

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์สำหรับการ
สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

นางสาวปวีณ์สุดา เนตรวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

Cu/ZnO CATALYST PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY TECHNIQUE FOR DIMETHYL
ETHER SYNTHESIS

Miss Paweesuda Natewong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิค
	อัลตราโซนิกสเปร์ย์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
โดย	นางสาววิวัฒน์สุดา เนตรวงศ์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไชยยันต์ ไชยยะ)

ปวีณ์สุดา เนตรวงศ์ : ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Cu/ZnO CATALYST PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY TECHNIQUE FOR DIMETHYL ETHER SYNTHESIS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 83 หน้า.

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม Cu/ZnO-HZSM-5 กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต ซิงก์ไนเตรต แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น และผสมทางกายภาพกับซีโอไลต์ HZSM-5 งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของคอปเปอร์และซิงก์ไนเตรตที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET, EDX, XRD, SEM, TEM และ TPR ผลจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ มีพื้นฐานวิทยาที่มีลักษณะคล้ายทรงกลม แบบแท่ง และแบบแผ่น มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 30-100 นาโนเมตร เมื่อทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH (ความเข้มข้นของคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรต 0.372 โมลาร์) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด 28.9 และค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ 85.2 ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊ส (CO/H₂/Ar = 48/48/4) 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก Cu/ZnO-HZSM-5 เท่ากับ 2:1

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ลายมือชื่อ.....
ปีการศึกษา 2555ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5372282123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS : catalyst / ultrasonic spray / copper/zinc oxide / dimethyl ether

PAWEESUDA NATEWONG: Cu/ZnO CATALYST PREPARED BY
ULTRASONIC SPRAY TECHNIQUE FOR DIMETHYL ETHER SYNTHESIS.

ADVISOR: ASST.PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 83 pp.

Direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas has been investigated on the hybrid catalysts, Cu/ZnO-HZSM-5. The Cu/ZnO catalysts were prepared by ultrasonic spray technique. Copper nitrate, zinc nitrate, ammonium carbonate were used as the precursors and mechanically mixed with HZSM-5. This research studied effect of the concentration of copper/zinc nitrate prepared by ultrasonic spray technique compared with co-precipitation method. The catalysts were characterized by BET, EDX, XRD, SEM, TEM and TPR. The experimental results indicated that catalyst prepared by ultrasonic spray technique has morphology like-spherical, rod and planar with average size of 30-100 nm. Catalyst compared with co-precipitation method, the activity of the catalyst prepared by ultrasonic spray was higher than co-precipitation method. The 372CZH (0.372 M of copper/zinc nitrate) catalyst prepared by ultrasonic spray technique exhibited the highest CO conversion of 28.9% with DME selectivity of 85.2% at optimum conditions: temperature of 170 °C; pressure 40 Bar; gas flow rate 20 mL/min; methanol 40 mL and weight ratio of catalyst Cu/ZnO-HZSM-5 = 2:1

Field of Study : Petrochemistry and Polymer Science

Student's Signature.....

Academic Year : 2012

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือในงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ตระการพุกฤษ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไชยยันต์ ไชยยะ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษาและการเงินในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาปิโตรเคมีและเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือคำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แก๊สสังเคราะห์.....	4
2.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง.....	4
2.1.2 กระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	4
2.2 เมทานอล.....	6
2.3 ไดมethylอีเทอร์.....	8
2.3.1 คุณสมบัติ.....	8
2.3.2 เทคโนโลยีการผลิต.....	8
2.3.3 แหล่งผลิตไดเมทิลอีเทอร์.....	10
2.3.4 ราคาไดเมทิลอีเทอร์.....	10
2.3.5 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	10
2.3.6 ประโยชน์ของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	11
2.3.7 มาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์.....	11

	หน้า
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	12
2.4.1 โลหะว่องไว.....	12
2.4.2 ตัวรองรับ.....	13
2.4.3 ตัวส่งเสริม.....	13
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	14
2.5.1 อะลูมินา.....	14
2.5.2 ซิลิกา-อะลูมินา.....	14
2.5.3 ซีโอไลต์.....	15
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.6.1 การตกตะกอนร่วม.....	16
2.6.2 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้.....	17
2.6.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	17
2.6.4 วิธีเอิบซุ่ม.....	17
2.6.5 วิธีโซล-เจล.....	17
2.6.6 เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์.....	18
2.7 การทรีตเมนต์.....	20
2.7.1 การเผา.....	20
2.7.2 การรีดิวซ์.....	20
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	24
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.1.1 สารเคมี.....	24
3.1.2 แก๊ส.....	24
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	25
3.3.1 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET).....	25
3.3.2 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX).....	25

3.3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	26
3.3.4 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR).....	27
3.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	27
3.3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	27
3.3.7 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC).....	28
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	29
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO.....	29
3.4.1.1 วิธีการตกตะกอนร่วม.....	29
3.4.1.2 เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์.....	30
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5.....	30
3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	31
3.6 ตัวแปรที่ศึกษา.....	32
3.6.1 ตัวแปรสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.6.2 ตัวแปรสำหรับภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา..	32
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	33
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
4.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	33
4.1.2 ศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX	35
4.1.3 ศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	36
4.1.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM.....	39
4.1.5 ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM.....	45
4.1.6 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR.....	47
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
4.3 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.3.1 ศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อการสังเคราะห์.....	56
ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	
4.3.2 ศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อการสังเคราะห์.....	59
ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	

	หน้า
4.3.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของ.....	62
ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	
4.3.4 ศึกษาผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5.....	65
ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	69
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	69
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	70
รายการอ้างอิง.....	71
ภาคผนวก	75
ภาคผนวก ก.....	76
ภาคผนวก ข.....	79
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	83

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	8
2.2	ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง.....	12
3.1	ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
4.1	การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	33
4.2	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX.....	35
4.3	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ TEM...	38
4.4	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....	43
4.5	ร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 วิเคราะห์ด้วย..... เทคนิค TPR	50
4.6	ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิด..... เป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	53
4.7	ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยน..... คาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	56
4.8	ผลของอัตราการใช้ของแก๊สต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยน..... คาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	59
4.9	ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์..... และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5	63
4.10	ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อค่าร้อยละ..... ของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์	66

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis).....	9
2.2	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis).....	9
2.3	โครงสร้างของซีโอไลต์.....	16
2.4	การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล.....	18
2.5	คลื่นที่เกิดจากผลทางคาปิลารีของการเกิดเม็ดหมอก.....	19
2.6	ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราโซนิก.....	19
2.7	การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว.....	20
3.1	โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
3.2	เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	31
4.1	โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	37
4.2	โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/HZSM-5 ด้วยเทคนิค XRD.....	39
4.3	ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม..... และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ (ก.) 0.124CZ ^c (การตกตะกอนร่วม) (ข.) 0.062CZ (ค.) 0.124CZ (ง.) 0.186CZ (จ.) 0.248CZ (ฉ.) 0.310CZ (ช.) 0.372CZ	41
4.4	การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วย..... วิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ (ก.) 0.124CZ ^c (การตกตะกอนร่วม) (ข.) 0.062CZ (ค.) 0.124CZ (ง.) 0.186CZ (จ.) 0.248CZ (ฉ.) 0.310CZ (ช.) 0.372CZ	44
4.5	ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม..... และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ (ก.) 0.124CZ ^c (การตกตะกอนร่วม) (ข.) 0.062CZ (ค.) 0.124CZ (ง.) 0.186CZ (จ.) 0.248CZ (ฉ.) 0.310CZ (ช.) 0.372CZ	46
4.6	การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1..... โดยน้ำหนัก วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	55

รูปที่	หน้า
4.7	55
<p>ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	
4.8	56
<p>ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	
4.9	58
<p>ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยน..... คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก</p>	
4.10	59
<p>ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิด..... เป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก</p>	
4.11	61
<p>ผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยน..... คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	

รูปที่	หน้า
4.12	62
<p>ผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิด..... เป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน= 2:1 โดย น้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	
4.13	64
<p>ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของ..... ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	
4.14	65
<p>ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของ..... ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน= 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	
4.15	67
<p>ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อร้อยละ..... ของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการ ไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลาย เมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	
4.16	68
<p>ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อค่าร้อยละ..... ของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการ ไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลาย เมทานอล 40 มิลลิลิตร</p>	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยต้องพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียมมากขึ้นเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงาน ซึ่งในปัจจุบันราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกเพิ่มสูงขึ้น แต่น้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่ใช้กันอยู่ในประเทศนั้นส่วนใหญ่จำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้ประเทศไทยต้องสูญเสียเงินตราออกนอกประเทศเป็นจำนวนมาก จึงทำให้เกิดแนวคิดในการหาแหล่งพลังงานทางเลือกอื่นมาทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมมากขึ้น ด้วยเหตุนี้เชื้อเพลิงทางเลือกจึงเป็นที่ได้รับความสนใจและได้รับการสนับสนุนเป็นอย่างยิ่ง โดยเชื้อเพลิงสังเคราะห์มีหลายประเภททั้งที่เป็นเชื้อเพลิงเหลวและแก๊สเชื้อเพลิง อาทิเช่น เอทานอล เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ไบโอดีเซล เป็นต้น โดยพลังงานทางเลือกที่ได้รับการสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันนั้นก็คือไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอี แต่ในปัจจุบันประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้เอง ดังนั้นการผลิตไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ภายในประเทศจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจมากขึ้นในปัจจุบัน

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลากหลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย ประหยัดค่าใช้จ่ายแต่เนื่องจากวิธีดังกล่าวมีกระบวนการบดผสม ทำให้อนุภาคมีการจับตัวกัน เกิดการการปนเปื้อนหรือความบริสุทธิ์ของผงที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งปัญหาความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีหลายวิธีเพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้ เช่น วิธีโซล-เจล, วิธีซีเตรทเจล, วิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าสามารถสังเคราะห์สารที่มีความสามารถในการเผาซินเตอริงสูง มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ได้ องค์ประกอบทางเคมีตามต้องการ ธาตุองค์ประกอบมีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามวิธีทางเคมีดังกล่าวยังมีความยุ่งยากในขั้นตอนการเตรียมและสารตั้งต้นที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง

โดยวิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ซึ่งวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดย่อยลดขนาดดังเช่นในกระบวนการเตรียมแบบดั้งเดิม ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคไม่จับตัวกัน และสามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ เทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ [2] อาศัยหลักการการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกไปยังสารละลาย ทำให้สารละลาย

เกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็กเล็กขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มมากขึ้นคลื่นเล็กเล็กจะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่นเริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ก็จะทำให้เกิดเป็นหยดที่มีลักษณะคล้ายน้ำพุออกมา โดยในระหว่างนี้จะเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดช่วงอัดและขยาย ขณะที่เกิดช่วงขยายสารละลายจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็กเล็ก หลังจากนั้นจะขยายตัวจนมีขนาดใหญ่มากที่สุด เมื่อความดันไอของสารละลายลดลงจนถึงความดันปกติ ช่วงอัดที่ตามมาจะทำให้ฟองน้ำยุบตัวลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิดออกเป็นละอองเล็กเล็กจำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. จัดหาเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ โดยปัจจัยที่ต้องการศึกษาคือ
 - ความเข้มข้นของคอปเปอร์ใน/ซิงก์ในเตอต 0.062, 0.124, 0.186, 0.248, 0.310 และ 0.372 โมลาร์
4. พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - การวัดพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)
 - ศึกษาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)

- ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

- การศึกษาความว่องไวในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เทคนิคการรีดักชันตามโปรแกรมของอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction: TPR)

- ศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

- ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM)

5. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยตัวแปรสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

- ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล
- อัตราการไหลของแก๊ส
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
- อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM-5

6. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง

7. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) [3]

แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) เป็นแก๊สที่มีองค์ประกอบหลักคือไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ สัดส่วนของแก๊สสองชนิดนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์เริ่มต้น แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่มีความเป็นไปได้ที่จะใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์คือกระบวนการความร้อนเคมี (Thermo-Chemical Processes) เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงและกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

2.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming Processes)

ในกระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถแบ่งออกได้เป็นอีกหลายกระบวนการย่อยขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการรีฟอร์มมิงหลัก ๆ ที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย คือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) กระบวนการนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน (CH_4) และไอน้ำ (H_2O) ซึ่งได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Reforming or Dry Reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และกระบวนการร่วมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Combined Partial Oxidation-Steam Reforming) หรือที่เรียกกันว่า ออโต้เทอมอลรีฟอร์มมิง (Autothermal Reforming) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้จะใช้ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากวัตถุดิบตั้งต้นที่เป็นของเหลวหรือแก๊ส เช่น เอทานอล เมทานอล แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ และแก๊สหุงต้ม

2.1.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Processes)

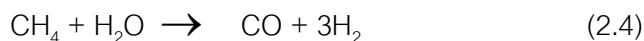
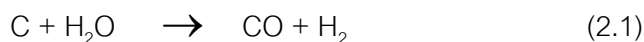
กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งเป็นแก๊สเชื้อเพลิงอาศัยหลักการการเผาไหม้ในภาวะที่มีอากาศจำกัด โดยทั่วไปกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ หรือของผสมของสารดังกล่าวข้างต้น ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส แก๊สผลิตภัณฑ์หรือแก๊สสังเคราะห์ที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมทั้งแก๊สเชื้อเพลิง กระบวนการนี้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงแข็งได้

หลากหลายชนิด ปัจจุบันที่มีการนำมาใช้จริงในกระบวนการนี้ได้แก่ ถ่านหิน (coal) และชีวมวล ชนิดต่างๆ เช่น แกลบ ชี้อ้อย เป็นต้น

เมื่อเชื้อเพลิงแข็งหรือเชื้อเพลิงเหลวที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊ส ไม่พึงประสงค์ต่างๆ เช่น สารประกอบซัลเฟอร์ และถ้าจะถูกกำจัดออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า เมื่อเทียบกับกระบวนการเผาไหม้ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป กระบวนการแกซิฟิเคชันต้องการความร้อนไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ โดยส่วนใหญ่ความร้อนส่วนนี้ได้จากการเผาไหม้บางส่วน ของเชื้อเพลิงแข็งเอง โดยการป้อนอากาศหรือออกซิเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ โดยปกติอากาศที่ป้อนจะไม่เกินร้อยละ 35 ของปริมาณอากาศที่ต้องการทางทฤษฎี ดังนั้นแก๊สที่ได้จึงมีความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการสูง ซึ่งส่งผลให้กระบวนการแยกหรือทำความสะอาดแก๊สมีประสิทธิภาพสูงด้วย กระบวนการแกซิฟิเคชันบางกระบวนการอาจใช้แหล่งความร้อนอื่นจากภายนอกทำให้ลดการสูญเสียเชื้อเพลิงแข็งเนื่องจากการเผาไหม้ รวมทั้งสามารถเพิ่มคุณค่าทางความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยการลดปริมาณไนโตรเจนจากอากาศที่ป้อน และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ ซึ่งแก๊สเหล่านี้ถ้าออกมาพร้อมกับผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมากแล้วจะทำให้ค่าความร้อนต่อหน่วยปริมาตรของแก๊สลดลง

กระบวนการแกซิฟิเคชันถ่านหินนั้นมีการพัฒนามาเป็นระยะเวลาอันยาวนานแล้ว โดยมีรายงานการทดลองเกี่ยวกับแกซิฟิเคชันครั้งแรกตั้งแต่ช่วงศตวรรษที่ 17 เป็นต้นมา มีรายงานระบุว่าโรงงานผลิตแก๊สเชื้อเพลิงแห่งแรกจากกระบวนการแกซิฟิเคชันได้สร้างขึ้นที่ประเทศอังกฤษ เมื่อปี ค.ศ. 1812 โดยบริษัท London and Westminster Chartered Gas, Light and Coke โดยผลิตแก๊สที่เรียกกันในสมัยนั้นว่า Town gas หรือ Water gas ซึ่งหมายถึงแก๊สจากการทำปฏิกิริยาของถ่านหินกับไอน้ำในเครื่องแกซิฟายเออร์ (gasifier) เครื่องแกซิฟายเออร์ ที่พบในปัจจุบันสามารถแบ่งออกได้ตามลักษณะของการไหลของสารป้อนและสารร่วมทำปฏิกิริยาหรือแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์ โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 3 ประเภทได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed bed) หรือเบตเคลื่อนที่ (moving bed) เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบต (fluidized bed) และ เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่าน (entrained flow)

กระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นเริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลส โดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอน ดังสมการ



กระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวลนี้จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

2.2 เมทานอล (Methanol) [4]

เมทานอล มีสูตรเคมีคือ CH_3OH มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ มีเปลวไฟสีฟ้าเมื่อเกิดการเผาไหม้และเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเขม่า จึงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งการใช้ทางตรงและทางอ้อม สำหรับการใช้อย่างตรงนั้น ไม่ค่อยเป็นที่นิยม เนื่องจากเมทานอลเป็นสารเคมีอันตราย มีพิษต่อร่างกาย หากเข้าตาอาจทำให้ตาบอดได้ และหากรับประทานอาจมีอันตรายถึงชีวิต อย่างไรก็ตามได้มีการนำเมทานอลมาใช้ทางอ้อม โดยมีการพัฒนาและนำมาประยุกต์ใช้ในเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็ก เช่น ในคอมพิวเตอร์แบบพกพาและรถมอเตอร์ไซด์ขนาดเล็ก เป็นต้น

เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการทางเคมีความร้อนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งรู้จักกันในชื่อ แก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250-280 องศาเซลเซียส และความดัน 60-80 บรรยากาศ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์และซิงก์ โดยอาจมีออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการออกแบบระบบระบายความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนมาก จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ หากไม่มีการระบายความร้อนที่ดีจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ ค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 15-25 เท่านั้น โดยปฏิกิริยาในการเกิดเมทานอลแสดงดังสมการ



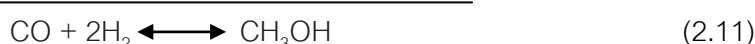
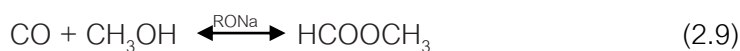
กระบวนการที่ได้รับความสนใจอีกกระบวนการหนึ่งคือ การผลิตเมทานอลจากแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งมีข้อดีคือมีอัตรา

การเกิดเมทานอลสูงกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นการลดแก๊สเรือนกระจกควบคู่กันไปด้วย อย่างไรก็ตามก็จะมีน้ำเกิดขึ้นด้วยทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ และน้ำที่เกิดขึ้นนี้จะยับยั้งการเกิดเมทานอลตามกลไกของปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ดังสมการ



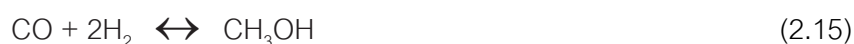
นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยกระบวนการอื่น ๆ อีกหลากหลายกระบวนการ ซึ่งบางกระบวนการยังเป็นเพียงการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก และบางกระบวนการอยู่ในขั้นทดลองผลิตในเครื่องต้นแบบขนาดใหญ่ เช่น การผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry ซึ่งมีข้อได้เปรียบในเรื่องของการดึงความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา ในขณะที่เมทานอลที่เกิดขึ้นจะอยู่ในสถานะแก๊สจึงดึงออกจากเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย มีผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากถึงร้อยละ 96 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกคาดหวังว่าจะมาแทนที่เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน

การผลิตเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ (RONa) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์ (CuO) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) ภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และความดัน 10 บรรยากาศ เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 90 และค่าการเลือกเกิด (selectivity) เมทานอลสูงถึงร้อยละ 99 แต่มีข้อจำกัดคือ แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง (ต้นทุนในการผลิตสูงมาก) กล่าวคือต้องไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อน เนื่องจากจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังว่องไวต่อน้ำที่อาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ทำให้กระบวนการนี้ยังไม่สามารถพัฒนาสู่การผลิตในขนาดอุตสาหกรรมได้



กระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์) เมทานอลถูกผลิตภายใต้ความดัน 30-50 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความเสถียรต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ทำให้สามารถนำแก๊สสังเคราะห์ที่มีอยู่ทั่วไปมาใช้ในการผลิตได้ มี

ค่าการเปลี่ยนร้อยละ 50 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลร้อยละ 99 โดยเมทานอลเกิดจากปฏิกิริยารวเตอร์แก๊สซิฟต์ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส ดังแสดงในสมการด้านล่างนี้



2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) [5]

2.3.1 คุณสมบัติ

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ CH_3OCH_3 เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์จะคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) กล่าวคือมี จุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่ -25°C จึงสามารถ ทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่าย

ตารางที่ 2.1 สมบัติของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [4]

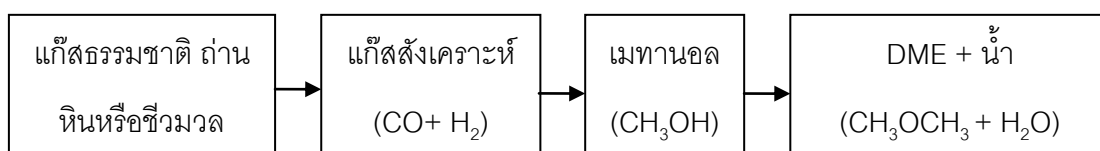
คุณสมบัติ	DME	Methane	Propane	Methanol	Diesel oil
ความถ่วงจำเพาะ (20°C)	0.67	0.42	0.49	0.79	0.832 (10°C)
จุดเดือด ($^\circ\text{C}$)	-25	-161	-42	65	180-370
ความดันไอ (atm, 25°C)	6.1	26	9.3	-	-
ค่าซีเทน	55-60	0	5	5	40-55
ค่าพลังงานความร้อน (kcal/kg)	6,900	12,000	11,100	4,800	10,000
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH_3OCH_3	CH_4	C_3H_8	CH_3OH	C10-C20

2.3.2 เทคโนโลยีการผลิต

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

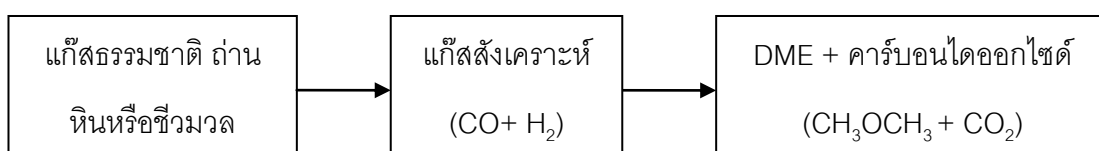
2.3.2.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊ส

สังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินหรือชีวมวล หรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล โดยวิธีนี้จะใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบในการผลิตโดยทำปฏิกิริยาดังน้ำออกหรือปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น แกมมาอะลูมินา ซีโอไลต์ ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสโดยประมาณและความดันบรรยากาศ เป็นต้น อย่างไรก็ตามค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดอยู่ในระดับต่ำ อีกทั้งต้นทุนยังขึ้นกับราคาของเมทานอลอีกด้วยจากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบนั่นเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ดังสมการ



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)

2.3.2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง การผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่และเป็นที่ยอมรับในปัจจุบัน ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) ผ่านกระบวนการความร้อนทางเคมี ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์ ซิงก์และอะลูมิเนียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บรรยากาศ มีค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 40 และค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่ร้อยละ 90 กลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในสมการ[4]

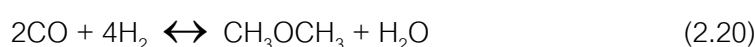


รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

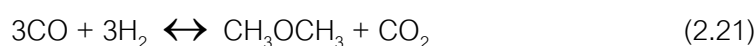
ในระหว่างที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและดีไฮเดรชันเพื่อเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้น จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอยู่ด้วยนั่นคือ ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สซิฟิเคชัน ซึ่ง

ปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ จะมีค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) เท่ากับ -41.2 กิโลจูล/โมลเมทานอล -91 กิโลจูล/โมลเมทานอล และ -23.4 กิโลจูล/โมลเมทานอล ตามลำดับ

นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ แต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการ



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการ



2.3.3 แหล่งผลิตไดเมทิลอีเทอร์

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

2.3.4 ราคาไดเมทิลอีเทอร์

การกำหนดราคาของไดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากเมทานอลจะขึ้นกับราคาของเมทานอลและแก๊สปิโตรเลียมเหลว (แก๊ส LPG) ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว เนื่องจากค่าความร้อนของไดเมทิลอีเทอร์จะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 62 ของค่าความร้อนของแก๊ส LPG ดังนั้น ราคาขายไดเมทิลอีเทอร์จึงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 75-90 ของราคาแก๊ส LPG

2.3.5 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

2.3.5.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊ส LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊ส LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของไดเมทิลอีเทอร์ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บรักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.3.5.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

2.3.5.3 เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากโดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำโดเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของโดเมทิลอีเทอร์สูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่างจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

2.3.5.4 เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊ส LPG ผสมกับโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของโดเมทิลอีเทอร์คือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่โดเมทิลอีเทอร์มีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมโดเมทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

2.3.5.5 เครื่องยนต์ที่ใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ ฮีซูซุ มิทซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และวอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.3.6 ประโยชน์ของการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

2.3.6.1 เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือกและสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ

2.3.6.2 โดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากชีวมวลซึ่งสามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊ส LPG

2.3.6.3 โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยมลพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้

2.3.7 มาตรฐานคุณภาพของโดเมทิลอีเทอร์

จากการสำรวจพบว่า มีหน่วยงานที่ประกาศกำหนดมาตรฐานคุณภาพของโดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้งานเป็นเชื้อเพลิง 2 แห่ง ได้แก่ International Energy Agency (IEA) และ Japan Industrial Standard (JIS) โดยรายละเอียดของแต่ละมาตรฐานได้แสดงไว้ในตารางข้างล่างนี้ ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติสำคัญที่มีการกำหนดมาตรฐานไว้คือ ความบริสุทธิ์ของโดเมทิลอีเทอร์ ปริมาณเมทานอลและปริมาณน้ำ นอกจากนี้ ยังมีการจำกัดปริมาณของสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ที่มาจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์หรือการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในขั้นตอนการผลิต

ตารางที่ 2.2 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง [5]

คุณสมบัติ	อัตราสูง	IEA	JIS
ปริมาณไดเมทิลอีเทอร์ (%wt DME purity)	ไม่ต่ำกว่า	99.6	99.0
ปริมาณเมทานอล (%wt Methanol content)	ไม่สูงกว่า	0.05	1.00
ปริมาณน้ำ (%wt Water content)	ไม่สูงกว่า	0.01	1.00
ปริมาณเมทิลเอทิลเอทานอล (%wt Methyl ethyl ethanol content)	ไม่สูงกว่า	0.20	-
ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หนักกว่าเมทานอล (%wt Higher fatty alcohol)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณอีเทอร์ที่หนักกว่าดีเอ็มอี (%wt Higher fatty ether)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณคีโตน (%wt Ketone Content)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณสารเติมแต่ง (%wt Lubricant, viscosity)	ไม่สูงกว่า	0.02	-
ปริมาณกรดฟอร์มิก (%wt Formic acid content)	ไม่สูงกว่า	-	1.00
ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (%wt Carbondioxide content)	ไม่สูงกว่า	-	0.10
ปริมาณกำมะถัน (%wt Sulphur content)	ไม่สูงกว่า	-	ตรวจไม่พบ
ปริมาณสิ่งตกค้าง (Remaining residuals) , ml/kg	ไม่สูงกว่า	-	- ³
ความดันไอ (Vapor pressure) ณ อุณหภูมิ 40°C, เมกะ ปาสคาล (MPa)	ไม่สูงกว่า	-	1.05

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [6,7]

ในการสังเคราะห์เมทานอลนั้นสิ่งที่มีความสำคัญมากสิ่งหนึ่งก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

2.4.1 โลหะว่องไว (Active metal site) ส่วนของโลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นเพื่อนำมาทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวสำคัญในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา โดยความว่องไวในการดูดซับของโลหะว่องไว ดังกล่าวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของ

โลหะนั้นๆ ยิ่งพื้นที่ผิวสัมผัสมากเท่าไร ยิ่งก่อให้เกิดการดูดซับได้มากเท่านั้น นอกจากนั้นแล้วสิ่งที่ต้องคำนึงถึงสำหรับโลหะว่องไวคือ ความเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ความคงตัวเมื่อต้องทำตามภาวะต่างๆ รวมถึงราคา โดยโลหะว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu) และสำหรับการเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องให้โลหะดังกล่าวอยู่ในรูปที่พร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยาซึ่งรูปที่นิยมใช้เพื่อการสังเคราะห์ คือ Cu^0 และ Cu^+

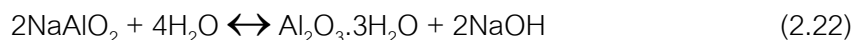
2.4.2 ตัวรองรับ (Supporter) การมีตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากการกระจายตัวของโลหะว่องไวนั้นยิ่งมีโอกาสเพิ่มสูงขึ้น และยังการกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้นเท่าไรยิ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะว่องไวนั้นด้วย แนวทางการเลือกตัวรองรับที่ดีนั้น เช่น พื้นที่ผิว (โดยปกตินิยมให้มีพื้นที่ผิวมาก แต่ไม่ใช่ในทุกกรณี) สมบัติเชิงกล (ต้องมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ทนต่อการ กระแทก) สมบัติทางกายภาพ (มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง รูพรุนและขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กแต่ไม่ควรน้อยกว่า 2 นาโนเมตรเพราะอาจจะเกิดการอุดตันได้ง่าย) ราคาถูก และที่สำคัญต้องไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการด้วย เป็นต้น ตัวรองรับที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลนั้นมี อยู่หลายชนิด เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) ซิลิกา (SiO_2) แมกนีเซียม (MgO) และอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

2.4.3 ตัวส่งเสริม (Promoter) ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่จะช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มมากขึ้น การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งช่วยไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของโลหะว่องไวทำให้ขนาดอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ รวมถึงการช่วยเร่งการดูดซับและการทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ การเติมโครเมียม (Cr) ช่วยป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์ ปรับปรุงขนาดรูพรุนและความว่องไวให้ดีขึ้น ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (วอเตอร์แก๊สชิฟต์) และยังช่วยให้การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดได้ดีขึ้นด้วย การเติมแพลเลเดียม (Pd) ช่วยในเรื่องการป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์และเพิ่มความมั่นคงของพันธะระหว่างคอปเปอร์และซิงก์ออกไซด์ให้มากขึ้น การเติมเซอร์โคเนียม (Zr) ช่วยให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นและช่วยให้การกระจายตัวดีขึ้น การเติมโลหะที่มีประจุ 3^+ เช่น Al^{3+} Sc^{3+} Cr^{3+} จะช่วยรักษาความเป็น Cu^+ ไว้ได้อย่างดีอีกด้วย นอกจากนั้นยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [6,7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกออกไซด์สามารถจำแนกออกได้เป็นสองพวกใหญ่ๆ คือ โลหะออกไซด์ที่เป็นกรดหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุบวก (cation) ที่มีความสำคัญได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) การแตกตัว (Cracking) และปฏิกิริยาการผลิตพาราไซลีน (Disproportionation) เป็นต้น และอีกพวกหนึ่งคือโลหะออกไซด์ที่เป็นเบสหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุลบ (anion) ที่มีความสำคัญได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) การแตกตัว (Cracking) ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น

2.5.1 อะลูมินา (Al_2O_3) ถือเป็นโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินามีอยู่หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและการทรีตเมนต์ ขั้นตอนการเตรียมอะลูมินาพื้นฐานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโซเดียมอะลูมิเนต เพื่อให้ได้เป็นไตรไฮเดรตแสดงในสมการ



เมื่อไตรไฮเดรตผ่านการกรองแยกออกจากเฟสที่เป็นของเหลวแล้วจะถูกนำมาให้ความร้อนที่ 700 เคลวิน ปริมาณน้ำส่วนใหญ่จะสลายออกไปเหลือเพียงอะลูมินาในรูปของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่มีน้ำปนอยู่เพียงร้อยละ 0.5 แกมมาอะลูมินาถือเป็นเฟสที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับปฏิกิริยาการดัดน้ำออกหรือดีไฮเดรชัน โดยพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณ 300 ตรม./กรัม แต่หากอะลูมินาถูกให้ความร้อนไปถึงอุณหภูมิ 800 เคลวิน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากแกมมากลายเป็นแอลฟาอะลูมินา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งเป็นรูปที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

2.5.2 ซิลิกา-อะลูมินา นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บริสุทธิ์แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายด้วย ตัวอย่างเช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดที่สำคัญชนิดหนึ่ง ความเป็นกรดของซิลิกา-อะลูมินาจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของอะลูมินาเพิ่มขึ้นจนถึงค่ามากที่สุด คือประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักอะลูมินา ดังนั้นการประมาณค่าความเป็นกรดจึงนิยมใช้อาศัยอยู่ในรูปของจำนวนอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียม นอกจากนั้นแล้วความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลตามกันกับการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา ซิลิกา-อะลูมินา สามารถเตรียมขึ้นได้จากการละลายซิลิกา

และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำให้เป็นกรดโดยค่อยๆเติมสารละลายไฮโดรคลอริกลงไป เมื่อทิ้งไว้จะเกิดเจลขึ้นที่ช่วงพีเอชประมาณ 9 นำไปล้าง กรอง และอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 390 เคลวิน ก่อนที่จะให้ความร้อนจนถึง 800 เคลวิน โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินานั้นจะอยู่ในรูปของ ซิลิกา-เททระฮีดรัล ซึ่งอะตอมของซิลิกอนบางอะตอมจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม แต่อะตอมของอะลูมิเนียมในอะลูมินาจะจับกับแก๊สออกซิเจนเพียง 3 อะตอม ในขณะที่อะตอมของซิลิกอนในซิลิกาจะจับกับแก๊สออกซิเจน 4 อะตอม ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการจับกันแบบโคออร์ดิเนชันของซิลิกากับอะตอมของอะลูมิเนียม

โครงสร้างของกรดแบบลิวอิส อะตอมของอะลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเททระฮีดรัลของซิลิกา แต่ด้วยความที่ Al มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า Si อยู่หนึ่งตัวจึงทำให้ 4 แขนงของ Al ไม่สามารถจับกันทั้งหมดจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเหลืออยู่เพียงคู่ของอิเล็กตรอนที่ต้องการดึงเข้าไป อยู่ติดกับ Si ที่ถูกจับอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลนั่นเอง ส่วนโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตทจะมี การ จับตัวกันได้ครบทั้ง 4 แขนงของ Al เพราะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนมายัง Al เกิดการสร้างพันธะ ระหว่าง Al กับ O ทำให้เกิดประจุบวกของโปรตรอนขึ้นในโครงสร้างดังกล่าว โดยจะพบว่าโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตทจะมีค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าโครงสร้างของกรดแบบลิวอิสด้วย

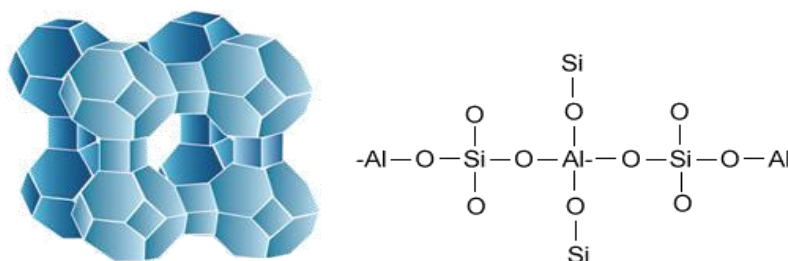
โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นจะมีลักษณะเป็นอสัณฐานและรูพรุนที่มีขนาดต่างๆ กันไปตามแต่สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา แต่นอกจากนั้นแล้วโครงสร้างต่างๆ ยังมีบางชนิดที่เกิดเป็นผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ซึ่งมีพื้นฐานมาจากโครงร่างสามมิติของ AlO_4^- และ SiO_4 ที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของแก๊สออกซิเจน โครงสร้างของอะลูมิโนซิลิเกตที่สำคัญคือ ซีโอไลต์

2.5.3 ซีโอไลต์ [8] เป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต ค้นพบครั้งแรกเมื่อปี 1798 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดนชื่อ A.F.Cronstedt รากศัพท์เดิมของซีโอไลต์นั้นมาจากภาษากรีก 2 คำ คือ ZeO ที่แปลว่า เตือด และคำว่า Lithos ที่แปลว่า หิน เมื่อรวมกันแล้วหมายความว่า หินที่เตือดได้ ซึ่ง Cronstedt ตั้งชื่อแร่เช่นนี้ เพราะพบว่าเมื่อเขาให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ธรรมชาติ จะเกิดการคาย เป็นไอน้ำปูดขึ้นมาคล้ายกับว่าแร่ที่เตือดได้

ต่อมาเมื่อปี 1854 Way ได้ศึกษาพบว่าดินบางชนิดซึ่งมีแร่ซีโอไลต์เป็นส่วนประกอบอยู่ ด้วยสามารถดูดซับแอมโมเนียได้ ภายหลัง Brack ได้อธิบายว่าเป็นเพราะมีองค์ประกอบของซิลิเกตที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างของดิน จึงทำให้สามารถดูดซับแอมโมเนียในลักษณะของการ

แลกเปลี่ยนไอออนกับเกลือของแอมโมเนีย จึงนับเป็นการทดลองครั้งแรกที่ทดสอบสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์

สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และการเลือกสรรการดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด ขึ้นกับขนาด หรือรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น นอกจากนี้ ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้น ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและสารเคมีหลากหลายชนิด ซีโอไลต์จึงมีบทบาทและความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรมและภาคการผลิต



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซีโอไลต์

นอกจากนั้นแล้วขั้นตอนหรือวิธีการเตรียมก็ส่งผลต่อโครงสร้างและความคงทนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)[9] เป็นวิธีที่เป็นที่นิยมอย่างมาก โดยวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีของการแยกไอออน หรือโมเลกุลของสารที่เราสนใจซึ่งอยู่ในเฟสของสารละลายจะถูกทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของของแข็ง หรือที่เรียกว่า ตะกอนได้โดยเพิ่มสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอน เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง(pH) ความเข้มข้น บรรยากาศ และอัตราการผสมสารละลาย เป็นต้น ซึ่งจะบริสุทธิ์แค่ไหนนั้นจะพิจารณาจากการเปรียบเทียบระหว่างค่าผลคูณของไอออน (Ion product) กับค่าคงที่ของการละลาย (Solubility product constant, Ksp) เป็นวิธีที่มีกระบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ได้ผลผลิตที่สูง และจะเรียกชื่อวิธีการสังเคราะห์ตามชนิดของตัวกลางหลักที่ใช้ ทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตอร์ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรด

อะซีเตด ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพริซิพิเตเตอร์ (หรือสารละลายเบส) ที่นิยมเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) เป็นต้น

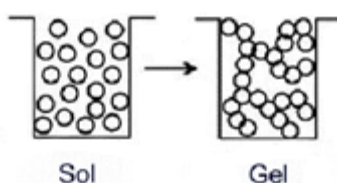
2.6.2 การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis) เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่ได้รับความนิยมในการผลิตผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์หลายประเภท อาทิ เซรามิกส์ขั้นสูง วัสดุทนไฟ ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุประกอบ อัลลอยและวัสดุนาโนกว่า 500 ชนิด สามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอก ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาล้น สามารถเตรียมผงละเอียดโดยไม่จำเป็นต้องผ่านการบดย่อยลดขนาด ซึ่งวิธีนี้อาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ของสารตั้งต้น โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อาจเป็นสารประกอบหรือของผสมระหว่างตัวออกซิไดส์กับสารเชื้อเพลิง จากการที่สารตั้งต้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อน พลังงานที่ระบบคายออกมาจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และเนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะเป็นแก๊สในปริมาณมาก ซึ่งเป็นการป้องกันการจับตัวของอนุภาคไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็ก

2.6.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในปัจจุบันในการเตรียมผงเซรามิกส์ในปัจจุบัน เนื่องจากผงที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบเคมีและขนาดของอนุภาคสามารถเตรียมในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ และความดันสูงปานกลาง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลไซน์ (Calcination) และมีอุณหภูมิของการเผาไหม้ (Sintering temperature) ต่ำเมื่อเทียบกับผงที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเตรียมทางเคมีอื่นๆ เพราะอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า แต่วิธีการสังเคราะห์แบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส (pH) อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา วิธีไฮโดรเทอร์มอลได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งผงและฟิล์มบาง

2.6.4 วิธีเอ็บซุ่ม (Impregnation) การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไปโดย การเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ซุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

2.6.5 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method) การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลถือเป็นวิธีการเตรียมที่น่าสนใจเนื่องจากสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สภาวะปกติในห้องปฏิบัติการ ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก โดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพริซิพิเตเตอร์ที่

ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็น เจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่าน การพรีตเมนต์ต่อไป วิธีโซลเจลมักใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide) ซึ่ง เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยารวมตัว (condensation) ได้โซลของโลหะ ออกไซด์ที่มีขนาดนาโน การเตรียมวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูงแต่มีข้อเสียตรงที่โลหะอัลคอกไซด์มีราคา แพงและส่วนใหญ่ไวต่อความชื้นและแสงทำให้การเก็บรักษาสารมีความยุ่งยาก นอกจากนี้ โลหะอัลคอกไซด์บางตัวไม่มีการผลิตขายในท้องตลาด



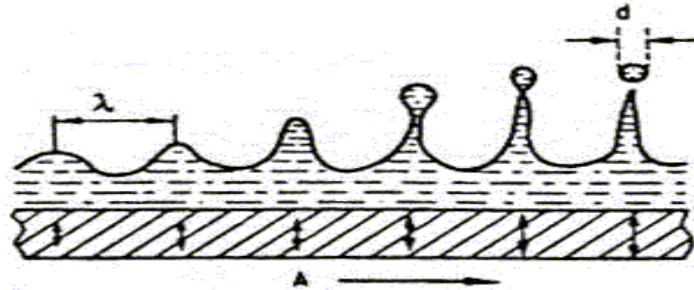
รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล [10]

2.6.6 เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ (Ultrasonic spray technique) วิธีนี้ถูก พัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ซึ่งไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดย่อยลดขนาด ดังเช่นในกระบวนการเตรียมแบบดั้งเดิม ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคไม่จับตัวกัน และสามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดใน ระดับนาโนเมตรได้ เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ อาศัยหลักการการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคไปยัง สารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็กเล็กขึ้นมา ยอดคลื่นเริ่มรวมตัวกันเป็น หยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ก็จะทำให้เกิดเป็นหยดที่มีลักษณะคล้ายน้ำพุ ออกมา โดยในระหว่างนี้จะเกิดปรากฏการณ์ควิวเตชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย ทำให้เกิดเป็นละออง เล็กเล็กจำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

ทฤษฎีการเกิดเม็ดหมอก [2]

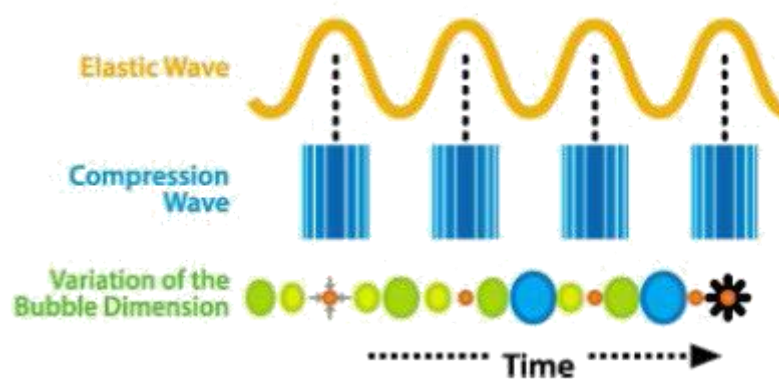
จากลำที่รวมเป็นจุดของคลื่นอัลตราโซนิคที่ให้ของเหลวหรือสารละลายพุ่งเหมือนน้ำพุ และบางครั้งจะเกิดปรากฏการณ์ควิวเตชัน ที่เกิดในของเหลวของการสั่นของวัสดุและคุณสมบัติ ของเม็ดหมอกที่สำคัญต่อการหาค่าต่างๆ โดยขึ้นกับคุณสมบัติทางธรรมชาติต่างๆของสารละลาย ความถี่ และความแรงหรือกำลังของลำอัลตราโซนิค เมื่อคลื่นอัลตราโซนิคผ่านสารละลายทำให้ สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็กเล็กขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มมากขึ้นคลื่นเล็กเล็กจะ

สูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่นเริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ก็จะทำให้เกิดเป็นหยดที่มีลักษณะคล้ายน้ำพุออกมา ดังรูปที่ 2.5

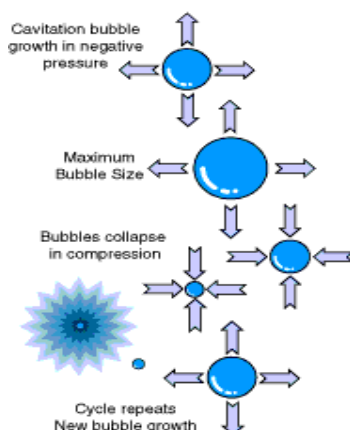


รูปที่ 2.5 คลื่นที่เกิดจากผลทางคาปิลารีของการเกิดเม็ดหมอก

โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดส่วนอัดและส่วนขยายขึ้นในของเหลว ดังรูปที่ 2.6 ขณะที่เกิดส่วนขยายของเหลวจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็กๆของอากาศหรือแก๊สที่เป็นไอของสารละลายที่คลื่นอัลตราโซนิกผ่านเข้าไปซึ่งมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น ฟองเหล่านี้จะขยายจนมีขนาดโตมากที่สุด ซึ่งขึ้นกับคุณสมบัติของสารละลายนั้นๆ เช่น ความหนืด ความดันไอ เมื่อความดันในตัวของเหลวลดลงสู่ความดันปกติ ความดันจากส่วนอัดที่เกิดตามมา ทำให้ฟองเหล่านี้ยุบตัวลงอย่างรวดเร็ว และเกิดการระเบิด ส่งคลื่นกระแทกที่รุนแรงออกไป เกิดเป็นละอองเล็กเล็กจำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควันเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation) ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.6 ขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นอัลตราโซนิก



รูปที่ 2.7 การแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว

2.7 การทรีตเมนต์ (Treatment)

2.7.1 การเผา (Calcination) การเผาเป็นการทำเพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการให้สลายตัวออกไปรวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคืออยู่ในรูปของออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuCO_3 เป็น CuO) หรือคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuOH เป็น CuO) หรือซิงก์คาร์บอเนตเป็นซิงก์ออกไซด์ (ZnCO_3 เป็น ZnO) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย คือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับความสามารถในการสลายตัวของฟรีโคอร์เซอร์แต่ละชนิด

2.4.5.2 การรีดิวซ์ (Reduction) เป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาหรืออีกนัยหนึ่งคือ ทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก Cu^{2+} เป็น Cu^+ ที่มีความว่องไวมากขึ้นและเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Cu^0 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Cu^+ และ Cu^0 ปนกัน โดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการทรีตเมนต์ตามลำดับแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้งาน

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jong Wook Bae และคณะ [11] ศึกษาการผลของการใช้สารตกตะกอนที่แตกต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-ferrierite และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาจากชีวมวล โดยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่ม โดยใช้ Na₂CO₃, K₂CO₃ และ (NH₄)₂CO₃ ในการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (NH₄)₂CO₃ เป็นสารตกตะกอนจะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด โดยมีสาเหตุจาก (NH₄)₂CO₃ ช่วยเพิ่มจำนวน mild acid sites และไม่มีไฮดรอกซิลของสารตกตะกอนตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Na₂CO₃ และ K₂CO₃ เป็นสารตกตะกอนจะพบพบไฮดรอกซิลของ K⁺ และ Na⁺ ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำลง

Mohammad Amin Alavi และคณะ [12] ศึกษาการสังเคราะห์สทอรอนเทียมไฮดรอกไซด์และสทอรอนเทียมคาร์บอเนตโดยใช้วิธีอัลตราโซนิก ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างสทอรอนเทียมอะซิเตตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์ (Sr(OH)₂) และ (SrCO₃) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบทรงกลมและมีขนาดระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 52 นาโนเมตร โดยภาวะในการเตรียมที่ให้โครงสร้างสัณฐานวิทยาที่ดีที่สุดคือ ความเข้มข้น Sr²⁺ 0.1 M เวลาการเติบโตของอนุภาค 2 ชั่วโมง และกำลังของเครื่อง 150 วัตต์ นอกจากนี้ยังพบว่า (SrCO₃) ที่ไม่ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีอัลตราโซนิก ขนาดอนุภาคของสารไม่อยู่ในระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 500-600 นาโนเมตร

Ran Liu และคณะ [13] ศึกษาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนวิธีใหม่โดยใช้เทคนิคอัลตราโซนิกอะตอมไมเซชัน (Ultrasonic atomization) ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างเฟอริกคลอไรด์และโซเดียมคาร์บอเนต โดยเป็นการทำให้สารละลายทั้งสองชนิดเกิดเป็นละอองที่มีขนาดเล็กมากพ่นมาชนกันแล้วเกิดเป็นตะกอนตกออกมา จากการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์เฟอริกออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 80 นาโนเมตร และมีธาตุเหล็กและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ความถี่ในการสั่นของเครื่องอัลตราโซนิกสามารถควบคุมขนาดของสารละลายของสารตั้งต้นให้มีขนาดเล็ก ทำให้ได้ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถควบคุมได้ง่าย และไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายที่เป็นพิษจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และประหยัด

Mohammad Amin Alavi และคณะ [14] ศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมคาร์บอเนตขนาดนาโนด้วยวิธีอัลตราโซนิก โดยใช้เอทานอลและน้ำเป็นตัวทำละลาย จากการศึกษาพบว่าตัวทำละลายไม่มีผลต่อสารผลิตภัณฑ์ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิกและมีขนาดอนุภาคในช่วง 20-100 นาโนเมตร มีธาตุแบเรียมเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งภาวะที่ให้ขนาดอนุภาคเล็กที่สุดคือความเข้มข้น Ba^{2+} 0.01 M ปริมาตร NaOH 10 มิลลิลิตร เวลาเติบโตของอนุภาค 1 ชั่วโมง

J.-L. Li และคณะ [15] ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและเมทานอลดีไฮเดรชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO/ZnO/\gamma-Al_2O_3$ เพื่อช่วยในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 วิธี คือ วิธีการผสมแบบกระจายตัวต่ำ, วิธีการผสมแบบกระจายตัวสูง, วิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่ม, วิธีการตกตะกอนร่วม Cu/Zn ด้วย $NaAlO_2$ และวิธีการตกตะกอนร่วม Cu/Zn/Al ด้วย Na_2CO_3 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบเอิบซุ่มและวิธีการตกตะกอนร่วม Cu/Zn ด้วย $NaAlO_2$ ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 60.6% และ 63.8% ตามลำดับ ส่วนวิธีการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม Cu/Zn/Al ด้วย Na_2CO_3 ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดเพียง 32.7% และผลเนื่องจากอุณหภูมิในการเผามีผลต่อค่าพื้นผิวองค์ประกอบและค่าความว่องไวของอะลูมินาในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน พบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้ค่าพื้นผิวสูงและค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด คือ 67.7%

Wang Dong-sheng และคณะ [16] ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ใน slurry reactor ในภาวะ 260 องศาเซลเซียส 5 เมกะปาสคาล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลไม่มีความเสถียร การศึกษาอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนโลหะออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีถูกนำมาเปรียบเทียบกับ fixed bed reactor พบว่าน้ำที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนโลหะออกไซด์สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี ทดสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR, XRD, SEM-EDS พบว่าการฝังตัวของคาร์บอนและการเพิ่มขนาดของคอปเปอร์เป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงอย่างรวดเร็วและไม่พบการหายไปของคอปเปอร์เลย

Ruiqin Yang และคณะ [17] ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลจาก CO/CO₂/H₂ เกิดขึ้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์บนอะลูมินา (Cu/ZnO/γ-Al₂O₃) โดยมี 2-บิวทานอลเป็นตัวส่งเสริม ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกเตรียมโดยวิธีการทำให้เอิบชุ่มร่วมของอะลูมินาโดยใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรต ผลการศึกษาพบว่าทั้งค่า TOF ค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าสูงที่สุดเมื่อใช้ Cu/ZnO/γ-Al₂O₃ ที่มีสัดส่วนของคอปเปอร์ 5% โดยน้ำหนักและสัดส่วนโดยโมล Cu/Zn มีค่าเท่ากับ 1 และรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 493 เคลวิน ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการมีเฟสของ CuO/ZnO อยู่ด้วยและส่วนที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้มีเพียงโลหะคอปเปอร์อย่างเดียวแต่ยังมีในส่วนของคอปเปอร์ซิงก์ร่วมกันทำงาน

Jun Bao และคณะ [18] ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่มีรูพรุนขนาดกลางโดยวิธีโซล-เจล สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบด้วยเทคนิค XRD, BET และ SEM-EDS ผลจาก XRD แสดงให้เห็นโครงสร้างของ ZnO, CuO และ Cu₂O ในตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการกระจายตัวที่ต่ำของ Cu₂O เกิดจากการที่หมู่ของสารอินทรีย์ในพรีเคอร์เซอร์สลายตัวไปในระหว่างการเผาและการรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่ได้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก มีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลางคือ 2-10 นาโนเมตร การกระจายตัวของรูพรุนทำให้เห็นว่าซิงก์สามารถเข้าไปฝังตัวอยู่ในรูพรุนของ Cu-O ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงความว่องไวและค่าการเลือกเกิดสูงสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมี 2-บิวทานอลเป็นตัวทำละลายในระบบ

P.S. Sai Prasad และคณะ [19] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน 4 ชนิด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลคือ Cu-ZnO-Al₂O₃ และเติมซีโอไลต์ที่ต่างกันคือ ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารละลายโลหะและซีโอไลต์ นำมาตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD และ NH₃-TPD ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al₂O₃/ ferrierite ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าและความเป็นกรดที่เหมาะสม รวมถึงความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีค่าสูงด้วย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมี	บริษัท
คอปเปอร์ (II) ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Ajax chemicals
ซิงค์ (II) ไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Qrec
แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($\text{HCO}_3\text{NH}_2\text{COOH}$)	Ajax chemicals
ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5	Tosoh corporation
เมทานอล (CH_3OH)	Fisher
3.1.2 แก๊ส	บริษัท
แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.9%)	Praxair
แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.9%)	Praxair
แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน (Hydrogen, 5% in N_2)	Praxair
แก๊สออกซิเจน 2% ในแก๊สไนโตรเจน (Oxygen, 2% in N_2)	Praxair
แก๊สฮีเลียม (Helium 99.999%)	Praxair
อากาศปรับศูนย์ (Air zero)	Praxair
แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas, $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}$: 48/4/48)	TIG

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องอัลตราโซนิก

ถังพลาสติก

ท่อพลาสติก

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องซึ่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
 เครื่องควบคุมอัตราการไหล
 ตู้อบ
 เตาเผาสาร
 เครื่องควบคุมอัตราการไหล
 โถดูดความชื้น
 โกร่งบดสาร
 เครื่องอัดความดัน
 ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
 บั้มสุญญากาศและกรวยกรอง

3.3 เครื่องมือใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

BET เป็นวิธีศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน โดยใช้เทคนิคการดูดซับของไนโตรเจน โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Micromeritics ASAP 2020 surface area porosity analyzer. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พื้นที่ผิวสัมผัส BET คำนวณได้จากสมการของ Langmuir

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

เมื่อ x/m คือ ปริมาณสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ

a, b คือ ค่าคงที่จากการทดลอง

C_e คือ ค่าความเข้มข้นสมดุลของสารปนเปื้อนในสารละลายหลังจากการดูดซับ

เมื่อหาความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ $C_e / (x/m)$ กับ C_e ค่าความชันจะเท่ากับ $1/a$ โดยที่

$1/ab$ คือ จุดตัดบนแกน Y

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray analysis; EDX) มีหลักการจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงาน แล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้น เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมา ซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวก และอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองจะต้องสมดุลกันในแต่ละ

ลัษณะ การเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เป็นที่เข้าใจกันมาเป็นเวลานานแล้วว่า จะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุด แต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแรงที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ และระดับชั้นพลังงานชั้นต่างๆ ของอิเล็กตรอนจะเรียงจากวงในออกไปนอกได้ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ และเนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนดั้งเดิม (primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่า จึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L การชนของอิเล็กตรอนดั้งเดิม จะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอม จึงเกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้น คือ ไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียร โดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่ โดยกระโดดลงไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไป แล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กัน และตัวรับสัญญาณ จะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่ง อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไป ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวดังนั้น เราสามารถวิเคราะห์หินงาานได้ว่า มีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง และมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด

3.3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อดำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า $\text{CuK}\alpha$ ที่มุม 2θ ในช่วง 5 ถึง 80

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ในสมการ (3.1)

$$\text{ขนาดผลึก (นาโนเมตร)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

เมื่อ K คือ ค่าคงที่ ซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างของผลึก ($k = 0.9$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ (Cu, $K\alpha = 0.15405$ นาโนเมตร)

β คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง ในหน่วยเรเดียน (Radians)

θ_B คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle)

3.3.4 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)

การศึกษาความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของตัวเร่ง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 100 มิลลิกรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้แก๊ส 5% H_2 ใน N_2 20 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สขาออกถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 (GC-TCD) ร้อยละการเกิดรีดักชันคำนวณได้จากสมการ 3.2 ดังนี้

$$\text{ร้อยละการเกิดรีดักชัน} = 100 \times \frac{\text{เมลของแก๊สไฮโดรเจนจากการวัด}}{\text{เมลของแก๊สไฮโดรเจนจากการคำนวณ}} \quad (3.2)$$

3.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นกล้องที่ใช้ส่องดูวัตถุขนาดเล็กมากๆ ให้เห็นใหญ่ขึ้นได้ กว่าเดิมถึงสองแสนเท่า กล้องชนิดนี้ใช้อิเล็กตรอนแทนแสง โดยใช้อำนาจแม่เหล็กไฟฟ้าบังคับ กระแสอิเล็กตรอนให้พุ่งไปรวมกันที่จุดที่ต้องการศึกษาบนตัวอย่าง เช่นเดียวกับการใช้เลนส์รวมแสงไปที่จุดโฟกัสในกล้องจุลทรรศน์แสงแบบธรรมดาซึ่งจะได้ภาพจะเกิดขึ้นบนจอมอนิเตอร์โดยสามารถที่จะเลือกบริเวณที่จะศึกษาได้อย่างสะดวก โดยระบบของเครื่องจะต้องอยู่ในสภาพสุญญากาศ ซึ่งจะตรวจสอบขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยใช้เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JOEL model JSM-6480LV

3.3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (Transmission Electron Microscopy; TEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมมีลักษณะบาง แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงาน โดยใช้เครื่อง Transmission electron microscopy

(TEM) รุ่น TECNAI 20 TWIN โดยกล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหรือปืนอิเล็กตรอน ซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนธานัมเฮกซะโบไรด์ (LaB_6) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kV) กล้อง TEM ทำงานโดยการใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) 2 อัน ไฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง ≤ 500 นาโนเมตร และเกิดการเลี้ยวเบน ลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกไฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน (diffraction spots) ที่ระนาบไฟกัสด้านหลัง (back focal plane) โดยเลนส์วัตถุ (objective lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัวเพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM

3.3.7 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารเนื้อเดียวในสถานะก๊าซออกจากกัน โดยอาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายและถูกดูดซับต่างกัน จึงทำให้สารแต่ละชนิดแยกออกจากกันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 โดยทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็นไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด flame ionized detector (FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด polar pack Q, PQ/PQ

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO

3.4.1.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรตที่อัตราส่วนความเข้มข้น 1: 1 (0.124 โมลาร์) ละลายในบีกเกอร์ด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ปริมาตร 200 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.124 โมลาร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 200 มิลลิลิตร นำสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรตและแอมโมเนียมคาร์บอเนตมาตกตะกอนร่วมกันในบีกเกอร์ที่บรรจุด้วยน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 7 พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10–12 ชั่วโมง ล้างตะกอนและอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลตามต้องการ

3.4.1.2 เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ (Ultrasonic spray technique)

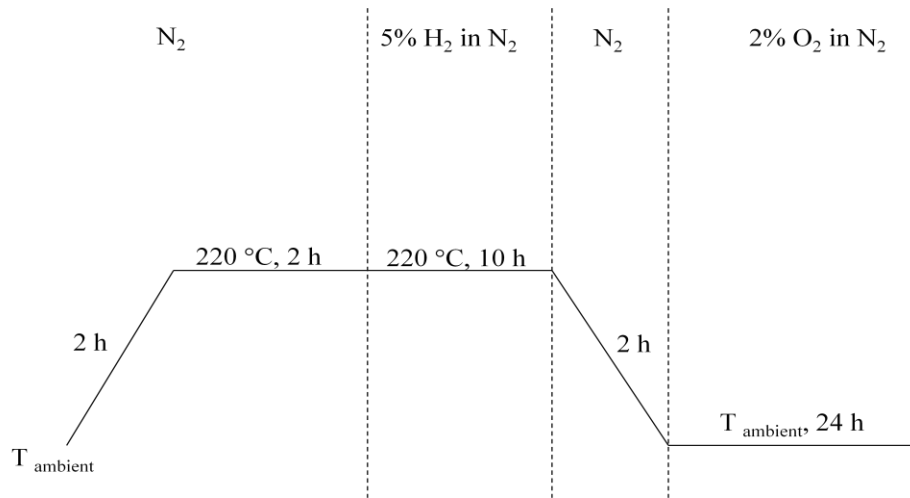
เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรตที่อัตราส่วนความเข้มข้น 1:1 (0.062, 0.124, 0.186, 0.248, 0.310 และ 0.372 โมลาร์) ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) 200 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่ความเข้มข้น 0.062, 0.124, 0.186, 0.248, 0.310 และ 0.372 โมลาร์ ละลายด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน 200 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรตใส่ในเครื่องอัลตราโซนิคเครื่องที่หนึ่งและสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตในเครื่องที่สอง แล้วเปิดเครื่องอัลตราโซนิคให้สารละลายฟุ้งละอองสารละลายออกมา (ลักษณะคล้ายกับไอน้ำ) ละอองของคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรตชนกับละอองของแอมโมเนียมคาร์บอเนต เกิดเป็นตะกอนสีฟ้า ล้างตะกอนและนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอลตามต้องการ

ตารางที่ 3.1 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการเตรียม	ความเข้มข้น (โมลาร์)		สัญลักษณ์
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4HCO_3	
การตกตะกอนร่วม	0.124	0.124	124CZ ^C
อัลตราโซนิกสเปร์ย์	0.062	0.062	062CZ
	0.124	0.124	124CZ
	0.186	0.186	186CZ
	0.248	0.248	248CZ
	0.310	0.310	310CZ
	0.372	0.372	372CZ

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

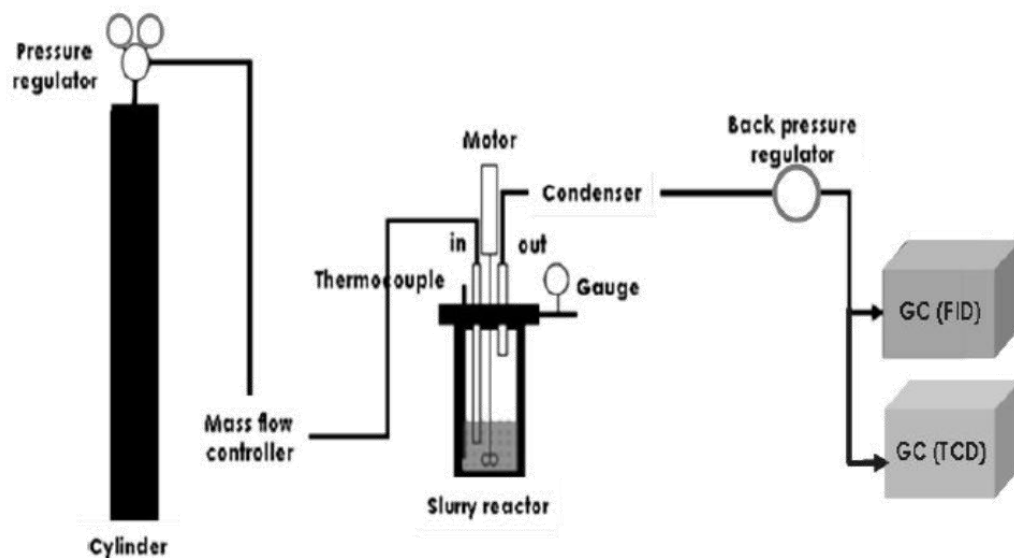
เผาซีโอไลต์ HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่ แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล (Cu/ZnO) ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์มาบดผสมร่วมกับซีโอไลต์ HZSM-5 ปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เท่ากับ 2:1 และสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ เท่ากับ 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแล้วมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการรีดิวซ์ ซึ่งการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 มีภาวะในการดำเนินการแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ขั้นตอนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ บดตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ผสมกับตัวทำละลายเมทานอลแล้วเทลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วปรับอัตราการไหลแก๊สสังเคราะห์ ที่ความดัน 40 บาร์ เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิ ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [20]

3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือใน ส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนของภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

3.6.1. ตัวแปรสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- ความเข้มข้นของคอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรต (อัตราส่วนโดยโมล 1:1) เช่น 0.062, 0.124, 0.186, 0.248, 0.310 และ 0.372 โมลาร์
- อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM-5 (Cu/ZnO-HZSM-5) เช่น 1:1, 2:1, 3:1, 4:1

3.6.2. ตัวแปรสำหรับภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล เช่น 20, 30, 40 และ 50 มิลลิลิตร
- อัตราการไหลของแก๊ส เช่น 20, 40 และ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เช่น 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการศึกษาพื้นที่ผิว (BET surface area) เป็นการหาพื้นที่ผิวโดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.1 การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตรม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
124CZ ^c	55.93	0.50	36.05
062CZ*	15.63	0.68	17.61
124CZ	35.38	0.24	28.84
186CZ	26.20	0.16	25.11
248CZ	30.10	0.11	15.73
310CZ	46.89	0.42	36.01
372CZ	20.87	0.10	20.65

124CZ^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

062CZ* ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์

จากตารางที่ 4.1 แสดงถึงพื้นที่ผิว (surface area), ปริมาตรของรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (average pore size) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการ

ตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) และเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ (Ultrasonic spray technique) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (124CZ*) มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 55.93 ตรม./กรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 15.63-46.89 ตรม./กรัม ซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นที่ใช้ จากการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นเดียวกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ เนื่องจากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นการเตรียมสารโดยการนำสารละลายกรด (คอปเปอร์และซิงก์ไนเตรต) และสารละลายเบส (แอมโมเนียมคาร์บอเนต) มาทำปฏิกิริยากันในน้ำปราศจากไอออนซึ่งเป็นการเจือจางความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น ส่วนการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์สารละลายกรดและสารละลายเบสทำปฏิกิริยากันโดยตรง ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมจึงต่ำกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ เมื่อความเข้มข้นลดลงทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลง[21] ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยเทคนิค SEM โดยอนุภาคนาขนาดเล็กจะทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 310CZ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 46.89 ตรม./กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 15.63 ตรม./กรัม โดยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นพื้นที่ผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำละอองของสารละลายกรด (คอปเปอร์และซิงก์ไนเตรต) และสารละลายเบส (แอมโมเนียมคาร์บอเนต) เมื่อมาสัมผัสกันสามารถเกิดปฏิกิริยาทันทีในภาวะที่สารละลายยังเป็นละอองอยู่ และคาดว่าที่ความเข้มข้นสูงเมื่อทำปฏิกิริยากันอาจเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ในภาวะที่เป็นละออง ทำให้ละอองเกิดการรวมตัวกลับมาเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง [22] แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลวคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งจะเห็นจากผลการศึกษาด้วยเทคนิค SEM เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นสัดส่วนพื้นผิวมีลักษณะเป็นแผ่นน้อยลงและมีสัดส่วนพื้นผิวลักษณะคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็กเพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงพื้นที่ผิวจึงเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยไม่สัมพันธ์กับพื้นที่ผิว

4.1.2 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

จากการวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ (ที่อัตราส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 49:51 โดยน้ำหนัก) โดยใช้เครื่องวัดการกระจายพลังงานทาง สเปกโทรมิเตอร์ (EDX) แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีอัตราส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 68:32 โดยน้ำหนัก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์อยู่ในช่วง 51-90 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนซิงก์ออกไซด์อยู่ในช่วง 10-49 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO

ตัวเร่งปฏิกิริยา	CuO (49 %wt) *	ZnO (51 %wt) *
124CZ ^C	68	32
062CZ	90	10
124CZ	51	49
186CZ	64	36
248CZ	77	23
310CZ	61	39
372CZ	70	30

124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

* อัตราส่วน CuO: ZnO ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา = 49:51 โดยน้ำหนัก

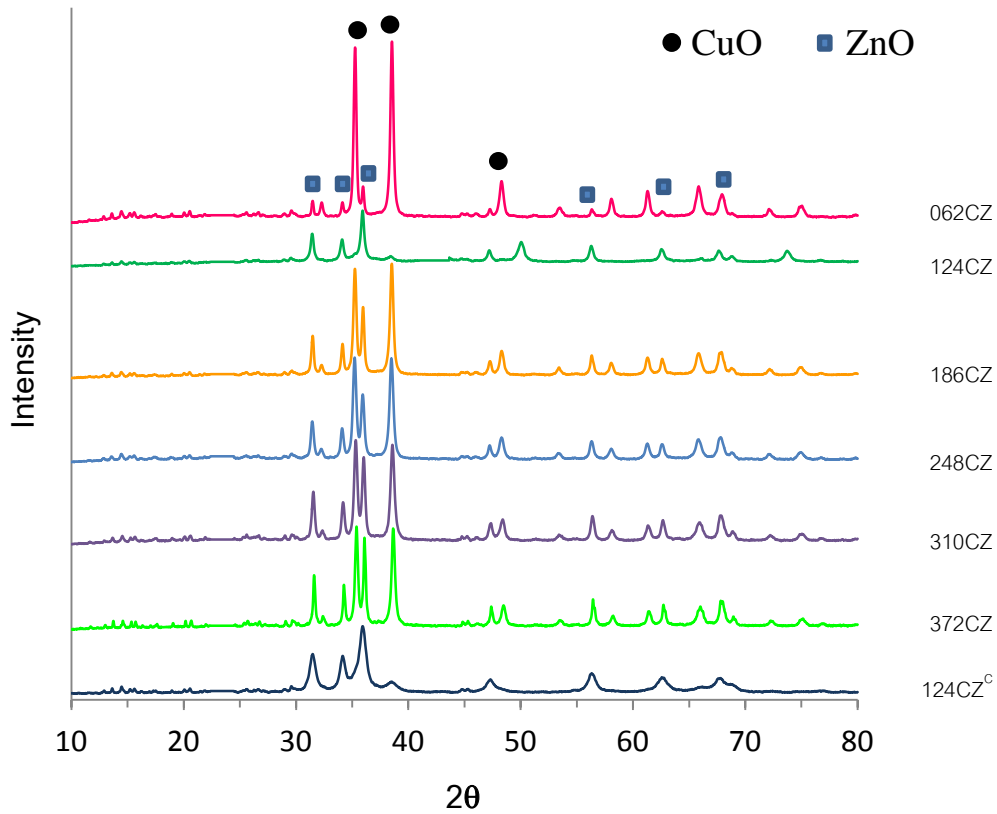
จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ จะเห็นว่า อัตราส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์มีอัตราส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการ

ตกตะกอนร่วม โดยทั้งสองวิธีจะพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะคอปเปอร์ซิงก์ และออกซิเจน ซึ่งสอดคล้องกับเทคนิค XRD ที่พบเฉพาะฟีดของ CuO และ ZnO และจากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จะเห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายไม่แสดงความสัมพันธ์ที่แน่นอนกับอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น

4.1.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ พบพีคที่แสดงผลึกของ CuO ที่ 2θ เท่ากับ 35.6° , 38.8° และ 49.0° [23] ส่วนพีคที่แสดงถึง ZnO ที่ 2θ เท่ากับ 32.5° , 34.5° , 36.5° , 56.5° , 63.0° และ 68.0° [23] จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ($124CZ^c$) และเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ ($124CZ$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $124CZ^c$ มีความคมชัดของพีคต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $124CZ$ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $124CZ^c$ มีความเป็นผลึกต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $124CZ$ [30] เนื่องจากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นการเตรียมที่เจือจางสารละลายโดยการนำสารละลายกรด (คอปเปอร์และซิงก์ไนเตรต) และสารละลายเบส (แอมโมเนียมคาร์บอเนต) มาทำปฏิกิริยากันในน้ำปราศจากไอออนทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นลดลง ส่วนการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ละอองของสารละลายกรดและสารละลายเบสทำปฏิกิริยากันโดยตรง ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมจึงต่ำกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ ขนาดผลึกจึงมีขนาดเล็กลง [21] พื้นที่ผิวมากขึ้น การกระจายตัวของผลึกเพิ่มขึ้น ความคมชัดของพีคจึงต่ำกว่า จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าความคมชัดของพีคมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $062CZ$ มีความคมชัดของพีคสูง แสดงให้เห็นว่าสารมีความเป็นผลึกสูง เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำละอองของสารละลายทำปฏิกิริยากันในทันทีและเกิดได้สมบูรณ์ในภาวะที่ยังเป็นละอองอยู่ ละอองของสารละลายจึงไม่รวมตัวกันเป็นหยดของสารละลาย [22] ซึ่งจะเห็นได้จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค EDX จะเห็นว่าอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์

เท่ากับ 90/10 ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปจะทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ลดลง [24,25] ดังนั้นความคมชัดของพีคจึงสูง



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ด้วยเทคนิค XRD และ TEM จากการเปรียบเทียบขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ (0.124 โมลาร์) จะเห็นว่า ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ เนื่องจากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการเตรียมที่เจอจากความเข้มข้นของสารละลายโดยการนำสารละลายกรด (คอปเปอร์และซิงก์ไนเตรต) และสารละลายเบส (แอมโมเนียมคาร์บอเนต) มาทำปฏิกิริยากันในน้ำปราศจากไอออนทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นลดลง ส่วนการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ละอองของสารละลายกรดและสารละลายเบสทำปฏิกิริยากันโดยตรง ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นไม่

เปลี่ยนแปลง ดังนั้นความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมจึงต่ำกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ เมื่อความเข้มข้นลดลงขนาดผลึกจึงมีขนาดเล็กลง [21]

จากการเปรียบเทียบขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ ที่ความเข้มข้นต่างๆทั้งสองเทคนิค พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยเทคนิค XRD มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 17.71-29.54 นาโนเมตร ส่วนเทคนิค TEM มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 18.5-36.2 นาโนเมตร

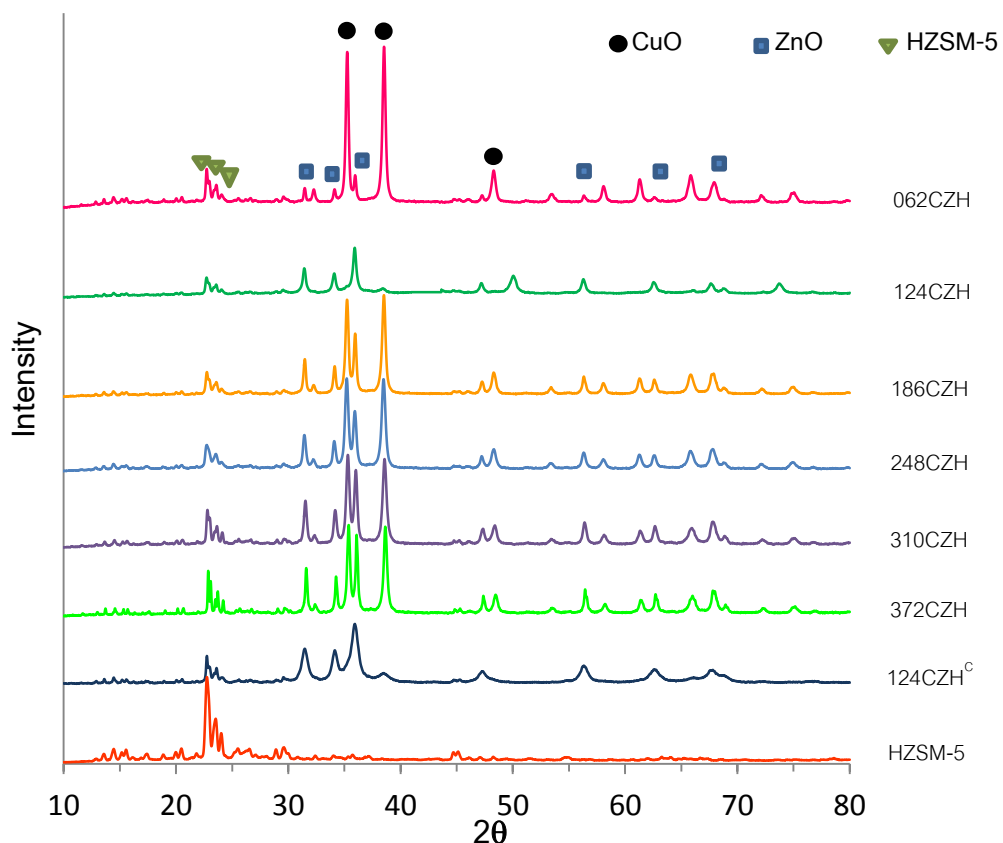
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ TEM

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกของ CuO ^{XRD} (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกเฉลี่ย Cu/ZnO ^{TEM} (นาโนเมตร)
124CZ ^C	10.4	9.4
062CZ	29.5	36.2
124CZ	17.7	28.2
186CZ	27.0	21.5
248CZ	23.7	34.5
310CZ	23.4	18.5
372CZ	27.3	22.1

124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่เตรียมโดยวิธีบดผสมแบบทางกายภาพ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO กับซีโอไลต์ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์มีลักษณะพีคหลักที่เหมือนกันคือ มีพีคที่แสดงความเป็นผลึกของ CuO ที่ 2θ เท่ากับ 35.6°, 38.8° และ 49.0° [23] พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ ZnO ที่ 2θ เท่ากับ 32.5°, 34.5°, 36.5°, 56.5°, 63.0° และ 68.0° [23] และมีพีคหลักของ HZSM-5 ที่ 2θ เท่ากับ 23.0°, 24.2° และ 25.5° [26] ซึ่งลักษณะพีคดังกล่าวนี้ขึ้นในช่วงของค่า 2θ เดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และซีโอไลต์ HZSM-5 ใน

กรณีที่ยังไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นผลึกหรือความเป็นอสัณฐานของ Cu/ZnO และซีโอไลต์ HZSM-5 นั้นยังคงเหมือนเดิมไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านโครงสร้างผลึกแต่อย่างใด เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีทางกายภาพ



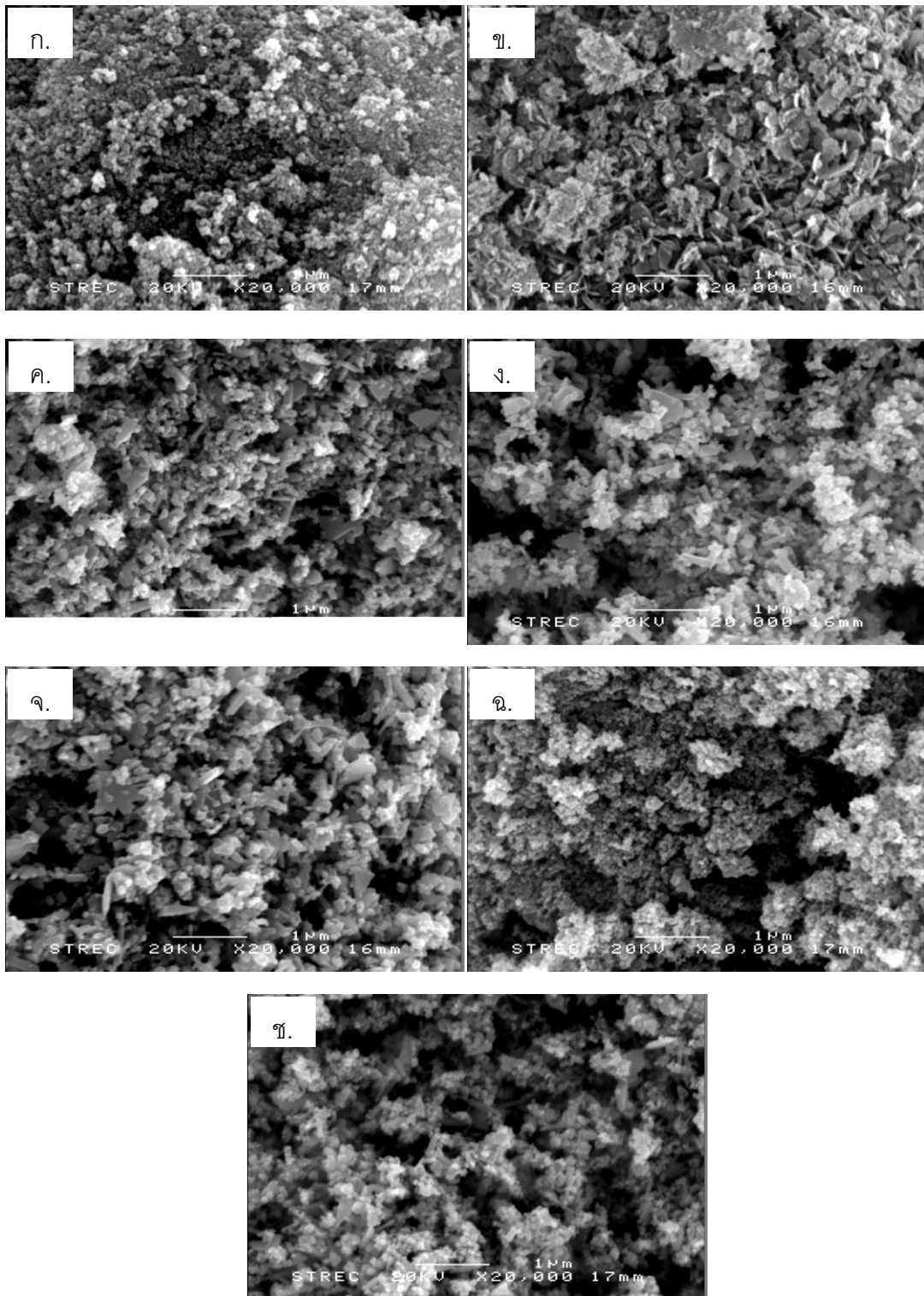
รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

4.1.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ แสดงในรูปที่ 4.3 (ก-ข) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม สัณฐานวิทยาของสารมีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็ก เกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ สัณฐานวิทยาของสารมีลักษณะไม่แน่นอน มีทั้งลักษณะคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีลักษณะเป็นทรงกลม

ขนาดเล็ก และมีบางส่วนมีลักษณะเป็นแท่งและแบบแผ่น จากการเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ (0.124 ไมลาร์) ในรูปที่ 4.3 (ก) และ (ค) พบว่า สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็ก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์มีลักษณะเป็นรูปแท่ง [32] แบบแผ่นและทรงกลมขนาดเล็กที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาคัดคล้ายกับวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ สารละลายจะอยู่ในรูปของละอองขนาดเล็ก มีทั้งส่วนที่ทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์และไม่สมบูรณ์ โดยส่วนที่ทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์จะเกิดการตกตะกอนขณะที่อยู่ในภาวะที่ยังเป็นละออง และส่วนที่ไม่สมบูรณ์อาจจะเกิดจากละอองของสารละลายเกิดการรวมตัวกลับมาเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง [22] แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลวคล้ายกับวิธีการตกตะกอนร่วม ทำให้เห็นสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งที่เป็นแบบแท่ง แบบแผ่นและทรงกลมขนาดเล็ก

จากการเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.3 (ข-ช) จะเห็นว่า เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นสัณฐานวิทยาที่เป็นแบบแผ่นลดลงเห็นได้อย่างชัดเจน และมีสัณฐานวิทยาคัดคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็กเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำละอองของสารละลายกรด (คอปเปอร์และซิงก์ไนเตรต) และละอองของสารละลายเบส (แอมโมเนียมคาร์บอเนต) เมื่อมาสัมผัสกันจะเกิดปฏิกิริยาทันทีในภาวะที่ยังเป็นละอองอยู่ และคาดว่าที่ความเข้มข้นสูงเมื่อทำปฏิกิริยากันอาจเกิดไม่สมบูรณ์ในภาวะที่ยังเป็นละออง ทำให้เกิดการรวมตัวกลายเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง [22] แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลวคล้ายกับวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งจะเห็นได้ว่าสัณฐานวิทยาที่มีลักษณะคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ (ก.) 124CZ^c (การตกตะกอนร่วม) (ข.) 062CZ (ค.) 124CZ (ง.) 186CZ (จ.) 248CZ (ฉ.) 310CZ (ช.) 372CZ

จากตารางที่ 4.4 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ย Cu/ZnO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์โดยใช้โปรแกรมเซมาฟอร์ (Semafore) ในการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ย Cu/ZnO พบว่า ขนาดอนุภาคเฉลี่ย Cu/ZnO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 60.3 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 63.2–121.0 นาโนเมตร จากการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ (0.124 ไมลาร์) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะเป็นการเตรียมที่มีการเจือจางความเข้มข้นของสารละลาย ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายต่ำกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ ดังนั้นขนาดอนุภาคเฉลี่ยจึงมีขนาดเล็ก [21] จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 310CZ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กที่สุดคือ 63.2 นาโนเมตร เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงละอองของสารละลายเมื่อทำปฏิกิริยาอาจเกิดไม่สมบูรณ์ในภาวะที่ยังเป็นละออง ทำให้เกิดการรวมตัวกลายมาเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง [22] แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลว ทำให้มีสัณฐานวิทยาที่มีลักษณะแบบแผ่นลดลงและลักษณะคล้ายกับวิธีการตกตะกอนร่วมที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็กเพิ่มขึ้น จึงทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ Cu/ZnO มีขนาดเล็ก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ที่สุดคือ 121.0 นาโนเมตร เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำละอองของสารละลายกรดและสารละลายเบสสามารถสัมผัสกันและเกิดปฏิกิริยาทันทีในภาวะที่ยังเป็นละอองอยู่ ดังนั้นมีสัณฐานวิทยาที่ได้จึงมีลักษณะแบบแท่งและแบบแผ่นจำนวนมาก ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ Cu/ZnO จึงมีขนาดใหญ่

ตารางที่ 4.4 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

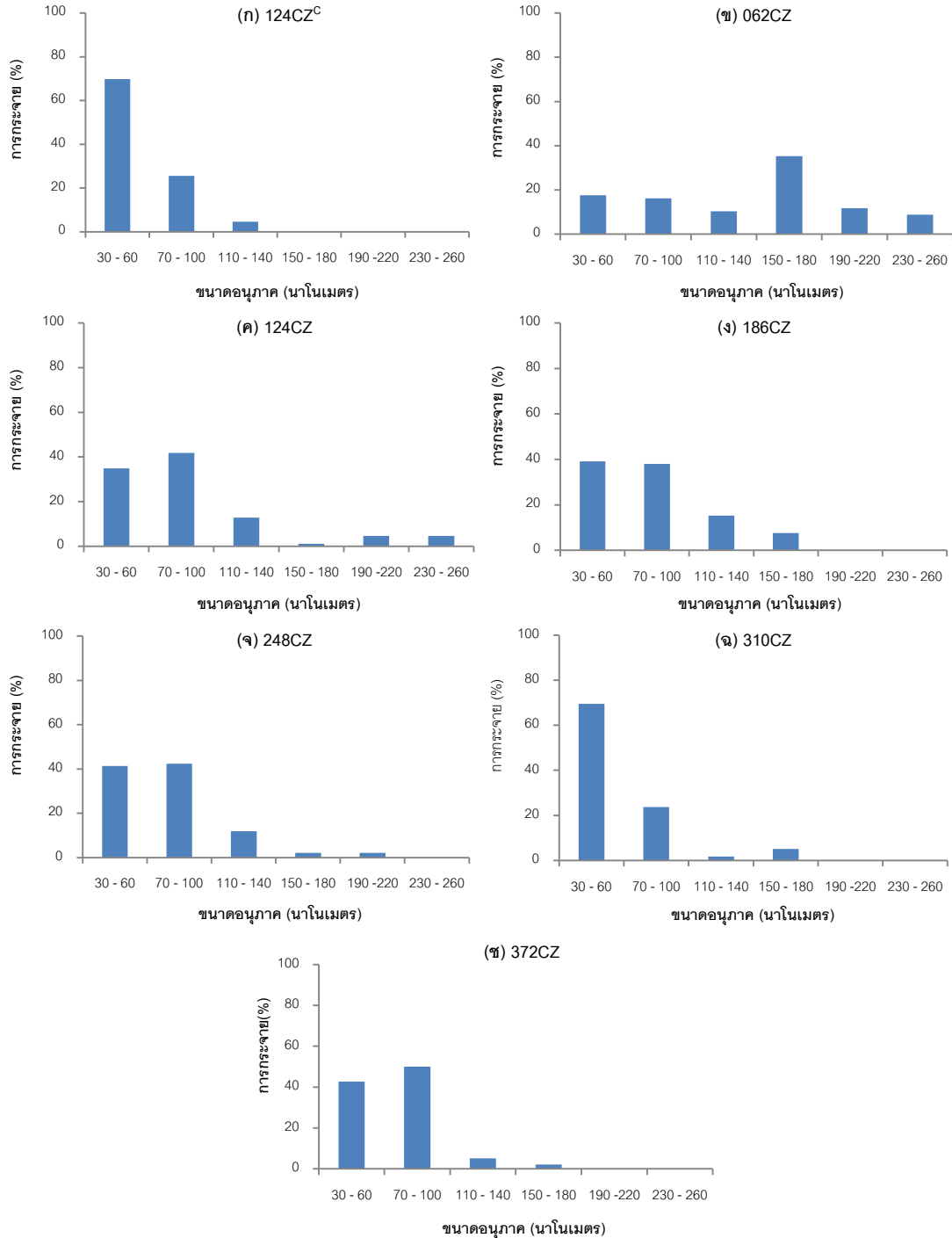
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย Cu/ZnO (นาโนเมตร)
124CZ ^c	60.3
062CZ	121.0
124CZ	92.6
186CZ	83.2
248CZ	78.9
310CZ	63.2
372CZ	70.6

124CZ^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

เมื่อพิจารณาการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ แสดงในรูปที่ 4.4 (ก-ข) พบว่า การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 30–60 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ มีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 30–260 นาโนเมตร จากการเปรียบเทียบการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (124CZ^c) และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ (124CZ) แสดงในรูปที่ 4.4 (ก) และ (ค) พบว่า การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^c มีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 30–60 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ มีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 70–100 นาโนเมตร

จากการเปรียบเทียบการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.4 (ข-ข) พบว่า เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น การกระจายของขนาดอนุภาคมีการกระจายอยู่ในช่วง 30–100 นาโนเมตร เพิ่มขึ้น คล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นการเข้าทำปฏิกิริยาของละอองเกิดไม่สมบูรณ์และมีการรวมตัวกันของละอองกลายเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง

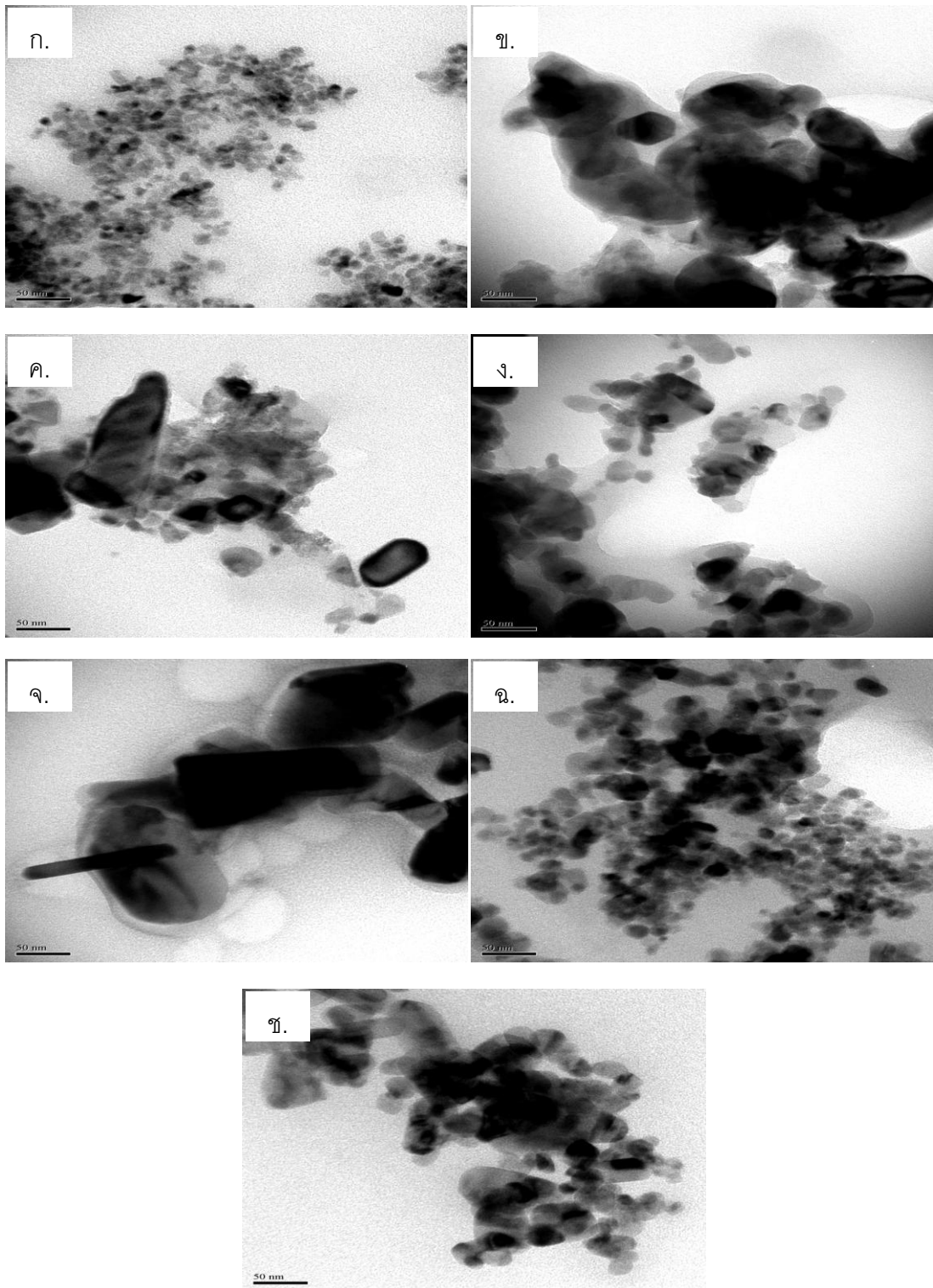
[22] แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลวคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วม ทำให้การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วงอนุภาคขนาดเล็กกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ



รูปที่ 4.4 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ (ก.) 124CZ^C (การตกตะกอนร่วม) (ข.) 062CZ (ค.) 124CZ (ง.) 186CZ (จ.) 248CZ (ฉ.) 310CZ (ช.) 372CZ

4.1.5 การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

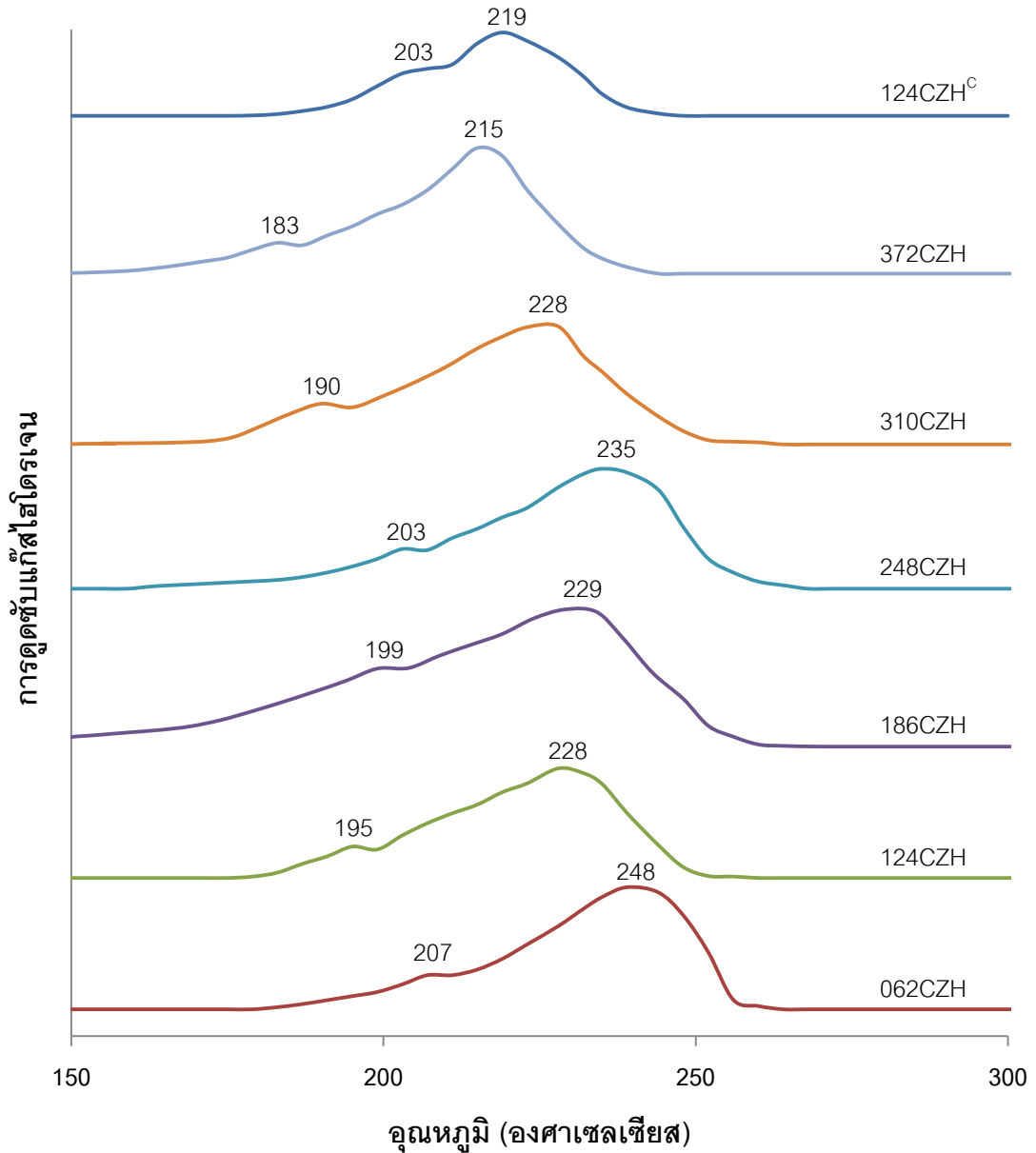
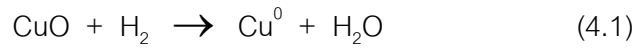
จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ แสดงในรูปที่ 4.5 (ก-ข) พบว่า โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีลักษณะเป็นผลึกทรงกลมขนาดเล็ก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์มีลักษณะผลึกทั้งที่เป็นทรงกลมขนาดเล็ก แบบแท่งและแบบแผ่นขนาดใหญ่ จากการเปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์(0.124 ไมลาร์) จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^C ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็ก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์มีโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะที่เป็นแบบแท่ง [31] แบบแผ่นและทรงกลมคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากเวลาในการจัดเรียงตัวของผลึกด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์มีเวลาในการจัดเรียงตัวมากกว่า ทำให้ผลึกมีรูปร่างเป็นแบบแผ่นและแบบแท่ง จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จะเห็นว่าโครงสร้างผลึกมีลักษณะทั้งแบบแท่งแบบแผ่น และลักษณะเป็นทรงกลมปะปนอยู่ด้วย เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเป็นแบบแท่งและแบบแผ่นขนาดใหญ่มีแนวโน้มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ (ก.) 124CZ^c (การตกตะกอนร่วม) (ข.) 062CZ (ค.) 124CZ (ง.) 186CZ (จ.) 248CZ (ฉ.) 310CZ (ข.) 372CZ

4.1.6 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

ความสามารถในการดูดซับหรือความสามารถในการของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลในส่วนของการเกิดรีดักชันทดสอบได้ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิต่างๆ (Temperature Programmed Reduction : TPR) แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์พบพีคของการเกิดรีดักชันใน 2 ช่วงหลักๆ [24] โดยช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นการเกิดรีดักชันของ CuO ที่มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายสูง ส่วนการเกิดรีดักชันของ CuO ที่อุณหภูมิสูงนั้นอาจเกิดจากการเกิดรีดักชันของผลึก CuO ที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ซึ่งการเกิดรีดักชันเกิดรีดักชันของ CuO แบ่งออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกคือ ความสามารถในการเกิดรีดักชันเพื่อเปลี่ยน Cu^{2+} เป็น Cu^+ และขั้นตอนที่สองคือการเกิดรีดักชันเพื่อเปลี่ยน Cu^+ เป็น Cu^0 ซึ่งโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูป Cu^0 ถือเป็นภาวะที่ว่องไวที่สุดและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยา โดยสมการในการเกิดรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์แสดงในสมการที่ 4.1 [33]



รูปที่ 4.6 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

โดยช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชัน 203-219 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่

เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชัน 183-248 องศาเซลเซียส จากการเปรียบเทียบระหว่างวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ (0.124 โมลาร์) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZ^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากวิธีการเตรียมแบบตกตะกอนร่วมเป็นการเตรียมสารที่มีการเจือจางความเข้มข้นของสารละลาย ทำให้ความเข้มข้นลดลง ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดเล็กลง [21] ส่งผลให้ การเกิดรีดักชันเกิดได้ยากและเกิดที่ช่วงอุณหภูมิสูง

จากการเปรียบเทียบช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันต่ำที่สุดอยู่ในช่วง 183-215 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลที่ได้จากการศึกษาหาองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค EDX ตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH มีอัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 70/30 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์มากจะทำให้การกระจายตัวของอนุภาคของคอปเปอร์มากขึ้น ไม่เกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ดังนั้นจึงเกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันสูงที่สุดคือ 207-248 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH มีอัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์ที่มากเกินไปจะทำให้การกระจายตัวของอนุภาคของคอปเปอร์ลดลง อนุภาคเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน [24,25] การเกิดรีดักชันจึงเกิดได้ยากและเกิดที่อุณหภูมิสูง

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีค่าร้อยละการเกิดรีดักชันเท่ากับ 53.23 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ มีค่าร้อยละการเกิดรีดักชันอยู่ในช่วง 48.25-72.28 จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ (0.124 โมลาร์) พบว่า ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZH ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZH^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก ส่งผลให้เกิดการรีดักชันได้ยาก ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันจึงต่ำ

จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ให้ร้อยละการเกิดรีดักชัน

สูงสุดคือ 72.28 และตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำสุดคือ 48.25 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH มีอัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 70/30 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์มากจะทำให้การกระจายตัวของอนุภาคของคอปเปอร์มากขึ้น อนุภาคไม่เกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ดังนั้นจึงเกิดรีดักชันได้ดี ร้อยละในการเกิดรีดักชันจึงสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH มีอัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์ที่มากเกินไปจะทำให้การกระจายตัวของอนุภาคของคอปเปอร์ลดลง อนุภาคเกิดการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน [24,25] ดังนั้นจึงเกิดรีดักชันได้ไม่ดี ร้อยละการเกิดรีดักชันจึงต่ำ นอกจากนี้จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 248CZH เกิดรีดักชันที่อุณหภูมิสูงและค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 248CZH มีอัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 77/23 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์ที่มากเกินไปการกระจายตัวของอนุภาคของคอปเปอร์ลดลง ดังนั้นจึงเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิสูง

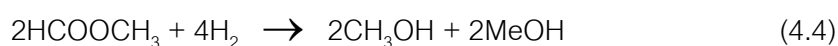
ตารางที่ 4.5 ร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเกิดรีดักชัน
124CZH ^c	53.23
062CZH	48.25
124CZH	64.99
186CZH	66.81
248CZH	50.77
310CZH	65.31
372CZH	72.28

124CZH^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยแก๊สสังเคราะห์นั้นเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียว โดยเป็นการรวมเอาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลมาผสมรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาดิไฮเดรชัน โดยสมการในการดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ [20]



สมการที่ 4.2 เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์ ซึ่งโมเลกุลของน้ำจะทำปฏิกิริยากับแก๊สสังเคราะห์เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่สามารถกลับไปทำปฏิกิริยาใหม่โดยสมการที่ 4.3 เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดิไฮเดรชันเร็วกว่าอัตราการสังเคราะห์เมทานอลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายเมทานอลเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าเกิดเป็นสารประกอบเอสเทอร์ ซึ่งสารประกอบเอสเทอร์จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกลับมาเป็นเมทานอล แสดงในสมการที่ 4.4 จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาดิไฮเดรชันไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ แสดงในสมการที่ 4.5

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$) ความดัน 40 บาร์ แสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (124CZH°) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 10.1 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง 5.2-21.3 จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการ

ตกตะกอนร่วม (124CZH^{C}) และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย (124CZH) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZH ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZH^{C} เนื่องจากผลจากการศึกษาการเกิดรีดักชันด้วยเทคนิค TPR ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZH สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 124CZH^{C} ซึ่งแสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ได้มากกว่า โดย Cu^0 เป็นภาวะที่ว่องไวและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยา ดังนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จึงสูงกว่า [24]

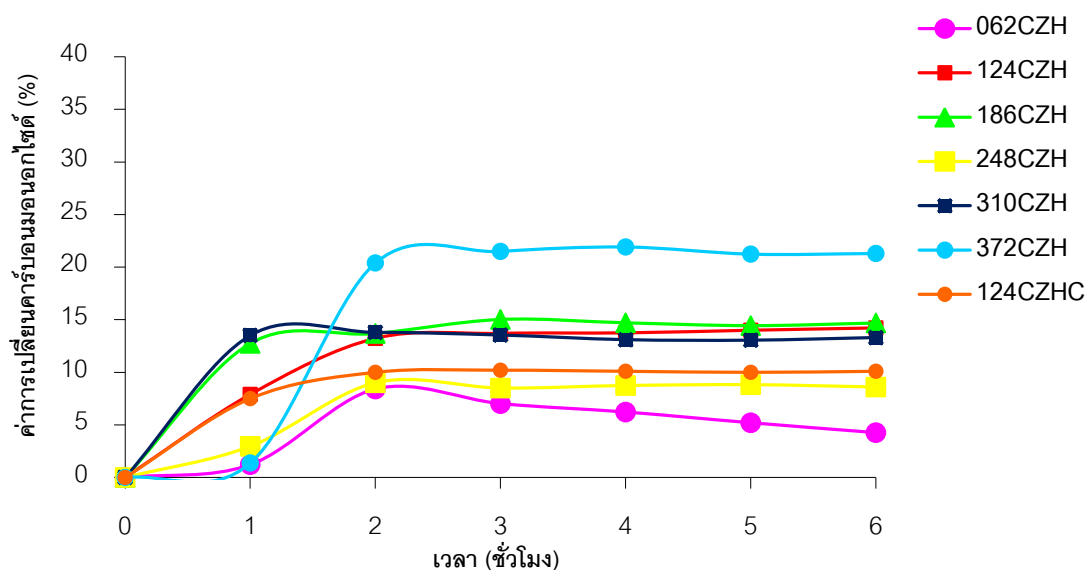
จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ยที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือ 21.3 เนื่องจากการศึกษาหาค่าประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ด้วยเทคนิค EDX พบว่า อัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 70/30 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนโดย Cu/Zn มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยสัดส่วนของคอปเปอร์มากจะทำให้การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์สูง ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันต่ำสุดและให้ค่าร้อยละในการเกิดรีดักชันสูงสุด มีสาเหตุมาจากอนุภาคของคอปเปอร์มีการกระจายตัวสูงจึงเกิดรีดักชันของ CuO ไปเป็น Cu^0 ได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้นไปด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH โดยให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 5.2 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 0.062CZH มีอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้มีพื้นที่ผิวน้อย ซึ่งผลที่ได้จากเทคนิค EDX พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วน Cu/Zn เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ซึ่งอัตราส่วนของ Cu/Zn มากเกินไปจะทำให้การกระจายตัวของอนุภาคลดลง จะเห็นได้จากช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันด้วยเทคนิค TPR สูงและค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำ แสดงว่า CuO เปลี่ยนเป็น Cu^0 ได้น้อย ทำให้ active species ลดลง ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลงตามไปด้วย [24,25]

ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าร้อยละของการเปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
		DME	CO ₂	CH ₃ OH
124CZH ^c	10.1	77.7	10.2	12.1
062CZH	5.2	77.2	11.8	11.0
124CZH	13.8	83.6	11.9	4.5
186CZH	14.2	81.3	13.6	5.1
248CZH	8.7	78.7	10.5	10.8
310CZH	13.4	76.2	13.7	10.0
372CZH	21.3	87.1	12.3	0.6

124CZH^c ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

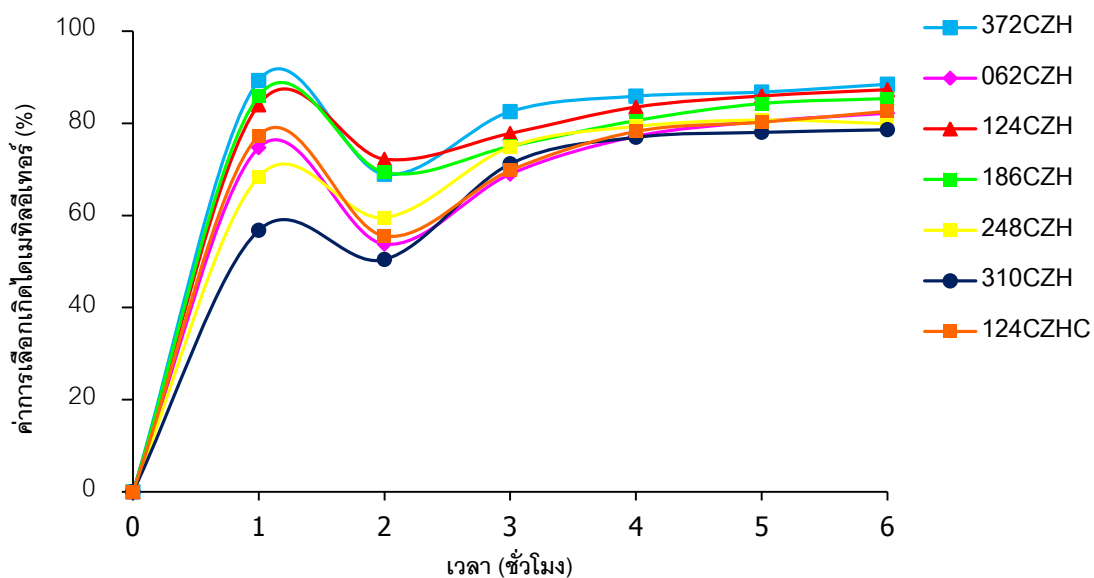
รูปที่ 4.7 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาและเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH หลังจากชั่วโมงที่ 2 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลง เนื่องตัวเร่งปฏิกิริยา 062CZH มีร้อยละการเกิดรีดักชันน้อย แสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu⁰ น้อย ซึ่ง Cu⁰ เป็นภาวะที่ว่องไวและพร้อมเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล [24] เมื่อ active species น้อย อัตราการสังเคราะห์เมทานอลจึงเกิดช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เมื่อปริมาณเมทานอลลดลง ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไปข้างหน้า ดังนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 4.7 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

รูปที่ 4.8 แสดงค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาและเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมง ซึ่งจะสังเกตเห็นว่าชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น แต่หลังจากชั่วโมงที่สองค่าร้อยละของการเลือกเกิดลดลง เนื่องจากในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะมีการเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 40 บาร์ ในระหว่างที่เพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แก๊สสังเคราะห์จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สะสมอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ชั่วโมงแรกของการเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูง จากตารางที่ 4.7 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเท่ากับ 77.7 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์อยู่ในช่วง 76.2–87.1 ซึ่งจะพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ มีค่าไม่แตกต่างกัน มีสาเหตุมาจากค่าร้อยละการเลือกเกิด

ไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นอยู่กับซีโอไลต์ HZSM-5 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกความเข้มข้นใช้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกัน ปริมาณเท่ากัน ดังนั้นแนวโน้มค่าร้อยละการเลือกเกิดจึงมีแนวโน้มในทางเดียวกัน



รูปที่ 4.8 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

จากการเปรียบเทียบผลดังกล่าวกับงานวิจัยของ Renfeng และคณะ ซึ่งศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงกว่าคือ 47.5 ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็กส่งผลให้พื้นที่ผิวมาก การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์มากการเข้าทำปฏิกิริยาจึงทำได้ดีกว่า และนอกจากนี้ภาวะในการทำปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิสูงจึงทำให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูง [29]

4.3 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

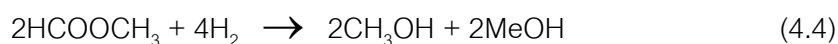
จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ที่ความเข้มข้น 0.372 โมลาร์ (372CZH) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด คือ 28.9 และ 87.1 ตามลำดับ ดังนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH มาใช้ในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาต่อไป

4.3.1 ศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

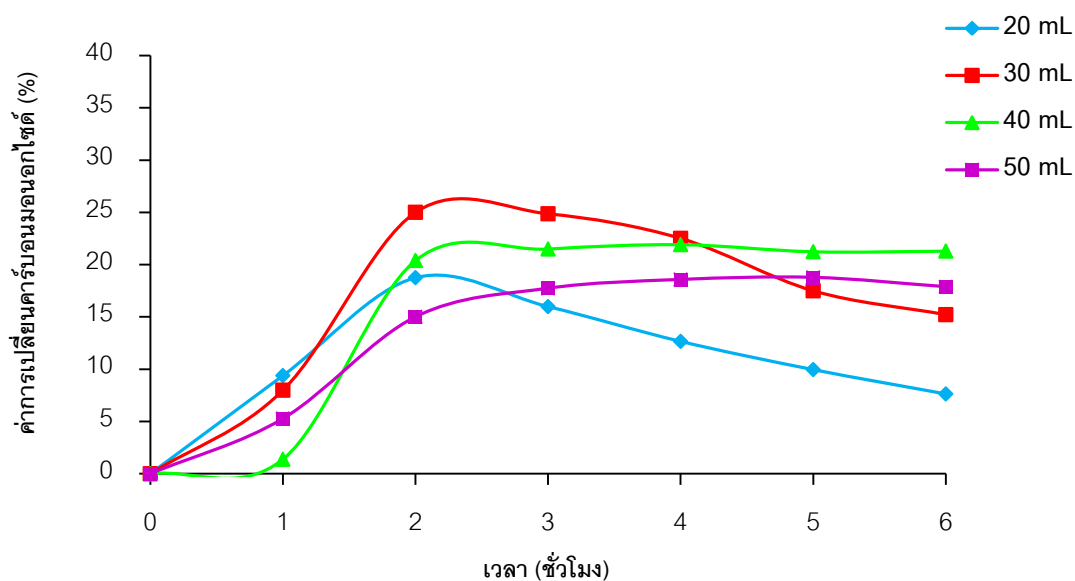
การศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH แสดงในตารางที่ 4.7 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่างๆอยู่ในช่วง 8.8–21.3 โดยปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือ 21.3 และที่ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 20 มิลลิลิตร ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำสุดคือ 8.8

ตารางที่ 4.7 ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

ปริมาณ เมทานอล (มิลลิลิตร)	ค่าร้อยละของการ เปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
		DME	CO ₂	CH ₃ OH
20	8.8	82.4	14.0	3.6
30	16.4	87.3	11.7	1.0
40	21.3	87.1	12.3	0.6
50	18.2	87.1	11.5	1.4

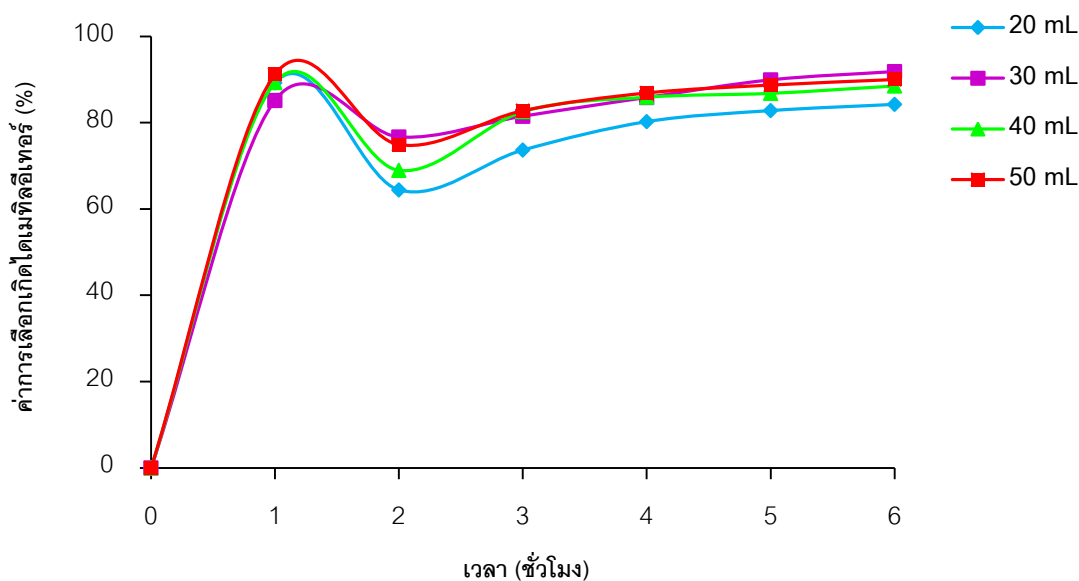


รูปที่ 4.9 แสดงร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่างๆ พบว่า ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 40 และ 50 มิลลิลิตร ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลเมื่อชั่วโมงที่ 3 สำหรับปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 20 และ 30 มิลลิลิตร หลังจากชั่วโมงที่สองค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากอัตราการเกิดเมทานอลต่ำกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ทำให้มีการดึงตัวทำละลายเมทานอลมาทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแทน ซึ่งจะเห็นได้จากสมการที่ 4.3-4.5 เมื่อปริมาณเมทานอลน้อยลงส่งผลให้ปฏิกิริยาไม่ดำเนินไปข้างหน้า ดังนั้นค่าร้อยละของการเปลี่ยนจึงลดลงตามเวลาและเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเวลามากขึ้น เช่นเดียวกับปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 40 และ 50 มิลลิลิตร เมื่อเวลามากขึ้นค่าการเปลี่ยนจะลดลงและเข้าใกล้ศูนย์ แต่ทั้งนี้ที่เวลา 6 ชั่วโมง ปริมาณเมทานอลมีมากเกินไปจึงทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ ดังนั้นค่าร้อยละของการเปลี่ยนจึงคงที่



รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์แสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่างๆ เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลเมื่อชั่วโมงที่ 4 จากตารางที่ 4.7 ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 20 30 40 และ 50 มิลลิลิตร จะเห็นว่าไม่แตกต่างกัน คือ 82.4, 87.3, 87.1 และ 87.1 ตามลำดับ เนื่องจากค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นอยู่กับซีโอไลต์ HZSM-5 ซึ่งใช้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกัน ปริมาณเท่ากัน ดังนั้นแนวโน้มค่าร้อยละการเลือกเกิดจึงมีแนวโน้มในทางเดียวกัน นอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น แต่หลังจากชั่วโมงที่สองค่าร้อยละของการเลือกเกิดลดลง เนื่องจากในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะมีการเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 40 บาร์ ในระหว่างที่เพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แก๊สสังเคราะห์จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สะสมอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ชั่วโมงแรกของการเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูง



รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

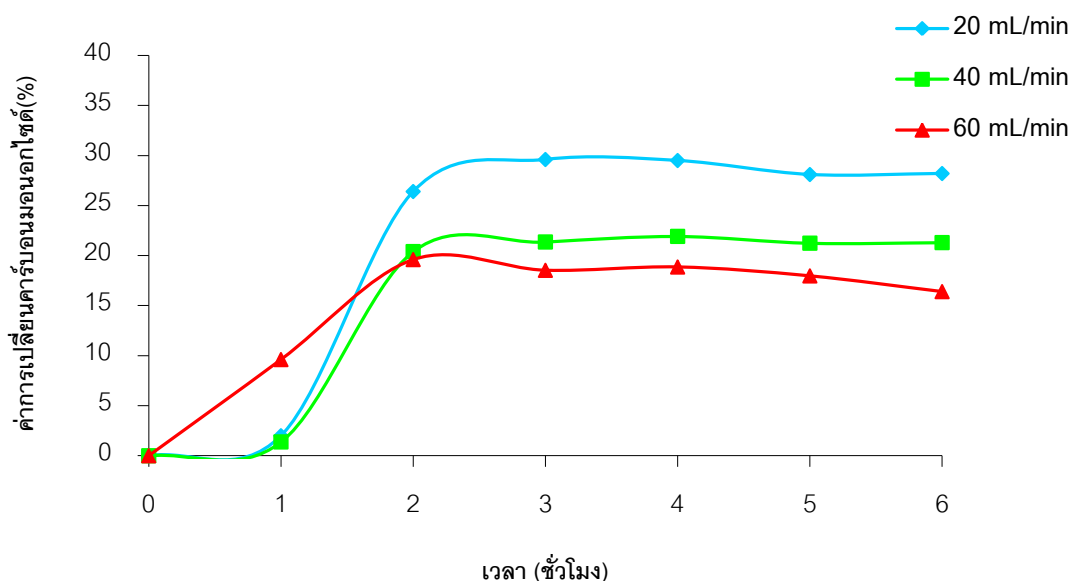
4.3.2 ศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่อัตราการไหลของแก๊สที่อัตราการไหลต่างๆ พบว่า อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือ 28.9 รองลงมาคือ อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 21.3 และที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 18.8

ตารางที่ 4.8 ผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

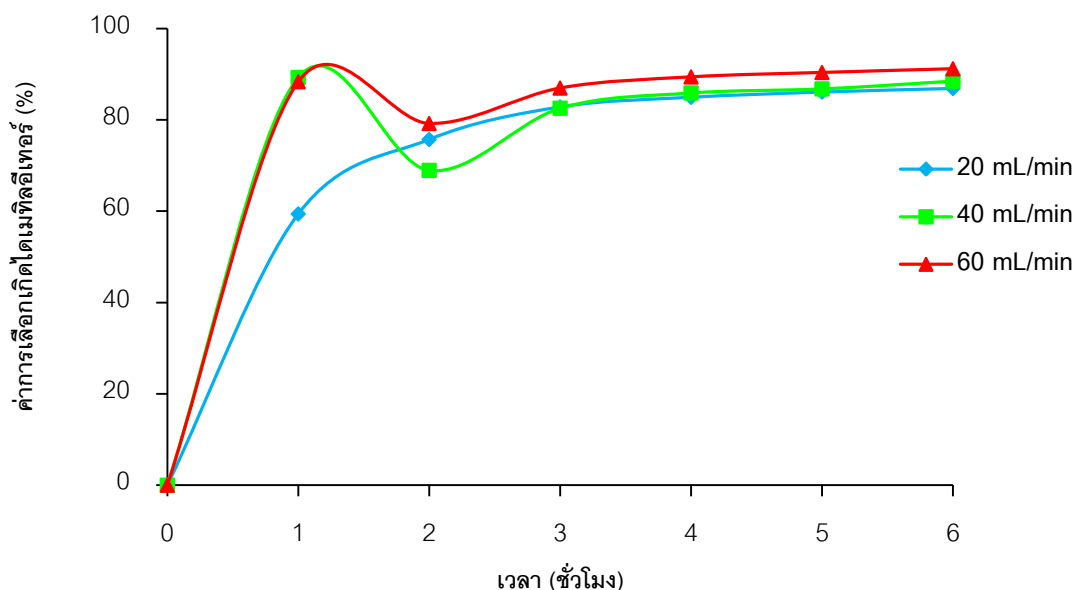
อัตราการไหลของแก๊ส (มิลลิลิตรต่อนาที)	ค่าร้อยละของการ เปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
		DME	CO ₂	CH ₃ OH
20	28.9	85.2	14.4	0.4
40	21.3	87.1	12.3	0.6
60	18.8	89.5	9.9	0.6

รูปที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่อัตราการไหลของแก๊สที่อัตราการไหลต่างๆ พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลเมื่อชั่วโมงที่ 3 จากการเปรียบเทียบอัตราการไหลของแก๊สที่อัตราการไหล 20 40 และ 60 มิลลิลิตรต่อนาที จะเห็นว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สลดลงส่งผลให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น มีสาเหตุจากเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้นและในขณะเดียวกันเมื่ออัตราการไหลของแก๊สเพิ่มขึ้นเวลาสัมผัสลดลง ดังนั้นค่าร้อยละในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จึงลดลงตามไปด้วย [27]



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

จากการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์แสดงในรูปที่ 4.12 พบว่า ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่อัตราการไหลของแก๊ส 20 40 และ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลที่ชั่วโมงที่ 4 ซึ่งจะสังเกตเห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊ส 40 และ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ชั่วโมงที่สองค่าร้อยละของการเลือกเกิดลดลง เนื่องจากปฏิกิริยายังไม่เข้าสู่สมดุล โดยในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะมีการเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 40 บาร์ ในระหว่างที่เพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แก๊สสังเคราะห์จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สะสมอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ชั่วโมงแรกของการเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูง



รูปที่ 4.12 ผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

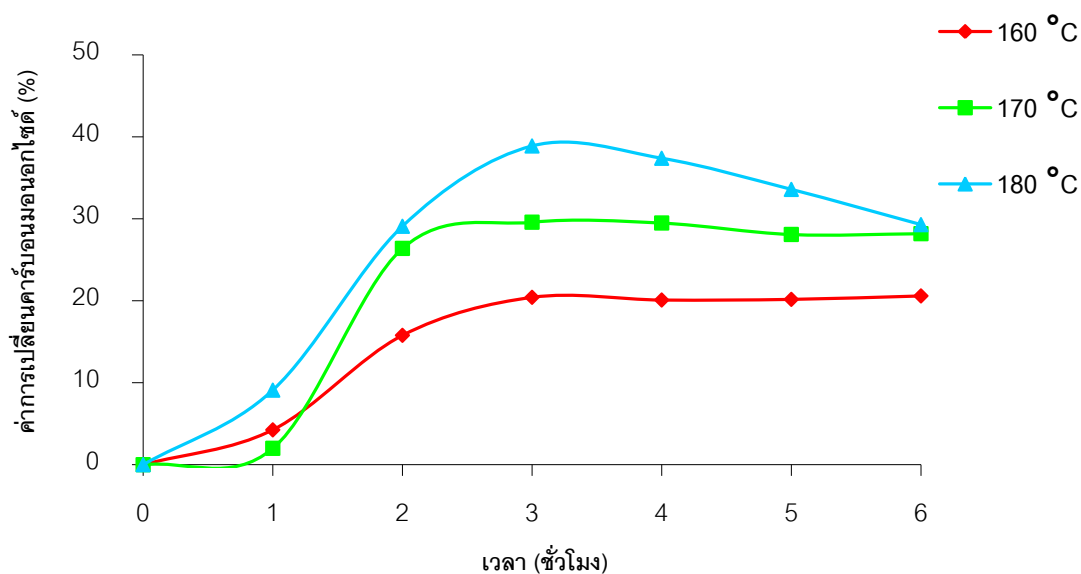
4.3.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 160 170 และ 180 องศาเซลเซียส พบว่า อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือ 28.9 รองลงมาคืออุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 27.3 และอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 20.3

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5

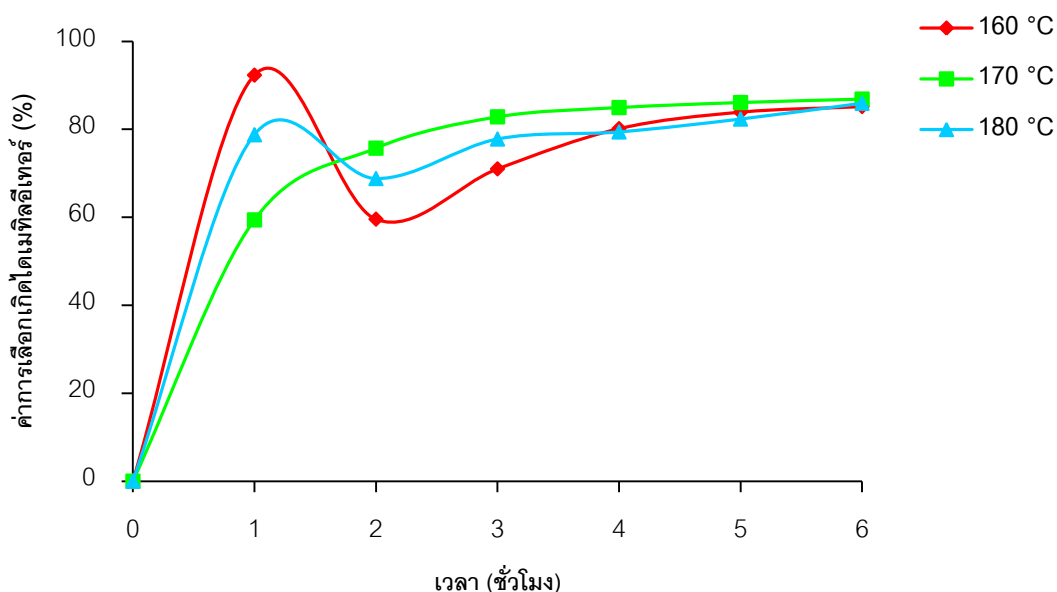
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าร้อยละของการ เปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
		DME	CO ₂	CH ₃ OH
160	20.3	80.1	17.5	2.4
170	28.9	85.2	14.4	0.4
180	27.3	78.8	17.9	3.2

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 160 และ 170 องศาเซลเซียส เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลเมื่อชั่วโมงที่ 3 ในขณะที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส หลังจากชั่วโมงที่ 3 ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากอุณหภูมิสูงส่งผลให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลงปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจึงเกิดได้เร็วขึ้น ทำให้มีการดึงเอาตัวทำละลายเมทานอลมาทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแทน ซึ่งส่งผลต่อการแขวนลอยของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นน้อยลงตามไปด้วย ประกอบกับปริมาณเมทานอลลดลงจะส่งผลให้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันลดลง เมื่อปฏิกิริยาไม่ดำเนินไปข้างหน้า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนจึงมีแนวโน้มลดลง ซึ่งจะสังเกตหลังจากการทำปฏิกิริยาปริมาณตัวทำละลายเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์มีปริมาณลดลงเหลือประมาณร้อยละ 50 ของปริมาณเมทานอลเริ่มต้น



รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.14 พบว่า ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 160 170 และ 180 องศาเซลเซียส เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลที่ชั่วโมงที่ 4 ซึ่งจะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส ชั่วโมงที่สองค่าร้อยละของการเลือกเกิดลดลง เนื่องจากในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะมีการเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 40 บาร์ ในระหว่างที่เพิ่มความดันแก๊สสังเคราะห์จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สะสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ส่งผลให้ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยามีค่าร้อยละของการเลือกเกิดสูง



รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 372CZH ที่ภาวะดำเนินการ: ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

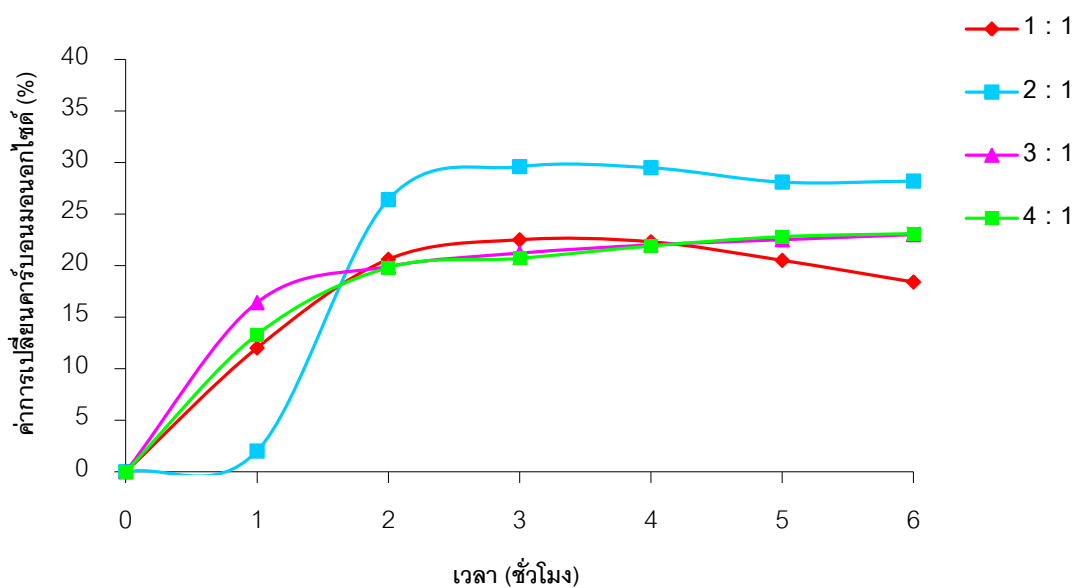
4.3.4 ศึกษาผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วน Cu/ZnO-HZSM-5 ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่า ที่อัตราส่วน 2:1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือ 28.9 รองลงมาคืออัตราส่วน 3:1, 4:1 และ 1:1 ตามลำดับ โดยให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคือ 22.2, 21.7 และ 21.5 เนื่องจากค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จะขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล เมื่ออัตราส่วนของ Cu/ZnO ลดลง (1:1) จะส่งผลต่ออัตราการสังเคราะห์เมทานอล ซึ่งปกติอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดได้เร็วกว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งการสังเคราะห์เมทานอลลดลงจะทำให้ปริมาณเมทานอลในระบบลดลง การดำเนินไปข้างหน้าของปฏิกิริยาจึงลดลงตามไปด้วย แต่เมื่ออัตราส่วนของ Cu/ZnO เพิ่มขึ้น (3:1 และ 4:1) จะทำให้อัตราการสังเคราะห์เมทานอลเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจึงช้ากว่า ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ ดังนั้นค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จึงลดลงตามเวลา [28]

ตารางที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

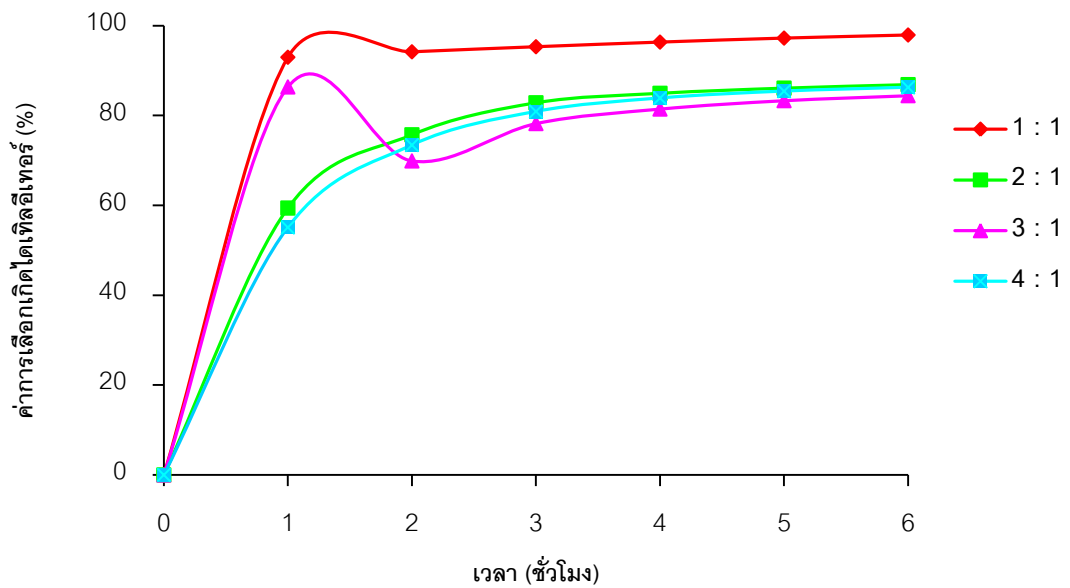
อัตราส่วน Cu/ZnO-HZSM-5	ค่าร้อยละของการ เปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
		DME	CO ₂	CH ₃ OH
1:1	21.5	90.8	8.8	0.4
2:1	28.9	85.2	14.4	0.4
3:1	22.2	83.1	14.8	2.1
4:1	21.7	82.0	15.4	2.6

รูปที่ 4.15 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มคงที่และเข้าสู่สมดุลที่ชั่วโมงที่ 4 โดยที่อัตราส่วน 2:1 ให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO จะเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลโดยค่าร้อยละการเปลี่ยนจะคงที่จากนั้นซีโอไลต์ HZSM-5 จะดึงเมทานอลไปทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า ทั้งนี้การเพิ่มอัตราส่วน Cu/ZnO จะทำให้อัตราการเกิดเมทานอลสูงขึ้น แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันลดลง ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จึงลดลงตามไปด้วย ดังนั้นที่อัตราส่วน 2:1 จึงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [28]



รูปที่ 4.15 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ที่อัตราส่วน 1:1 มีค่าสูงสุดคือ 90.8 รองลงมาคืออัตราส่วน 2:1, 3:1 และ 4:1 ซึ่งมีค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์คือ 85.2, 83.1 และ 82.0 ตามลำดับ เนื่องจากซีโอไลต์ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล เมื่ออัตราส่วนลดลงค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์จึงมีค่าลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/HZSM-5 ต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่ภาวะดำเนินการ: อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar: 48/48/4 อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่ประหยัดค่าใช้จ่าย ไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ไม่จำเป็นต้องควบคุมค่าพีเอชของสารละลายในระหว่างที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นสัดส่วนวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วม คือมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเพิ่มขึ้น และลักษณะแบบแท่ง แบบแผ่นขนาดใหญ่ลดลง โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 30-100 นาโนเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคเล็กจะส่งผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้มีสาเหตุมาจากที่ความเข้มข้นสูงเมื่อละอองของสารละลายมาสัมผัสกันจะเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์และละอองสารละลายจะรวมตัวกันกลับมาเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลวคล้ายวิธีการตกตะกอนร่วม ทำให้สัดส่วนวิทยาที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็กเพิ่มขึ้น เมื่อนำมาทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งแสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ได้ดีกว่า ซึ่ง Cu^0 เป็นภาวะที่มีความว่องไวและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.372CZH ซึ่งภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์คือ ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊ส ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$) 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{HZSM}-5$ เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 28.9 และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์คือ 85.2 โดยไม่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนปนอยู่

5.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษางานวิจัยต่อไปควรศึกษาผลของความถี่ของเครื่องอัลตราโซนิก ชนิดตัวทำละลายที่ใช้เตรียมสารละลายตั้งต้น คุณสมบัติของการทำปฏิกิริยา และค่าพีเอชของสารละลาย เนื่องจากตัวแปรเหล่านี้จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ควรศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 วิธีอื่นๆ เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล

รายการอ้างอิง

- [1] วิชาการ. เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาด
ทางเลือก[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/3745>
[2554, เมษายน 20]
- [2] เฉลิมชัย ชัยเจริญเมือง. การพัฒนาระบบสเปรย์ไพโรลิซิสสำหรับการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, หน้า 25-39.
- [3] วิชาการ. เชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ทดแทนน้ำมัน[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา:
http://old.energy.go.th/moen/upload/File/Energy%20Plus/v17/v17_thinking_power.pdf [2554, เมษายน 20]
- [4] วิชาการ. เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน[ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา:
<http://www.vcharkarn.com/varticle/37774> [2554, เมษายน 20]
- [5] วิชาการ. ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether)[ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา:
http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf [2554, มีนาคม 26]
- [6] Campbell, L. M. Biomass Catalyst and Liquid fuels. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1983.
- [7] Ohno, Y. Recent situation and future development of DME direct synthesis technology. Japan, NKK Corporation.
- [8] ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. สมบัติและโครงสร้างของซีโอไลต์[ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา: <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-STRUCTURE-ZEOLITE.pdf> [2554, มิถุนายน 5]
- [9] วิรัชชา เครือฟู และภูสิต ปุกมณี. การสังเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนสำหรับการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในแหล่งน้ำธรรมชาติ, 2550. มหาวิทยาลัยแม่โจ้, หน้า 4-5.

- [10] เอกพงษ์ มุสิกะเจริญ. 2550. การสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาโดยวิธีโซล-เจลโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง.[ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.clinictech.most.go.th>. [2554, พฤษภาคม 5]
- [11] Bae, J., Kang, S., Lee, Y., and Jun, K. Effect of precipitants during the preparation of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-ferrierite catalyst on the DME synthesis from syngas. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009): 566–572.
- [12] Amin, A, M., and Morsall, A. Syntheses and characterization of Sr(OH)₂ and SrCO₃ nanostructures by ultrasonic method. Ultrasonic Sonochemistry 17 (2010): 132-138.
- [13] Liu, R., Liu, L., and Liu, J. Massive production of nanoparticles via mist reaction. Physica E 41 (2009): 1197-1200.
- [14] Amin, A, M., and Morsall, A. Syntheses and characterization of BaCO₃ nanostructures by ultrasonic method. Ultrasonic Sonochemistry 15 (2008): 833-838.
- [15] Li, J, L., Zhang, X, G., and Inui, T. Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in hybrid catalysts. Applied Catalysis A: General 147 (1996): 23-33.
- [16] Dong, S, W., Yi, S, T., Yi, Z, H., and Tsubaki, N. Study on deactivation of hybrid catalyst for dimethyl ether synthesis in slurry reactor. Journal of Fuel Chemistry and Technology 36 (2008): 171-175.
- [17] Yang, R., Yu, X., Zhang, Yi., Li, W., and Tsubaki, N. A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂. Feul 87 (2008): 443-450.

- [18] Bao, J., Liu, Z., Zhang, Y., and Tsubaki, N. Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis. Catalysis Communications 9 (2008): 913-918.
- [19] Sai Prasad, P.S., Bae, J. W., Kang, S. H., Lee, Y. J., and Jun, K. W. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolite. Fuel Processing Technology 89 (2008): 1281-1286.
- [20] สิริรัตน์ อยู่เวียงไชย. ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.
- [21] Akula, V., Jelliarko, P., Jung, K. D., Oh-Shim, J., and Chae-Ho, S. Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M = Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: The role of modifier. Journal of Molecular Catalysis A:chemical 302 (2009): 20-27.
- [22] Parthiban, S. P., Yong, K. I., Kibuta, K., and Ohtsuki, C. Effect of ammonium carbonate on formation of calcium-deficient hydroxyapatite through double-step hydrothermal processing. J Mater Sci: Mater Med 22 (2011): 209-216.
- [23] Wensheng, N., Hangyan, S., and Huazhang, L. Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst. Applied Catalysis A: General 211 (2001): 153-157.
- [24] Meilin, J., Wenzhao, L., Hengyong, X., Shoufu, H., Chunying, Y., and Qingjie, G. The effect of additives on Cu/HZSM-5 catalyst for DME synthesis. Catalysis Letters 84 (2002): 31-35.
- [25] Hung-Ming, Y. and Ping-Heng, L. Preparation and activity of Cu/ZnO-CNTs nano-catalyst on steam reforming of methanol. Applied Catalysis A: General 317 (2007): 226-233.

- [26] Yanqiao, Z., Jixiang, C., and Jiyan, Z. Effect of ZrO_2 on the Performance of CuO-ZnO- Al_2O_3 /HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO_2 Hydrogenation. Journal of Natural Gas Chemistry 16 (2007): 389-392.
- [27] Adhikari, S., Fernando, S, D., Filip To, S, D., Bricka, R, M., Steele, P, H., and Haryanto, A. Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts. Energy and Fuels 22 (2008): 1220-1226.
- [28] Ramli, M, Z., Mohd Zabidi, N, A., and Kait, C, F. Hydrogenation of CO_2 into Methanol and Dimethyl Ether over Hybrid Catalysts. Department of Chemical Engineering, Universiti Teknologi PETRONAS, 2007.
- [29] Renfeng, N., Hong, L., Saiyong, P., Lina, W., Jinhua, F., and Zhaoyin, H. Core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether. Fuel 96 (2012): 419-425
- [30] Cao, L, T., Zhang, C, B., and Huang, J, F. Influence of temperature, $[Ca^{2+}]$, Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel ultrasonic precipitation method. Materials Letters 59 (2005): 1902– 1906.
- [31] Mohammad, A, A., and Ali, M. Syntheses and characterization of $Mg(OH)_2$ and MgO nanostructures by ultrasonic method. Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010): 441–446.
- [32] Zohreh, R, R., and Ali, M. Sonochemical synthesis of a novel nano-rod two-dimensional zinc(II) coordination polymer; preparation of zinc(II) oxide nanoparticles by direct thermolyses. Ultrasonics Sonochemistry 18 (2011): 644–651.
- [33] Johan, A., Magali, B., Ignacio, M, C., and José, L, G, Fierro. Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part I. Catalyst preparation and characterization. Applied Catalysis A: General 253 (2003): 201–211.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ (CuZnO) อัตราส่วน 1:1

ข้อมูล

มวลโมเลกุล CuO เท่ากับ 79.55 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุล ZnO เท่ากับ 81.39 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุล $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 241.59 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุล $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 297.47 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุล $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_2\text{COONH}_4$ เท่ากับ 157.13 กรัมต่อโมล

เตรียม CuO : ZnO อัตราส่วน 1:1 โดยโมล

CuO 1 โมล น้ำหนัก 79.55 กรัม

ZnO 1 โมล น้ำหนัก 81.39 กรัม

ดังนั้น น้ำหนักรวม เท่ากับ 160.94 กรัม

ต้องใช้ CuO = $(79.55/160.94) \times 10 = 4.90$ กรัม = 0.062 โมล

ต้องใช้ ZnO = $(81.39/160.94) \times 10 = 5.08$ กรัม = 0.062 โมล

- CuO 0.062 โมล เท่ากับ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 โมล

ดังนั้นใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.062 \times 241.59 = 15$ กรัม

- ZnO 0.062 โมล เท่ากับ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 โมล

ดังนั้นใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.062 \times 297.47 = 18.47$ กรัม

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 1 โมล

ดังนั้นใช้ $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_2\text{COONH}_4 = 1 \times 0.062 \times 157.13 = 19.54$ กรัม

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์/HZSM-5 (Cu/ZnO-HZSM-5) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

กำหนดให้

อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO:HZSM-5 เท่ากับ 2:1

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 10 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยมวล Cu/ZnO:HZSM-5 เท่ากับ 2:1 ปริมาณ 3 กรัม

มีตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO 2 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 1 กรัม

ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม มีตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO = $(2/3) \times 10 = 6.7$ กรัม

และมีตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 = $(1/3) \times 10 = 3.3$ กรัม

3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้น

$$\% \text{CO} = \frac{(\text{CO/Ar})_{\text{in}} - (\text{CO/Ar})_{\text{out}}}{(\text{CO/Ar})_{\text{in}}} \times 100$$

$$= \frac{(11.67)_{\text{in}} - (8.38)_{\text{out}}}{(11.67)_{\text{in}}} \times 100 \quad \text{ชั่วโมงที่ 6}$$

$$= 28.23$$

4. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{Area of wanted product}}{\text{Area of all product}} \times 100$$

$$\% \text{ Sel. CO}_2 = \frac{\text{mole} \times (\text{number of C in CO}_2) \times (\text{area of CO}_2)}{\text{mole} (\text{area of all products})} \times 100$$

$$= \frac{(0.00125)}{(0.00144)} \times 100$$

$$= 13.04$$

$$\% \text{ Sel. CH}_3\text{OH} = \frac{\text{mole} \times (\text{number of C in CH}_3\text{OH}) \times (\text{area of CH}_3\text{OH})}{(\text{area of all products})} \times 100$$

$$= \frac{(0.00000129)}{(0.00144)} \times 100$$

$$= 0.09$$

$$\% \text{ Sel. DME} = \frac{\text{mole} \times (\text{number of C in DME}) \times (\text{area of DME})}{(\text{area of all products})} \times 100$$

$$= \frac{(0.00125)}{(0.00144)} \times 100$$

$$= 86.87$$

ภาคผนวก ข

1. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนแก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4

อัตราการไหลของสารตั้งต้น 20 มิลลิลิตรต่ออนาที

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ปริมาณ 1 กรัม ที่อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก

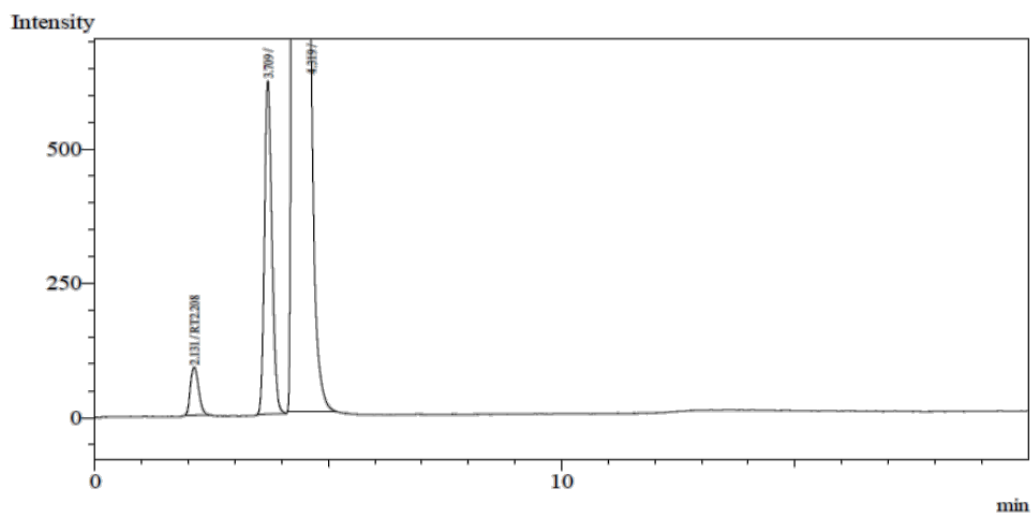
ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ความดัน 40 บาร์

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCD

Analysis Date & Time : 6/3/2555 7:53:01
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :



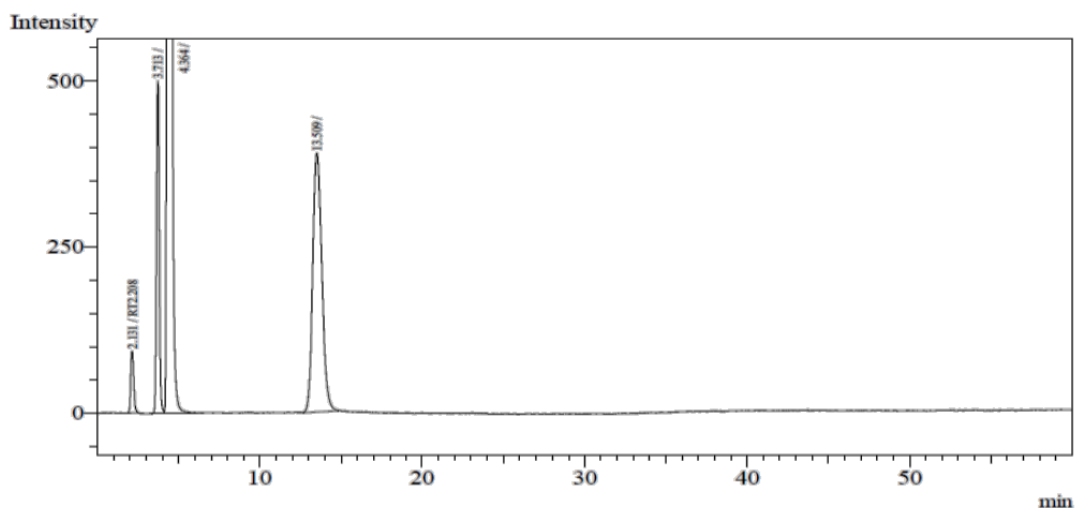
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.131	1098	88	0.000	%	1	RT2.208
2	3.709	6947	604	0.000			
3	4.319	77696	4810	0.000			
Total		85741	5502				

รูปที่ ข1 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ตารางที่ ข1 แก๊สสารตั้งต้น CO/H₂/Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			
	H ₂	Ar	CO	CO/Ar
1	1179.6	6627.1	77895.3	11.75
2	1201.3	6710.2	78300.8	11.67
3	1200.6	6761.7	78401.8	11.59
AVG				11.67

Analysis Date & Time : 12/7/2555 13:53:59
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :



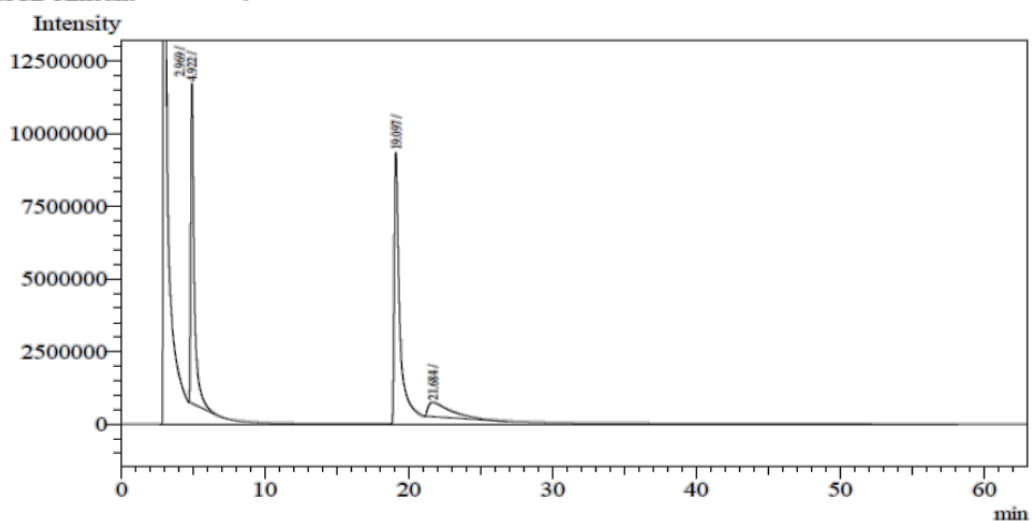
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.131	1209	92	0.000	%	1	RT2.208
2	3.713	5753	493	0.000			
3	4.364	52736	3462	0.000	V		
4	13.509	15082	388	0.000			
Total		74780	4435				

รูปที่ ข2 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ตารางที่ ข2 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	Product Gas				สัดส่วนแก๊ส
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar
1	1194.2	6748.4	77178.3	1086.4	11.44
2	1212.7	5480.1	47057.7	17001.3	8.59
3	1240.0	5596.6	45960.1	18712.3	8.21
4	1218.7	5438.4	44762.3	19016.1	8.23
5	1228.5	5492.8	46126.8	18401.1	8.40
6	1234.3	5965.6	49976.7	16938.6	8.38

Analysis Date & Time : 23/4/2555 12:22:35
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.969	1113185192	02848486	64.436	S			
2	4.922	185563971	10990384	10.741	T			
3	19.097	373530146	9368284	21.622	S			
4	21.684	55299490	499057	3.201	T			
Total		1727578799	23706211					

รูปที่ ข3 ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ FID

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ FID

ตารางที่ ข3 แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	Product Gas		
	CO ₂	DME	MeOH
1	0.0	56595928.6	77371398.1
2	222268923.4	386114448.5	25460668.1
3	246258691.3	630050871.1	15002166.5
4	250073190.7	734613799.1	10450756.4
5	239180045.4	744413246.6	1428866.7
6	220180999.9	733091348.6	1509891.0

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปวีณ์สุดา เนตรวงศ์ เกิดเมื่อวันที่ 20 ตุลาคม พ.ศ. 2530 ที่จังหวัดอุบลราชธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ในปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2555

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “Cu/ZnO Catalyst Prepared by Ultrasonic Spray Technique for Dimethyl Ether Synthesis” ในงาน The 24th International Symposium on Chemical Engineers (24th ISChE) วันที่ 2-4 ธันวาคม พ.ศ. 2554 ที่เมืองคยองจู ประเทศเกาหลีใต้