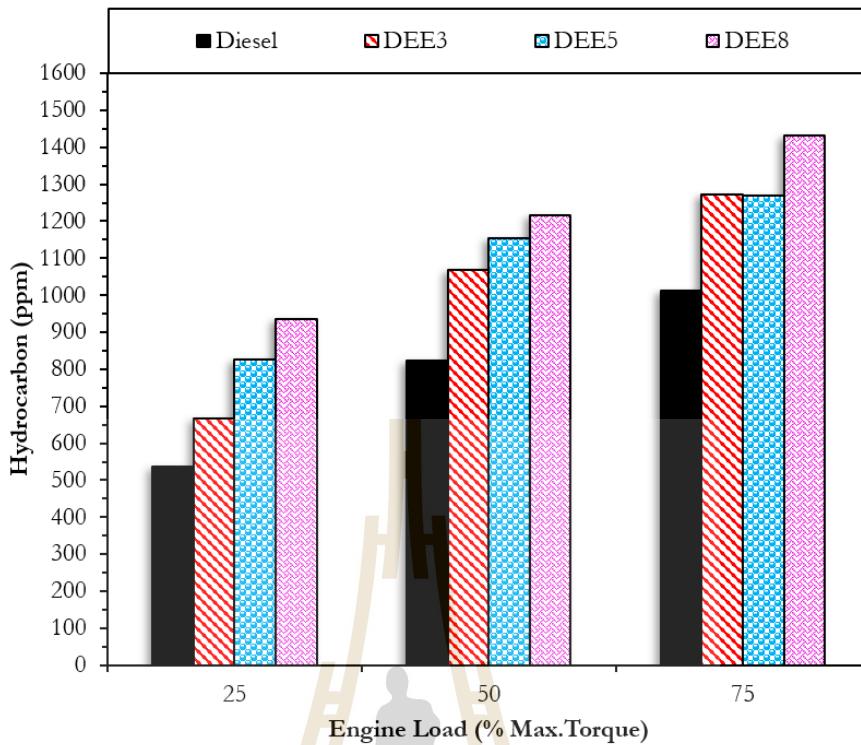
ปริมาณการปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ทำการศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.28 โดยคาร์บอนมอนอกไซด์ถือว่าเป็นมลพิษที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเผาไหม้ ซึ่งหลัก ๆ แล้วเกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่ไม่เพียงพอสำหรับการเผาไหม้ การผสมกันที่ไม่ดีระหว่างเชื้อเพลิงกับอากาศ และเกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการเผาไหม้ จากผลการทดสอบพบว่า เมื่อเพิ่มภาระงานให้กับเครื่องยนต์แนวโน้มปริมาณ CO จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น หากพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างการผสมไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันดีเซลกับน้ำมันดีเซลพบว่า การผสมไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมันดีเซลจะส่งผลให้เกิดการปล่อยปริมาณ CO สูงกว่าน้ำมันดีเซลในทุกภาระงาน ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สูงของไดเอทิลอีเทอร์ ส่งผลให้เกิดการดูดซับความร้อนจากการเผาไหม้ ทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ โดยสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อเพิ่มอัตราส่วนผสมของไดเอทิลอีเทอร์มากขึ้น



รูปที่ 4.28 ผลการทดสอบการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซล และน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซล

4.5.2.3 การปลดปล่อยก๊าซไฮโดรคาร์บอน

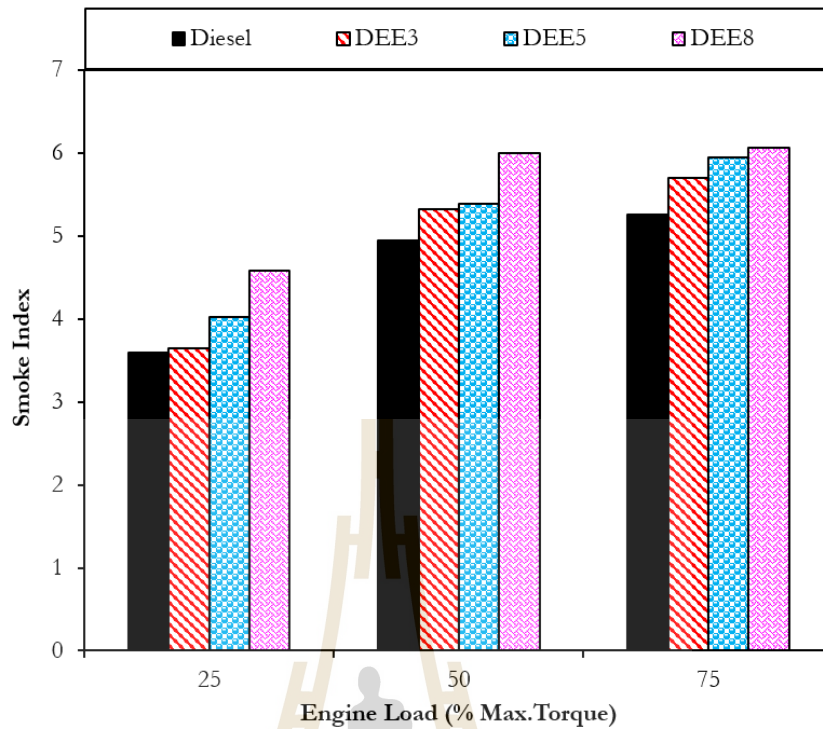
ปริมาณการปล่อยไฮโดรคาร์บอน (HC) ดังแสดงในรูปที่ 4.29 ซึ่งไฮโดรคาร์บอนมีประโยชน์ในการใช้วัดความด้อยประสิทธิภาพของการเผาไหม้ ไฮโดรคาร์บอนประกอบด้วยเชื้อเพลิงที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เมื่อเพิ่มภาระงานให้กับเครื่องยนต์แล้ว ปริมาณไฮโดรคาร์บอนจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มภาระงานให้กับเครื่องยนต์ จะทำให้เครื่องยนต์จำเป็นต้องฉีดเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้ในปริมาณที่สูงขึ้น จากผลการทดสอบการใช้ น้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ พบว่าการปล่อย HC ของน้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์มีปริมาณสูงกว่าน้ำมันดีเซลที่ทุกภาระงาน ซึ่งผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้ คาดว่าจะมีสาเหตุหลักมาจากคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของไดเอทิลอีเทอร์ อาทิเช่น บัลก์มอดูลัสและค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่มีค่าสูงของไดเอทิลอีเทอร์ เป็นต้น



รูปที่ 4.29 ผลการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรคาร์บอนที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซล

4.5.2.4 การปลดปล่อยก๊าซเขม่าควันดำ

ปริมาณการปล่อยควันดำ (Smoke index) ของน้ำมันเชื้อเพลิงทดสอบที่ภาระงานต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.30 ซึ่งผลการทดสอบพบว่าเมื่อภาระงานของเครื่องยนต์สูงขึ้นแนวโน้มการเกิดควันดำก็เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากปริมาณการใช้เชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น หากพิจารณาด้วยการเปรียบเทียบน้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซลจะเห็นว่า น้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ มีปริมาณควันดำสูงกว่าน้ำมันดีเซลทุกภาระงาน นอกจากนี้มีแนวโน้มการปล่อยควันดำเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการผสมไดเอทิลอีเทอร์



รูปที่ 4.30 ผลการทดสอบการปลดปล่อยเขม่าควันดำที่ภาระงานต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงผสมระหว่างไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซล

ซึ่งคุณลักษณะการปล่อยมลพิษไอเสีย CO HC และเขม่าควันดำ จากการใช้น้ำมันดีเซลผสมไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ มีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกัน เนื่องจากเป็นมลพิษไอเสียที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ ในทางตรงกันข้ามกลับพบว่า การผสมไดเอทิลอีเทอร์ช่วยลดการปล่อยมลพิษไอเสีย NO_x

4.6 วิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล

สำหรับกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลหากต้องการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ต้องมีการพิจารณาหน่วยปฏิบัติการในการปรับปรุงคุณภาพไดเอทิลอีเทอร์ โดยการพิจารณาต้นทุนในการผลิต ในที่นี้จะพิจารณาที่กำลังการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ 50,000 ตันต่อปี จำนวนวันในการดำเนินการผลิต 340 วันต่อปี 24 ชั่วโมงต่อวัน ความเข้มข้นของเอทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิต 99.5 เปอร์เซ็นต์ ความสามารถในการแปลงผันเอทานอลไปเป็นไดเอทิลอีเทอร์ (Conversion) เท่ากับ 0.525 โดยพิจารณาการประมาณราคาอ้างอิงจาก (Pratik patel, 2016) สำหรับกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล จากการพิจารณาสมดุลมวลพบว่าถ้าต้องการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ 50,000 ตันต่อปี ต้องป้อนวัตถุดิบจำนวน 90,000 ตันต่อปี ความบริสุทธิ์ของไดเอทิลอีเทอร์ที่ผลิตได้ 99.74 เปอร์เซ็นต์ และจากการวิเคราะห์สมดุลพลังงานในกระบวนการผลิตพบว่าต้องใช้พลังงานในการผลิตต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์ (Energy Index) เท่ากับ 13,248.23 kJ/kg

ส่วนการวิเคราะห์ความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการที่นำเสนอ พบว่าเงินลงทุนสำหรับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล 50,000 ตันต่อปี อยู่ที่ประมาณ 2,175 ล้านบาท ซึ่งรายละเอียดในการประมาณราคาดังแสดงในตารางที่ 4.5-4.7 รายได้ทั้งหมดจากการขายไดเอทิลอีเทอร์ อยู่ที่ประมาณ 2,405 ล้านบาทต่อปี หรือ 46.1 บาทต่อกิโลกรัม ซึ่งพิจารณาจากราคาขายในปัจจุบันมีความแตกต่างกันไม่มาก แนวโน้มราคาไดเอทิลอีเทอร์ในตลาดต่างประเทศในหน่วยบาทต่อกิโลกรัม เท่ากับ เยอรมนี 52.68-62.56, อินเดีย 52.68-59.27, สหรัฐอเมริกา 49.39, จีน 125.13, เบลเยียม 3059.01 และอังกฤษ 1043.82 (API Price Trend Dashboard – Diethyl Ether, 2016) ดังนั้นราคาขายเพื่อคุ้มค่าต้นทุนในกระบวนการนี้ถูกกว่าแต่อย่างไรในกระบวนการจริงต้องพิจารณาปัจจัยอื่นร่วม เช่น ราคาตลาดโลก ซึ่งระยะเวลาในการคืนทุนอยู่ที่ประมาณ 2 ปี หรือ 24 เดือน หากวิเคราะห์ความอ่อนไหวของค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่มีผลกระทบต่อราคาจะเห็นว่าหนึ่งในวิธีการลดต้นทุนการผลิต คือ การออกแบบกระบวนการให้มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยเฉพาะในส่วนเครื่องปฏิกรณ์ดีไฮเดรชันของเอทานอล ควรจะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลสูงกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพควบคุมภายในเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลจะคุ้มค่าการลงทุนหรือไม่ ส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับราคาไดเอทิลอีเทอร์ในท้องตลาด เพราะหากราคาไดเอทิลอีเทอร์ตกต่ำจะทำให้ราคาในกระบวนการผลิตสูงขึ้น ทำให้ไม่น่าสนใจในการลงทุน เนื่องจากได้รับผลตอบแทนที่ต่ำ ดังนั้นหากได้รับการสนับสนุนจากนโยบายรัฐอย่างจริงจัง จะทำให้การลงทุนในธุรกิจการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ที่มาจากผลิตภัณฑ์ชีวมวลเป็นที่น่าสนใจมากยิ่งขึ้น พร้อมทั้งส่งผลดีกับประเทศไทยในการลดการนำเข้าไดเอทิลอีเทอร์จากต่างประเทศ และหากมีการพัฒนาเทคโนโลยีนี้อย่างจริงจังจะส่งผลให้เทคโนโลยีนี้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อราคาไดเอทิลอีเทอร์ที่ถูกลง จากการประเมินราคาไดเอทิลอีเทอร์ที่ผลิตได้เทียบต่อลิตรมีค่าประมาณ 32.87 บาทต่อลิตร (คำนวณที่ค่าความหนาแน่นไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 0.713 กิโลกรัมต่อลิตร) ซึ่งราคาน้ำมันดีเซล ณ วันที่ 30 กรกฎาคม 2564 ของ บริษัท ปตท. เป็นดังนี้ น้ำมันดีเซลราคา 26.49 บาทต่อลิตร น้ำมันดีเซลบีเจ็ด 29.49 บาทต่อลิตร และน้ำมันดีเซลพรีเมียม 34.26 บาทต่อลิตร ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบราคาไดเอทิลอีเทอร์กับน้ำมันดีเซลทั้งสามชนิดนี้ จะเห็นว่าไดเอทิลอีเทอร์มีราคาสูงกว่าน้ำมันดีเซล และน้ำมันดีเซลบีเจ็ด แต่ราคาถูกกว่าน้ำมันดีเซลพรีเมียม ดังนั้นราคาของไดเอทิลอีเทอร์จึงถือว่ามีความเป็นไปได้ที่จะแข่งขันได้ในตลาดและสามารถปรับปรุงให้มีราคาต่ำลงได้ตามแนวทางที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ แต่จุดเด่นของไดเอทิลอีเทอร์คือพลังงานทางเลือกที่ผลิตได้จากวัตถุดิบชีวมวลหรือผลิตผลทางการเกษตร ซึ่งจะส่งผลให้ผลิตผลทางการเกษตรมีแนวโน้มราคาสูงขึ้นและราคาไม่ผันผวนมากนัก และนอกจากนี้ยังเป็นวัฏจักรที่ไม่ปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ จะส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเป็นผลดีต่อสิ่งแวดล้อมโดยรวม

ตารางที่ 4.5 ราคาอุปกรณ์ในกระบวนการผลิต

อุปกรณ์	จำนวน	ราคา (บาท)
ถังเก็บ	2	15,632,591.32
เครื่องปฏิกรณ์	1	7,911,302.64
หอกลั่นลำดับส่วน	2	19,540,739.40
ปั๊ม	6	7,034,666.02
เครื่องแยกไอ	2	1,563,259.15
เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน	5	1,954,073.94
คอมเพรสเซอร์แบบลูกสูบ	1	23,448,886.87
ราคาอุปกรณ์รวม		77,085,519.34

ตารางที่ 4.6 ราคาเงินลงทุนทั้งหมด

ค่าใช้จ่าย	ราคา (บาท)
ค่าอุปกรณ์	77,085,519.34
ค่าเครื่องมือวัด	17,729,669.45
ค่าระบบท่อ	49,334,732.38
ค่าไฟฟ้า	11,562,827.90
ค่าอาคารสถานที่	10,021,117.51
ค่าปรับปรุงพื้นที่	7,708,551.93
ค่าสิ่งอำนวยความสะดวกบริการ	57,814,139.51
ค่าที่ดิน	9,250,262.32
ค่าจ้างวิศวกรและที่ปรึกษา	5,395,986.35
ค่าก่อสร้าง	32,375,918.12
รวมราคาค่าใช้จ่ายทางตรงและทางอ้อม	278,278,724.82

ตารางที่ 4.7 ต้นทุนการผลิต

ค่าใช้จ่าย	
ต้นทุนวัตถุดิบ	1,513,843,126.12
ต้นทุนแรงงานในการดำเนินงาน	7,708,551.93
ค่าสาธารณูปโภค	11,562,827.90
ค่าบำรุงรักษาและซ่อมแซม	16,001,026.68
ต้นทุนการดำเนินงานและการจัดหา	2,400,154.00
ค่าห้องปฏิบัติการและการทดสอบ	1,156,282.79
สิทธิบัตรและค่าลิขสิทธิ์	2,312,565.58
ต้นทุนการผลิต	1,554,984,535.00



บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการทดลองทั้งหมดที่ได้ศึกษามา ตั้งแต่ส่วนของการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยกระบวนการโซล-เจล และไฮโดรเทอร์มัลซึ่งได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ SUZ-4 และสมบัติทางกายภาพและเคมี ทำการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้กับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ และศึกษาผลการตรวจสอบการปลดปล่อยของเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลของเชื้อเพลิงเมื่อทำการผสมกับไดเอทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. ณ สภาวะอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150°C เป็นเวลา 4 วัน สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบได้ในทุกอัตราส่วนโดยโมล ของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ทำการศึกษา พบว่าโดยรวมแล้วซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นหลัก มีเคมีพื้นผิวเป็นกรดอ่อน และมีรูปร่างคล้ายเข็ม ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S ให้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกชนิด SUZ-4 และมีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงสุด และเมื่อใช้ปริมาณของเถ้าแกลบมากกว่า 75 ส่วนโดยโมลของซิลิกอนไดออกไซด์ทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์ จะเกิดซีโอไลต์ชนิด MER ซึ่งเป็นผลให้สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวลดลง

2. จากผลการศึกษาระยะเวลาและอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S พบการเริ่มเกิดของซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ 150°C หรือเมื่อใช้ระยะเวลา 4 วัน ณ อุณหภูมิ 130°C

3. ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยมีค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลสูงสุดที่ 27.7 และค่าร้อยละผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 12.62 ที่อุณหภูมิ 250°C

4. อัตราส่วนผสมของไดเอทิลอีเทอร์ที่ทำการผสมเพิ่มขึ้นในน้ำมันดีเซลส่งผลให้ ค่าความหนืด (viscosity) ของเชื้อเพลิงลดลง และอัตราส่วนไดเอทิลอีเทอร์ที่ 20% พบว่ามีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐานที่เหมาะสมกับเครื่องยนต์ จึงไม่เหมาะกับการทดสอบเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ ในส่วนของค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) พบว่าทุกอัตราส่วนอยู่ในช่วงค่ามาตรฐาน และการเติมไดเอทิลอีเทอร์ ส่งผลให้อุณหภูมิจุดวาบไฟ (flash point) ลดลง และไม่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

5. การทดลองกับเครื่องยนต์ดีเซลพบว่า การเพิ่มปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ในน้ำมัน มีแนวโน้มทำให้ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เผาไหม้และคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงขึ้นซึ่งเกิดจากค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่ค่อนข้างสูงของไดเอทิลอีเทอร์ แม้ว่าอัตราส่วน C/H ของไดเอทิลอีเทอร์จะต่ำกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งส่งผลต่อการลดลงของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เผาไหม้และคาร์บอนมอนอกไซด์

ในทางกลับกันค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สูงของไดเอทิลอีเทอร์มีผลต่อการลดลงของออกไซด์ของไนโตรเจน ด้วยเหตุผลจากอุณหภูมิการเผาไหม้ที่ต่ำลง

6. สัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการใช้ไดเอทิลอีเทอร์ที่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลควรมีค่าอยู่ระหว่าง 5-10% โดยปริมาตร โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์

7. จากการประเมินความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลพบว่าราคาต่อหน่วยไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 46.1 บาทต่อกิโลกรัม และพลังงานที่ใช้ต่อหน่วยการผลิต (Energy Index) เท่ากับ 13,248.23 kJ/kg

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการปรับปรุงการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยแหล่งซิลิกาจากเถ้าแกลบเพียงอย่างเดียว เพื่อให้ได้ปริมาณและความบริสุทธิ์มากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนการผลิต

2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ โดยใช้เครื่องหรืออุปกรณ์อื่น เช่น TGA หรือ XRF

3. ควรมีการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อเป็นแนวทางสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

4. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการขึ้นรูปซีโอไลต์สำหรับการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือวิธีอื่นที่เหมาะสมในการใช้ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

5. ควรจะศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการพัฒนาปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่นอาจเติมสารที่สามารถเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่เอื้อในการทำปฏิกิริยามากยิ่งขึ้น รวมถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

6. ควรมีการศึกษาศสมบัติกายภาพและเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 หลังจากทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล เช่นสมบัติความพรุน สมบัติความแข็งแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงหลังจากการคืนสภาพ

7. ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลนั้น ควรมีความหลากหลายในการวิเคราะห์แก๊สชนิดอื่น ๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องแม่นยำมากยิ่งขึ้น

8. หากมีความต้องการใช้ไดเอทิลอีเทอร์ในปริมาณที่สูงมากกว่า 5-10 % เพื่อผสมกับน้ำมันดีเซลอาจจำเป็นต้องใช้สารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติบางตัวของน้ำมันผสม เช่น สารเพิ่มความหนืด สารที่ก่อให้เกิดการคงตัวในหลังการผสม เป็นต้น

รายการอ้างอิง

- กฤษดา มะณีรัตน์, กษิต์เดช จันท์จำรูญ และอภิวัฒน์ ปิยะมาตย์, (2556). การศึกษาสมรรถนะของรถยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลผสมเอทานอลโดยใช้กรรมวิธีอิมัลชัน, ปรินูญานิพนธ์เทคโนโลยีบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา.
- กรมควบคุมมลพิษ.(ม.ป.ป.) “เอกสารข้อมูลความปลอดภัยเคมีภัณฑ์”, ศูนย์ข้อมูลวัตถุอันตรายและเคมีภัณฑ์ Available Online: http://www.pcd.go.th/info_serv/serv_othersite.html.
- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ (2547). การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- จีระวัฒน์ พันธินิตย์ (2550). การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ดุขฎี ไตรสุวรรณ (2554). เทคนิคการเตรียมซีโอไลต์ SUZ-4 จากเถ้าชานอ้อย. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- ธนาคารแห่งประเทศไทย (2559), รายงานสถานการณ์ราคาเอทานอลของไทย ไตรมาส 3/2559, Available Online: https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/NorthEastern/Doelib_CommodityQuater/Q1_59_Ethanol.pdf, (2012), “เอทานอล: โอกาสและความท้าทายของนโยบายพลังงานไทย” ,2012.
- บุญเดช เบิกฟ้า (2554), Zeolitic Synthesis, เอกสารประกอบการสอบในรายวิชา โครงสร้างและปฏิกิริยาของซีโอไลต์ Structure and Reactivity in Zeolites , Available Online: <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/SLIDE-01403443.php>.
- บริษัท เอเชียอโตเวิร์ค จำกัด, หลักการทำงานของเครื่องยนต์, Available Online: <http://www.asiaautowork.co.th/2013/07/how-engine-works/>.
- ประเสริฐ เทียนนิมิต และคณะ (2547). เชื้อเพลิงและสารหล่อลื่น. กรุงเทพฯ ฯ : บริษัท ซีเอ็ดดูเคชั่น จำกัด (มหาชน).
- รชานนท์ กลอนดอน (2556). การกำจัดมลพิษทางอากาศด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยเคลือบสารผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์บนผิวเครื่องปั้นดินเผา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- ศูนย์วิจัยเศรษฐกิจ ธุรกิจและเศรษฐกิจฐานราก ธนาคารออมสิน (2559), สถานการณ์อุตสาหกรรมปิโตรเคมี, อุตสาหกรรมปิโตรเคมี.
- ศิรินุช ลอยหา (2556). ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์. KKU Sci. J. 41:56-66.
- สุภาพ ศิลปคัมภีร์ภาพ และ สุพจน์ อ้วนเจริญกุล. (2538). การเตรียมและการตรวจสอบคุณภาพของซิลิกาเจลที่ได้จากเถ้าแกลบ. โครงการปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สรินทร ลิ้มปนาท, XRD, Available Online: <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/APRIL/RADIO4-1.HTML>

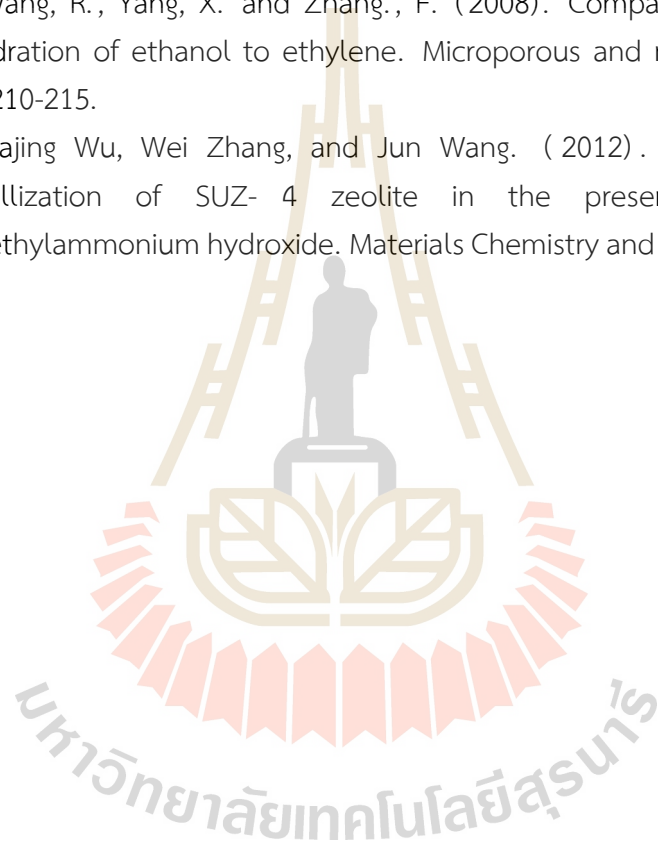
- เอกรงค์ สุขจิต และคณะ (2558), คุณลักษณะแก๊สไอเสียของเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้น้ำมันผสมไดเอทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง Emission characteristics of a diesel engine fuelled with diethyl ether blends. AEC -32, 29:168-173.
- Asensi M. A., Cambor M. A. and Martinez A. (1999). Zeolite SUZ-4: Reproducible synthesis, physicochemical characterization and catalytic evaluation for the skeletal isomerization of n-butenes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 28: 427-436.
- API Price Trend Dashboard, Diethyl Ether, Available Online:
<https://www.pharmacompass.com/price/diethyl-ether>.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A. and Dutta, P.K. (2003). *Handbook of zeolites science and Technology*. New York, Basel, Marcel Dekke Inc
- B. Bailey, J. Eberhardt, S. Goguen, J. Erwin, "Diethyl ether (DEE) as a renewable diesel fuel", SAE, 1997, Paper No 972978, pp. 1-7.
- Barthos, R., Széchenyi, A. and Solymosi, F. (2006). Decomposition and Aromatization of Ethanol on ZSM-Based Catalysts. *J. Phys. Chem. B*. 110: 21816-21825.
- Barri, S.A. (1992). US patent 5,118,483.
- Barrer, R.M. (1948). Syntheses and reactions of mordenite. *J. Chem. Soc.* 2158.
- Bhatia S. (1990). *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, Inc., United States.
- Beeckman, J.W., and Froment, G.F. (1979), Catalyst deactivation by active-site coverage and pore blockage, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18: 245-256.
- Bhavornthanayod, C., and Rungrojchaipon. (2009). Synthesis of Zeolite A Membrane from Rice Husk Ash. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 19(2):79-83.
- Bragg, W.L., (1912). The Specular Reflection of X-rays. *Nature*. 90, 410.
- Braskem, Available online: <http://en.wikipedia.org/wiki/Braskem>
- Breck, D.W. (1974). *Zeolite Molecular sieves, Structure, Chemistry and Use*. John Wiley & Sons, Inc., NewYork.
- Bucko. T., Benco, L., and Hafner. J. (2005). Ab initio vibrational spectroscopy of molecular adsorbates in mordenite. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 158:601-607.
- Chiang, H. and Bhan, A. (2010). Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites. *Journal of Catalysis*. 271: 251-261
- Chang, H.L. and Shih, W.H. (2000). Synthesis of zeolite A and X from fly ash and their ionexchange behavior with cobalt ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 71-78.

- Corma, A. and Perez-pariente, J. (1987). Catalytic activity of modified silicats: I. Dehydration of ethanol catalysed by acidic seplolite. *Clay minerals*. 22:423-433.
- Dieselnet (2020). Emission standard, Available Online:
<https://dieselnet.com/standards/eu/ld.php>.
- Dilek, V., Timur, D., Gulsen, D. (2007). Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chemical Engineering Science*, 62, 5349-5352.
- Dwyer, F.G., Jenkins, E.E. (1976). Crystalline silicates and method of preparing the same. US Patent 3941871.
- FAPRI Staff Report 10-FSR 1 ISSN 1534-4533. (2010). FAPRI 2010 U.S. AND WORLD AGRICULTURAL OUTLOOK. Food and Agricultural Policy Research Institute Iowa State University University of Missouri-Columbia, Ames, Iowa U.S.A.
- Gates, B.C. (1992). *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Singapore.
- Global Refining Outlook: 2016-2035. Stratas Advisors, a Hart Energy company. March 10, 2016.
- Guisnet, M., and Magnoux, P. (1992). Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity. *NATO ASI Series C*. 352:437.
- Gujar A. C. and Price G. L. (2002), Synthesis of SUZ-4 in the K^+/TEA^+ system, *Microporous and Mesoporous Materials*. 54: 201-205.
- Gujar, A.C., Moye, A.A., Coghill, P.A., Teeters, D.C., Roberts, K.P., and Price, G.L. (2005). Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 78:131-137.
- Hamdan, H., Muhid, M.N.M., Endud, S., Listiorini, E., and Ramli, Z. (1997). Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolite. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 211:126-131.
- Inaba, M., K. Murata, M. Saito and I. Takahara. (2006). Ethanol Conversion to Aromatic Hydrocarbons over Several Zeolite Catalysis. *React. Kinet. Catal. Lett.* 88: 135-142.
- Jaroonvechatam, N., Sansuksom, P., Worathanakul, P., and Kongkachuichay, P. (2013). SUZ-4 Zeolite Synthesis Derived from Rice Husk Ash, *Chiang Mai J. Sci.* 40(1):109-116.
- Jiang, S., Hwang, Y.K., Jhung, S.H, Chang, J.S., Hwang, J.S., Cai, T., and Park, S.E. (2004). Zeolite SUZ-4 as selective dehydration catalyst for methanol conversion to dimethyl ether, *Chemistry letters*. 33(8):1048-1049.
- Jim Clark (2007), THE MANUFACTURE OF ETHANOL, Avialable Online:
<http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/ethanol.html>

- Klondon, R., "Removal of air pollutants by photocatalytic process using $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coated Dan Kwian pottery" Master thesis, Suranaree University of Technology, 2014.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. (1992). *Nature*. 359, 710.
- Lawton, S. L., J.M. Bennett, J.L. Schlenker, and M.K. Rubin. (1993). Synthesis and proposed framework topology of zeolite SUZ-4. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 23:894-896.
- Lukyanov, B.D., Zholobenko, V.L., Dwyer, J., Barri, A.I.S. and Smith, J.W. (1999). On the structural, acidic and catalytic properties of zeolite SUZ-4. *J. Phys. Chem. B.* 103: 197-202.
- Meier, W.M. (1968). Zeolite structures. In: *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry. London, 10-27.
- Milton, R. M. (1961), US patent 3,012,853.
- Mooiweer, H.H., de Jong, K.P., Kraushaar-Czarnetzki, B., Stork, W.H.J. and Krutzen, B.C.H. (1994). Skeletal isomerization of olefins with zeolite ferririte as a catalyst. In *zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*. 84
- Pálinkó, I., Kónya. Z., Kukovecz. A., and Kiricsi I. (2013). Zeolite. *Springer Handbook of Nanomaterial*. R. Vajtai (Ed.)
- Panthanit, J., (2007) Synthesis SUZ-4 from rice husk ash, [MSc. Thesis], Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Kasetsart University. Bangkok, Thailand.
- Penpa, W., Jinawath, S. (2009). Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*. 90:389–394.
- Pfenninger, A. (1999). Manufacture and use of zeolites for adsorption process. *Molecular Sieves*, 2, 164-197.
- Phillips, C.B., and Datta, R. (1997). Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 4466-4475.
- Pratik Patel (2016), Diethyl Ether (DEE), Available Online: <https://www.slideshare.net/100003690100228/diethyl-ether-dee-cost-estimation-of-plant>.
- Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Hamdan, H., and Sulikowski, B. (2006). Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Management*. 26:1173–1179.
- Pugazhivadivu, M., Rajagopan, S., "Investigations on a diesel engine fuelled with biodiesel blends and diethyl ether as an additive", *Indian Journal of Science and Technology*, 2(5), 2009, pp 31-35.
- Ramesh Ch. Deka (1998). Acidity in zeolite and their characterization by different spectroscopic method. *Indian Journal of Chemical Technology*. 5:109-123.

- Reactivity in Zeolite system, Computational catalysis & Materials Group, Available Online: <https://engineering.purdue.edu/~thomsonk/projects.html>
- RFA analysis of public and private estimates, World Fuel Ethanol Production (2015), Available Online: <http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1460745352774-cd978516-814c>.
- Schüth, F. (2001). Zeolites and Mesoporous materials at the dawn of the 21st Century, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135: 1-12.
- Sheng. Q., Guo, S., Ling, K., and Zhao, L. (2014). Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene over Alkali-Treated HZSM-5 Zeolites. *J. Braz. Chem. Soc.* 25(8): 1365-1371.
- Sinpakumpeab, S., Ounjarekul, S., "Preparation and characterization silica gel from rice husk ash", Chulalongkorn University.
- Smit B., and Maesen T. L. M. (2008). *Nature.* 451: 671-678.
- Subbiah. A., Cho, B. K., Blint, R. J., Gujar, A. C., Price, G. L., and Yie, J. E. (2003). NO_x reduction over metal-ion exchanged novel zeolite under lean condition: activity and hydrothermal stability. *Applied Catalysis B.* 42:155-178.
- Svelle, S., Rønning, P.A. and Kolboe, S. (2004). *J. Catal.* 224:115-123.
- Szostak R. (1989). *Molecular Sieve, Principles of synthesis and identification.* New York: Van Nostrand Reinhold.
- Talukdar, A.K., Bhattacharyya, K.G., and Sivasanker, S. (1997). H-ZSM-5 Catalysed Conversion of Aqueous Ethanol to Hydrocarbons. *Applied Catalysis A.* 148:357-371.
- Thinkplus, ซีไอไลต์ แร่ธาตุสารพัดประโยชน์ในชีวิตประจำวัน, Available Online: <http://oknation.nationtv.tv/blog/print.php?id=305253>
- Thuadaija, P. and Nuntiya, P. (2012). Effect of the SiO₂/Al₂O₃ ratio on the synthesis of Na-x zeolite from Mae Moh fly ash. *ScienceAsia*, 38:295–300.
- Tsai W. T., Hsien, K.J., Hsu, H.C. (2009). Preparation and characterization of a novel zeolite using hydrothermal synthesis in a stirred reactor. *J Sol-Gel Sci Technol.* 49(3): 261-267.
- Turapana, S., Kongkachuichay, P., and Worathanakul, P., (2012). Synthesis and Characterization of Fe/SUZ-4 Zeolite. *Procedia Engineering.* 32: 192–197.
- Vongvoradit, P., and Worathanakul, P. (2012). Fast Crystallization of SUZ-4 Zeolite with Hydrothermal Synthesis: Part I Temperature and Time Effect. *Procedia Engineering.* 32:198-204.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics.* 131: 175-188.

- Worathanakul, P., Trisuwan, D., Phatruk, A., and Kongkachuichay, P. (2011). Effect of sol-gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite. *Colloids and Surface A*. 337:187-194.
- Yang, S., Vlessidis, A.G. and Evmiridis, N.P. (1997). Influence of gel composition and crystallization conditions on the conventional synthesis of zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 1622-1631.
- Zeolite synthesis, The beck group, Available Online: <http://www.umich.edu/~becklab/researchh.html>
- Zhang, X., Wang, R., Yang, X. and Zhang, F. (2008). Comparison of four catalyst dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and mesoporous material*. 116: 210-215.
- Zhou, H., Yajing Wu, Wei Zhang, and Jun Wang. (2012). Static hydrothermal crystallization of SUZ-4 zeolite in the presence of seed and tetraethylammonium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*. 134, 651-656.



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4
จากเถ้าแกลบ



ตารางที่ 1ก สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ น้ำหนักโมเลกุล และความบริสุทธิ์

สารเคมีตั้งต้น	น้ำหนักโมเลกุล	(%โดยน้ำหนัก)
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, KOH	56.11	85.0
ผงอะลูมิเนียม, Al powder	26.98	99.7
ซิลิกาโซล, SiO ₂	60.08	40.0
เตตระ เอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์, TEAOH	147.26	20.0
แก้วเกลบที่ได้จากการเตรียม	-	99.6
น้ำกลั่น	18.01	-

การคำนวณปริมาณสารเคมีทั้งหมดในการสังเคราะห์ SUZ-4 จากแก้วเกลบ ตัวอย่างการคำนวณของซีโอไลต์ 50R:50S โดยมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบอื่นดังนี้

อัตราส่วนโดยโมล	
แก้วเกลบ : ซิลิกาโซล	50 : 50
SiO ₂ : Al ₂ O ₃	21.2 : 1
TEAOH : Al ₂ O ₃	2.6 : 1
KOH : Al ₂ O ₃	7.9 : 1
H ₂ O : Al ₂ O ₃	498.1 : 1

1. คำนวณปริมาณแก้วเกลบที่ใช้ในสารละลายผสมของซิลิกา

โดยกำหนดให้ ซิลิกาที่อยู่ในเจลทั้งหมดเท่ากับ 6 กรัม และใช้ซิลิกาเจลเริ่มต้น 7.5 กรัม สารละลายผสมซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ 15 กรัม

ปริมาณของซิลิกา ในซิลิกาโซลความบริสุทธิ์ 40% ปริมาณ 7.5 กรัม $7.5 \times 0.4 = 3$ กรัม หรือคิดเป็น $3/60.08 = 0.0499$ กรัมโมล

ปริมาณของซิลิกา ในซิลิกาโซลความบริสุทธิ์ 40% ปริมาณ 7.5 กรัม $7.5 \times 0.4 = 3$ กรัม หรือคิดเป็น $3/60.08 = 0.0499$ กรัมโมล

จากอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50

ต้องใช้ถ้ำแอลบ 0.0499 กรัมโมลเพราะฉะนั้น ต้องใช้ปริมาณถ้ำแอลบที่มีความบริสุทธิ์ 99.6% เท่ากับ $0.0499 \times 0.996 \times 60.08 = \underline{2.994}$ กรัม และจะต้องเติมน้ำในสารละลายผสมซิลิกาเท่ากับ $15 - 2.994 - 7.5 = \underline{4.506}$ กรัม

2. คำนวณปริมาณเตตระเอทิลแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 หรือคิดเทียบกับซิลิกาได้เท่ากับ 21.2

ปริมาณของซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ 5.994 กรัม หรือคิดเป็น 0.0997 กรัมโมล เพราะฉะนั้น ปริมาณของ TEAOH ที่ต้องใช้จะเท่ากับ $(2.6/21.2) \times 0.0999 = \underline{0.0122}$ กรัมโมล หรือคิดจาก TEAOH ที่ความบริสุทธิ์ 20% เท่ากับ $(100/20) \times 0.122 \times 147.26 = \underline{9.0091}$ กรัม

3. คำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผงอะลูมิเนียม และน้ำกลั่น ในสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेट



อัตราส่วนโดยโมลของ SiO_2 : Al_2O_3 เท่ากับ 21.2

ต้องใช้อะลูมินาเท่ากับ $(1/21.2) \times 0.0997 = 4.7 \times 10^{-3}$ กรัมโมล และจากปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้ผงอะลูมิเนียมเท่ากับ $4.7 \times 10^{-3} \times 2 = 9.41 \times 10^{-3}$ กรัมโมล หรือเท่ากับผงอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ 99% ปริมาณ $9.41 \times 10^{-3} \times 0.99 \times 26.98 = \underline{0.2514}$ กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ KOH: Al_2O_3 เท่ากับ 7.9

ตามปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ 85% เท่ากับ $2 \times 7.9 \times (4.7 \times 10^{-3}) \times 0.85 \times 56.11 = \underline{3.5671}$ กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6

ตามปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้น้ำเท่ากับ $498.6 \times (4.7 \times 10^{-3}) \times 2 = \underline{2.344}$ กรัมโมล หรือคิดเป็น $2.344 \times 18.01 = \underline{84.43}$ กรัม

แต่ยังมีปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในซิลิกาโซลเท่ากับ $7.5 \times 0.6 = 4.5$ กรัม และปริมาณของน้ำใน TEAOH เท่ากับ $9.0091 \times 0.8 = \underline{7.207}$ กรัม

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ - นามสกุล	นางสาวสุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์		
ตำแหน่ง	อาจารย์		
สถานที่ทำงาน	สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000 โทรศัพท์ 044-22-4245		
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2550	ปริญญาเอก	วศ.ด. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
	พ.ศ. 2543	ปริญญาตรี	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ	กระบวนการดูดซับ การสลายตัวทางความร้อน กระบวนการโพโตคะตะไลซิส กระบวนการผลิตพลาสติกชีวภาพ ย่อยสลายได้		

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี