

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิส

นางสาวพัชราพร เปาะและ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
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.

SYNTHESIS OF Cu/ZnO CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS

Miss Phatcharaporn Polae

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์
ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิส

โดย

นางสาวพัชราพร เปาะและ

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เว็บบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกื้อวลี พุกษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เว็บบร้อยเจริญ)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

พัชราพร เปาะและ : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (SYNTHESIS OF Cu/ZnO CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 88 หน้า.

ในงานวิจัยนี้มีแนวคิดโดยนำเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (170 องศาเซลเซียส) โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องอัลตราโซนิคที่มีความถี่ประมาณ 1.7 เมกะเฮิร์ต ซึ่งศึกษาผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ โดยทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX, XRD, SEM, BET และ TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดเล็กลง พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และการรัดกันเพิ่มมากขึ้น ในส่วนกรณีที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น พบว่าขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา คือ ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊ส (CO/H₂/Ar = 48/48/4) 40 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนมีค่าสูงถึงร้อยละ 17.36 และค่าการเลือกเกิดสูงถึงร้อยละ 73.2

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2555.....

5372521123 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS / Cu/ZnO CATALYSTS

PHATCHARAPORN POLAE : SYNTESIS OF Cu/ZnO CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS. ADVISOR: ASST.PROF PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 88 pp.

The ultrasonic spray pyrolysis (USP) method has been used to prepare small spherical partical of Cu/ZnO to develop highly active and stable catalysts for dimethyl ether (DME) synthesis at low temperature (443 K) operated a frequency of ~ 1.7 MHz. Surface and morphology of Cu/ZnO catalysts were investigated as a function of reaction temperature and molar ratio of copper oxide and zinc oxide. The size distribution, structural characterization, morphology and composition of Cu/ZnO catalysts were characterized by EDX, XRD, SEM, BET and TPR. It was found that the synthesized catalysts are spherical with mixed large and small particles. Particle size and Surface area increases when temperature increased. In case of molar ratio of copper oxide and zinc oxide changes. The particle size of the catalysts was slightly increased. Used the catalysts to synthesis of dimethyl ether (DME). The reaction took place under the pressure of 40 bar, 170 °C, syngas flow rate of 40 ml/min (CO/H₂/Ar = 48/48/4 by mole), 1g of CuZnO/HZSM5 catalyst in 40 ml of methanol as a solvent. The experimental results indicated that Cu/ZnO catalysts were synthesized at 600°C with equal molar ratio provided the highest CO conversion of 17.36% with DME selectivity of 73.20%

Department : Chemical Technology Student's Signature

Field of Study : Fuel Technology Advisor's Signature

Academic Year : 2012

กิตติกรรมประกาศ

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

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทพร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 แก๊สสังเคราะห์ (Syngas).....	3
2.2 เมทานอล.....	3
2.3 ไดมethylเอเทอร์.....	5
2.3.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาไดเมทิลเอเทอร์.....	6
2.3.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของ เมทานอล.....	6
2.3.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลเอเทอร์แบบทางตรง.....	7
2.3.1.3 แหล่งผลิตและราคาไดเมทิลเอเทอร์.....	9
2.3.2 การใช้งานไดเมทิลเอเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	9
2.3.1.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน.....	9
2.3.1.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง.....	9
2.3.3 ประโยชน์ของการใช้ไดเมทิลเอเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	10
2.3.4 มาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลเอเทอร์.....	10

	หน้า
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.4.1 นิยามและความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.4.1.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency).....	13
2.4.1.2 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle).....	13
2.4.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity).....	13
2.4.1.4 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst selectivity).....	14
2.4.1.5 อายุการใช้งาน (Lifetime).....	15
2.4.1.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)....	15
2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.4.2.1 การตกตะกอน (Precipitation).....	18
2.4.2.2 การดูดซับ (Absorbed).....	19
2.4.2.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchanged).....	19
2.4.2.4 การทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation).....	20
2.4.2.5 อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis)....	21
2.4.3 การทรีตเมนต์ (Treatment).....	24
2.4.3.1 การเผาหรือการแคลไซน์ (Calcination).....	24
2.4.3.2 การรีดิวซ์ (Reduction).....	24
2.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	24
2.4.4.1 โลหะว่องไว (Active metal site).....	24
2.4.4.2 ตัวรองรับ (Supporter).....	25
2.4.4.3 ตัวส่งเสริม (Promoter).....	25
2.4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	25
2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	30
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย	30
3.1.1 สารเคมี.....	30
3.1.2 แก๊ส.....	30
3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	30

	หน้า
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	31
3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX).....	31
3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	32
3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	32
3.3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจาเพาะ (BET).....	33
3.3.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR).....	33
3.3.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC).....	34
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO).....	34
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดย โมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method).....	34
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดย โมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยเทคนิคอัลตรา โซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis technique).....	35
3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	36
3.6 ตัวแปรที่ศึกษา.....	37
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง.....	38
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.1.1 ผลของอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วย เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส.....	38
4.1.1.1 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย เทคนิค EDX.....	38
4.1.1.2 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD... ..	39
4.1.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....	45
4.1.1.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET	50
4.1.1.5 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR....	52

4.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์สังเคราะห์ ด้วยเทคนิคอัตราส่วนสเปกโทรสโกปีไฟโรไลซิส.....	55
4.1.2.1 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย เทคนิค EDX.....	55
4.1.2.2 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD...	56
4.1.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....	58
4.1.2.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET....	62
4.1.2.5 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR....	63
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
4.2.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วย เทคนิคอัตราส่วนสเปกโทรสโกปีไฟโรไลซิส.....	66
4.2.2 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัตราส่วน สเปกโทรสโกปีไฟโรไลซิส.....	71
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	75
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	75
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	76
รายการอ้างอิง.....	77
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	81
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	83
ภาคผนวก ค ผลการทดลอง.....	87
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	88

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม ...	5
2.2	สมบัติของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	6
2.3	ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง	10
2.4	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด	15
2.5	สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.6	ตารางแสดงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา	18
2.7	ผลของความถี่ต่างๆ ของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก	22
4.1	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX	39
4.2	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	44
4.3	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	48
4.4	การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย เทคนิค BET	51
4.5	ร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย วิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	54
4.6	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX	56

4.7	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	57
4.8	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	59
4.9	การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET	62
4.10	ร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	64
4.11	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ณ ชั่วโมงที่ 3	70
4.12	ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) ณ ชั่วโมงที่ 3	74
ก1	แก๊สสารตั้งต้น CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา	81
ก2	แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ	81
ก3	แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ	82
ค	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส	87

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration)	7
2.2	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)	7
2.3	สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	8
2.4	พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี	12
2.5	ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน	19
2.6	a) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับ	19
2.6	b) ไอโซเทิร์มของการดูดซับของไอออนตัวเร่งปฏิกิริยา	19
2.7	ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอิบซุ่ม	21
2.8	การเกิดแรงดันของของเหลวเนื่องจากการแตกของฟองอากาศขนาดเล็ก	23
3.1	หลักการเกิดรังสีเอกซ์	31
3.2	แผนผังเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิส	35
3.3	โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	36
3.4	เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์	37
4.1	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิส (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง)	40
4.2	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยไม่ผ่านการเผา (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1)	41

- 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงกับไม่เผา (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1) 42
- 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ = 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง) 43
- 4.5 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x8000) แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) วิธีตกตะกอนร่วม (ข) อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ค) อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ (ง) อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 46
- 4.6 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x8000) แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (ก) ไม่เผา และ (ข) เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1) 47
- 4.7 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) 49

4.8	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x8000) เทคนิค SEM/EDX mapping แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ (ค) อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	50
4.9	การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR ...	53
4.10	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)	57
4.11	ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x8000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างๆ (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) 1:1 (ข) 1:2 และ (ค) 2:1	59
4.12	การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)	60

- 4.13 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM/EDX mapping (x8000) แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) 1:1 (ข) 1:2 และ (ค) 2:1 61
- 4.14 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR 63
- 4.15 ผลของวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก) 66
- 4.16 ผลของวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก) 68

4.17	ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1)	68
4.18	ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)	69
4.19	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)	72
4.20	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)	73

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันวิกฤตการณ์ทางด้านพลังงานในประเทศไทยที่กำลังเผชิญอยู่มีสาเหตุมาจากการใช้ทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียม เป็นต้น เพื่อจะรับมือกับปัญหาที่เกิดขึ้น จึงเกิดแนวคิดในการหาแหล่งพลังงานใหม่ ๆ ซึ่งเป็นพลังงานที่ยั่งยืน คือสามารถนำมาหมุนเวียนมาใช้ใหม่ได้ เช่น พลังงานจากชีวมวล เซลล์เชื้อเพลิง รวมไปถึงแก๊สเชื้อเพลิง เช่น เอทานอล เมทานอล ไบโเมทิลอีเทอร์ เป็นต้น การศึกษาค้นคว้าและพัฒนาด้านตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนหนึ่งที่มีความสำคัญในการพัฒนาเพื่อให้ได้มาซึ่งพลังงานทดแทนใหม่ ๆ โดยศึกษาด้านวิธีการสังเคราะห์ ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ เป็นต้น

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับกรรมวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ สัณฐานวิทยา เสถียรภาพ และความทนทาน วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลากหลายวิธี เช่น การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่ทำโดยการนำสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับสารละลายเบสที่ต้องการ ในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสม การทำให้เอ็บซุ่ม (Impregnation) เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุด เพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง โดยการเตรียมตัวรองรับก่อน แล้วจึงนำโลหะวงไวมาเติมลงไป โดยการเติมสารละลายเกลือของโลหะให้ชุ่ม การทำให้เป็นเจล (Sol-gel) เป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก ซึ่งวิธีการเตรียมคล้ายกับการตกตะกอนร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล วิธีดังกล่าวพบว่าสามารถสังเคราะห์สารที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ได้องค์ประกอบทางเคมีตามต้องการ ธาตุองค์ประกอบมีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามวิธีทางเคมีดังกล่าวยังมีความยุ่งยากในขั้นตอนการเตรียมและสารตั้งต้นที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง

การอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis) ถูกพัฒนาขึ้น เป็นเทคนิคที่สามารถผลิตวัสดุต่าง ได้หลากหลาย เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์หรือไม่เป็นโลหะออกไซด์ เซรามิก วัสดุเรืองแสง เป็นต้น วิธีการนี้ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการย่อยลดขนาด ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคที่ได้ไม่จับตัวกัน รูปร่างของอนุภาคส่วนใหญ่เป็น ทรงกลม และสามารถเตรียมอนุภาคที่ขนาดในระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยความถี่คลื่นอัลตราซาวด์ของเครื่องไปยังสารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นคลื่นเล็ก ๆ จะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่นจะเริ่มรวมตัวกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ ทำให้เกิดเป็นหยดที่ลักษณะคล้ายน้ำพุออกมา โดยในระหว่างนี้จะเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิคผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดช่วงอัดและขยาย ขณะที่เกิดช่วงขยาย

สารละลายจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็กเล็ก หลังจากนั้นจะขยายตัวจนมีขนาดใหญ่มากที่สุด เมื่อความดันไอของสารละลายลดลงจนถึงความดันปกติ ช่วงอัดที่ตามมาจะทำให้ฟองน้ำยุบตัวลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิดออกเป็นละอองเล็กเล็กจำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
2. ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิส
 - อุณหภูมิระหว่าง 500-700 องศาเซลเซียส
 - อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1, 1:2 และ 2:1
3. ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)
 - Scanning electron microscope (SEM)
 - X-ray diffractometer (XRD)
 - Brunauer, Emmett, and Teller Surface Area (BET)
 - Temperature-programmed reduction (TPR)
4. ทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - เครื่องปฏิกรณ์กึ่งกะขนาด 40 มิลลิลิตร
 - อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์
 - อัตราการป้อนแก๊สสารตั้งต้น (CO/H₂/Ar = 48/48/4 โดยโมล) 40 มิลลิลิตรต่ออนาที
5. วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการทดลอง
6. สรุปผลรวบรวมผลและเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 แก๊สสังเคราะห์ (Syngas) [1]

แก๊สสังเคราะห์เป็นแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบหลักคือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยสัดส่วนของแก๊สทั้งสองชนิดนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบเริ่มต้น แก๊สสังเคราะห์นั้นสามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ ซึ่งกระบวนการที่มีความเป็นไปได้ในการใช้งานในเชิงพาณิชย์คือ กระบวนการทางความร้อน (Thermo-Chemical Processes) เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงและกระบวนการแกซิฟิเคชัน องค์ประกอบและคุณภาพของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการต่าง ๆ นั้นขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาเผาไหม้ เป็นสำคัญ รวมไปถึงเครื่องปฏิกรณ์และภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการดำเนินการ ทั้งนี้การเลือกวัตถุดิบและภาวะต่างๆ ดังกล่าวนั้นขึ้นอยู่กับความต้องการในการจะนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้ต่อ

2.2 เมทานอล [2,3]

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีขนาดเล็กที่สุด มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ CH_3OH เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง มีจุดเดือดที่ 64.7 องศาเซลเซียส และมีจุดหลอมเหลวต่ำเพียง -97 องศาเซลเซียส เมทานอลมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีจึงนิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย และเป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ ซึ่งเมื่อเกิดการเผาไหม้จะทำได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเขม่าเกิดขึ้น จึงใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม ซึ่งในการใช้งานทางตรงนั้นไม่ค่อยเป็นที่นิยม เพราะไอระเหยของเมทานอลนั้นมีพิษต่อร่างกาย ก่อให้เกิดความระคายเคืองซึ่งหากเข้าตาอาจทำให้ตาบอดหรือเสียชีวิตได้ ถึงแม้จะไม่มีผลต่อสิ่งแวดล้อมมากนัก นอกจากนี้เมทานอลถูกนำมาใช้ในการผลิตสารเคมีอื่นๆ อีกมากมาย เช่น กรดแอสติติก เมทิลเทอร์เชียรี บิวทิลอีเทอร์ พอร์มาลดีไฮด์ และคลอโรมีเทน เป็นต้น อย่างไรก็ตามมีการนำเมทานอลมาใช้ทางอ้อม โดยการนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิง เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ ดีเซล และไบโอดีเซล เป็นต้น

การสังเคราะห์เมทานอลเป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยเป็นสิ่งสำคัญ โดยถือเป็นปฏิกิริยาแบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวกันในระบบหรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250-280 องศาเซลเซียส และความดัน 60-80 บรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการออกแบบระบบระบายความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนมาก จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ หากมีการระบายความร้อนได้ไม่ดีจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงและส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ ค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 15-25 เท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์และซิงก์ซึ่งอาจจะมีออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาในการเกิดเมทานอลแสดงดังสมการ 2.1-2.3 ดังนี้



ขั้นตอนแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ (สมการที่ 2.1) ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ 2.2) การสังเคราะห์เมทานอลแบบนี้มักเป็นการผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อย ภายใต้อุณหภูมิสูงและความดันสูง (660 เคลวิน และ 350 บาร์) โดยมีการใช้คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) หรือ คอปเปอร์/โครเมียมออกไซด์ (Cu/Cr₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ต่อมาได้เริ่มมีการสนใจในกระบวนการผลิตเมทานอลที่ความดันต่ำในช่วงที่ต่ำกว่า 40 บาร์ และอุณหภูมิที่ใช้นิยมให้อยู่ในช่วง 500 ถึง 550 เคลวิน เพราะในช่วงความดันดังกล่าวการใช้อุณหภูมิที่มากกว่า 570 เคลวิน จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เสื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจากคอปเปอร์ไอออน (Cu⁺) กลายเป็นโลหะคอปเปอร์ (Cu) แบบไม่สามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นคอปเปอร์ไอออน (Cu⁺) ได้ กระบวนการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำจะช่วยให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทานอลสูงขึ้น เพราะในกระบวนการผลิตที่ความดันสูงพบว่ามีผลิตภัณฑ์ปนเปื้อนอยู่มากกว่า ร้อยละ 3 โดยจะเป็นสารจำพวก อะซีโตน แอลดีไฮด์ อีเทอร์และแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ จึงจำเป็นต้องมีการทรีตเมนต์เพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ของเมทานอลในทางการค้าถึงร้อยละ 99.5 นอกจากนั้นแล้วในบางส่วนยังมีการผลิตเมทานอลในช่วงความดันปานกลาง คือ 100 ถึง 200 บาร์ เพื่อลดความเสี่ยงในเรื่องของอุปกรณ์การผลิตที่ไม่ต้องทนต่อภาวะการสังเคราะห์ที่ความดันสูง และช่วยในเรื่องของค่าร้อยละการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งการผลิตให้สูงขึ้นด้วย ตารางที่ 2.1 แสดงถึงสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และความดันรวมที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่เล็กน้อยในทางอุตสาหกรรม ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริมเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์และโครเมียมออกไซด์

ตารางที่ 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม [6]

Catalyst composition (weight % as oxides)			T/K	Platm.	Company
CuO : ZnO : Al ₂ O ₃					
53	27	6	523	50	ICI
60	22	8	523	50	ICI
66	17	17	548	70	DuPont
12	62	25	503	100*	BASF
CuO : ZnO : Cr ₂ O ₃					
40	40	20	523	40-80*	ICI
40	10	50	533	100	Topsoe, HFA
60	30	10	523	100	Metall-Gesellschaft

*Some methane present also.

กระบวนการอีกกระบวนการหนึ่งที่ได้รับความสะดวกคือ การผลิตเมทานอลจากแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งมีข้อดีคือ มีอัตราการเกิดเมทานอลที่สูงกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นการลดแก๊สเรือนกระจกควบคู่กันไปด้วย อย่างไรก็ตามจะมีน้ำเกิดขึ้นซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ และน้ำที่เกิดขึ้นนี้จะยับยั้งการเกิดเมทานอลตามกลไกของปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ดังสมการ 2.4



การพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลนั้นมีมากมายหลายกระบวนการ ซึ่งบางกระบวนการยังเป็นเพียงการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก และบางกระบวนการอยู่ในขั้นทดลองผลิตในเครื่องต้นแบบขนาดใหญ่ เช่น การผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry ซึ่งมีข้อได้เปรียบในเรื่องของการดึงความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา ในขณะที่เมทานอลที่เกิดขึ้นจะอยู่ในสถานะแก๊สจึงดึงออกจากเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย มีผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 96 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ถูกคาดการณ์ว่าจะมาแทนที่เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน นอกจากนี้ยังมีการคิดค้นการสังเคราะห์เมทานอลในระบบสองขั้นตอน โดยเป็นการสังเคราะห์เมทานอลจากการผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สมีเทนหรือการผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ที่นำมาซึ่งแก๊สสังเคราะห์เพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นเมทานอลต่อไป

2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ [2-5]

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี เป็นอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ CH₃OCH₃ มีจุดเดือดที่ -24.9 องศาเซลเซียส มีความดันไอ 0.6 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีสถานะเป็นแก๊ส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่กัดกร่อน สามารถอัด

เป็นของเหลวได้ง่ายที่ความดันปกติ คุณสมบัติของไโดเมทิลอีเทอร์มีความคล้ายคลึงกับแก๊สเชื้อเพลิงเหลว (Liquid Petroleum Gas, LPG) จึงทำให้ไโดเมทิลอีเทอร์เป็นที่นิยมในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ไโดเมทิลอีเทอร์ไม่มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์จึงทำให้เมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วไม่ปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ซึ่งเป็นแก๊สพิษสู่สิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ทำให้ไม่เกิดเขม่าขึ้นจากการเผาไหม้ รวมทั้งปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สออกไซด์ของแก๊สไนโตรเจน (NO_x) ที่ปล่อยออกมาก็อยู่ในปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ทั่วไป โดยสมบัติทางกายภาพและสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงอื่นๆ ดังตารางที่ 2.2 ที่แสดงคุณสมบัติของไโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงต่าง ๆ

ตารางที่ 2.2 สมบัติของไโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [2,7,8]

	มีเทน	เมทานอล	ดีเอ็มอี	เอทานอล	แก๊สโซลีน	น้ำมันดีเซล
โครงสร้างทางเคมี	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	C ₇ H ₁₆	C ₁₄ H ₃₀
ความหนาแน่น (g/cm ³)	0.00072	0.792	0.661	0.785	0.737	0.856
จุดเดือด (°C)	-162	64.7	-24.9	78	38 - 204	125 - 400
ค่าพลังงานความร้อน (kJ/g)	47.79	19.99	28.26	26.87	43.47	46.94
ปริมาณซัลเฟอร์ (ppm)	7 - 25	0	0	0	200	250

2.3.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาไโดเมทิลอีเทอร์ [5]

เทคโนโลยีการผลิต วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการผลิตไโดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.3.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

จากที่ทราบว่ามีเมทานอลนั้นสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงได้ในหลายๆ ระบบแต่ก็พบว่า มีข้อเสียอย่างหนึ่งก็คือ ความสามารถในการจุดติดในระบบเครื่องยนต์นั้นไม่ดีพอสำหรับการจุดติดด้วยการอัด แต่ก็ได้มีการพัฒนาในส่วนนี้ด้วยการใส่สารตัวเติมลงไปเพื่อช่วยให้การจุดติดนั้นเกิดได้ดีขึ้น แต่ก็ยังมีปัญหาตามมาคือการเกิดโค้กตรงบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายขึ้นได้ ดังนั้นจึงได้เป็นที่น่าสนใจเมื่อมีการนำเมทานอลมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นอย่างเช่น ไโดเมทิลอีเทอร์ เป็นต้น การผลิตไโดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลสามารถทำได้โดยการผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันหรือการดึงน้ำออกอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดในการช่วยเกิดปฏิกิริยา เช่น แกมมาอะลูมินาหรือซีโอไลต์ ชนิดต่างๆ เป็นต้น โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 2.5



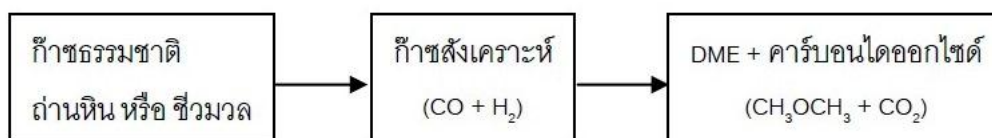
จากสมการจะเห็นว่าเมทานอลสองโมเลกุลเมื่อเกิดการดั่งน้ำออก 1 โมลแล้วจะได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ 1 โมล โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) มีค่าเท่ากับ -23.4 กิโลจูล/โมลเมทานอล



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis) หรือ กระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration) [5]

2.3.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ด้วยวิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่และเป็นที่ยอมรับกันในปัจจุบัน มีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) ดังรูปที่ 2.2 ผ่านกระบวนการความร้อนทางเคมี ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์ ซิงก์และอะลูมิเนียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บรรยากาศ มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 40 และค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่ร้อยละ 90 กลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในสมการ 2.6-2.8



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) [5]

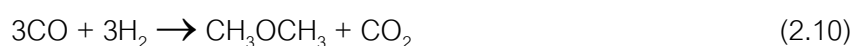
ในระหว่างที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและดั่งน้ำออกเพื่อเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้น จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอยู่ด้วยนั่นคือปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆจะมีค่า

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

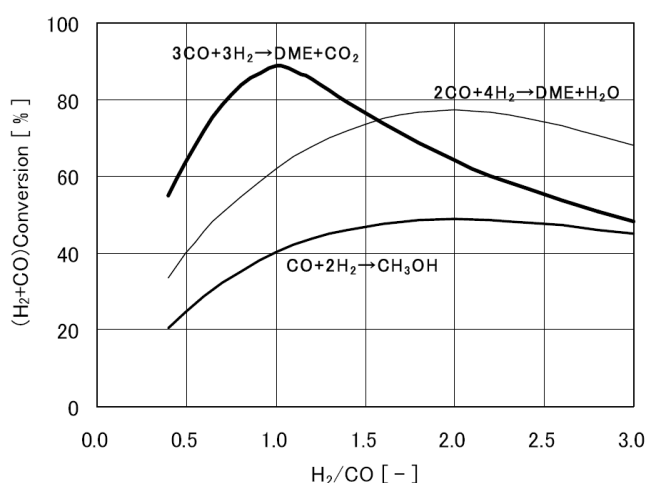
นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำแต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.9



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.10



สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.9 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.10 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย



รูปที่ 2.3 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [9]

2.3.1.3 แหล่งผลิตและราคาโดเมทิลอีเทอร์

ในปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้ผลิตโดเมทิลอีเทอร์รายใหญ่ ได้แก่ จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล นอกจากนี้ยังมีอีกหลายประเทศที่กำลังอยู่ในระหว่างการสร้างโรงงานในการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ เช่น อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดีย และอิหร่าน ซึ่งการกำหนดราคาของโดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากเมทานอลนั้นจะขึ้นกับราคาของเมทานอลและแก๊สปิโตรเลียมเหลว (แก๊ส LPG) โดยทั่วไปแล้ว เนื่องจากค่าความร้อนของโดเมทิลอีเทอร์จะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 62 ของค่าความร้อนของแก๊ส LPG ดังนั้นราคาขายโดเมทิลอีเทอร์จึงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 75-90 ของราคาแก๊ส LPG

2.3.2 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [5]

การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.3.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน

เป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า โดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊ส LPG ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊ส LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของโดเมทิลอีเทอร์ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือ เก็บรักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

2.3.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

1) เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากโดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำโดเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของโดเมทิลอีเทอร์สูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

2) เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊ส LPG ผสมกับโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของโดเมทิลอีเทอร์คือประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่โดเมทิลอีเทอร์มีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมโดเมทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนที่สูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้

3) เครื่องยนต์ที่ใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ ฮีซูซุ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และ วอลโว่ ในประเทศสวีเดน

2.3.3 ประโยชน์ของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [5]

- เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือก และสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ
- ไดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากชีวมวลซึ่งสามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊ส LPG
- ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยลดพิษที่ปล่อยออกสู่อากาศได้

2.3.4 มาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์ [5]

จากการสำรวจพบว่า มีหน่วยงานที่ประกาศกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้งาน เป็นเชื้อเพลิง 2 แห่ง ได้แก่ International Energy Agency (IEA) และ Japan Industrial Standard (JIS) โดยรายละเอียดของแต่ละมาตรฐานได้แสดงไว้ในตารางข้างล่างนี้ ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติสำคัญที่มีการกำหนดมาตรฐานไว้คือ ความบริสุทธิ์ของไดเมทิลอีเทอร์ ปริมาณเมทานอล และปริมาณน้ำ นอกจากนี้ ยังมีการจำกัดปริมาณของสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ที่มาจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ หรือการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในขั้นตอนการผลิต ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์ อีเทอร์ชนิดอื่นๆ กรดฟอร์มิก และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง [5]

คุณสมบัติ	อัตราสูง	IEA ¹⁾	JIS ²⁾
ปริมาณไดเมทิลอีเทอร์ (DME purity), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่ต่ำกว่า	99.60	99.00
ปริมาณเมทานอล (Methanol content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	1.00
ปริมาณน้ำ (Water content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.01	1.00
ปริมาณเมทิลเอทิลเอทานอล (Methyl ethyl ethanol content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.20	-
ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หนักกว่าเมทานอล (Higher fatty alcohol), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณอีเทอร์ที่หนักกว่าไดเมทิลอีเทอร์ (Higher fatty ether), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณคีโตน (Ketone Content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณสารเติมแต่ง (Lubricant, viscosity), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.20	-
ปริมาณกรดฟอร์มิก (Formic acid content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	-	0.01

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง [5] (ต่อ)

คุณสมบัติ	อัตราสูง	IEA ¹⁾	JIS ²⁾
ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbondioxide content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	-	0.10
ปริมาณกำมะถัน (Sulphur content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	-	ตรวจไม่พบ
ปริมาณสิ่งตกค้าง (Remaining residuals), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (mg/kg)	ไม่สูงกว่า	-	- ³⁾
ความดันไอ (Vapor pressure) ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส, เมกะปาสคาล (MPa)	ไม่สูงกว่า	-	1.05

1) International Energy Agency

2) Japan Industrial Standard

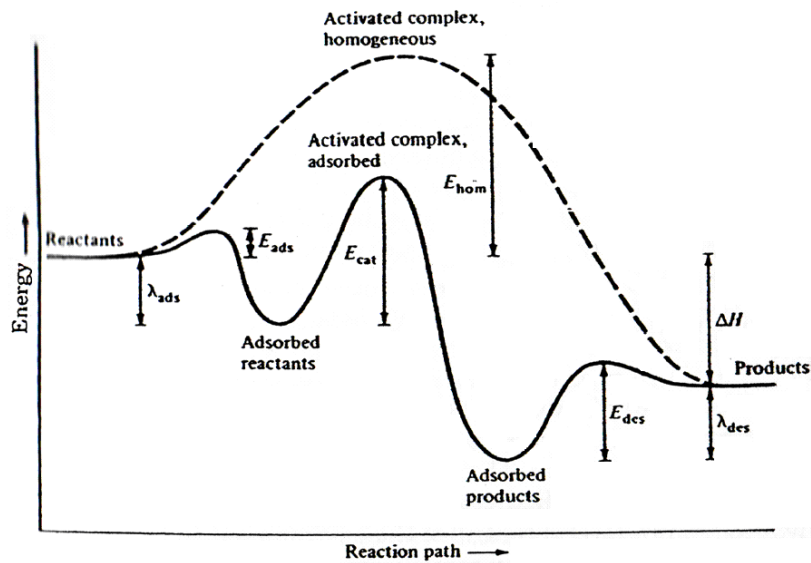
3) ให้เป็นไปตามข้อตกลงระหว่างผู้ซื้อและผู้ขาย

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 นิยามและความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา [6,10]

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้งานอย่างถาวร แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอาจจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีผลต่อกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วยให้การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วขึ้นแต่ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมดุลในระบบดังรูปที่ 2.4 ที่แสดงการเปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปเราจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Homogeneous reaction (E_{hom}) นั้นมีค่ารวมเป็นขั้นตอนเดียว แต่ในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารวมในระบบจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือพลังงานกระตุ้นในการดูดซับสารตั้งต้น พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพลังงานกระตุ้นในการคายซับผลิตภัณฑ์

ขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ส่วนในขั้นตอนของการคายซับผลิตภัณฑ์นั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และโดยส่วนใหญ่แล้วพลังงานที่ใช้ในขั้นตอนการคายซับผลิตภัณฑ์นั้นจะมีค่ามากกว่าในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นทำให้ค่าพลังงานที่รวมกันในทุกขั้นตอนแล้วค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดมีค่าเป็นลบซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนนั่นเอง



รูปที่ 2.4 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี [10]

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลวเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ส่วนอีกประเภทหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยากัน เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในทางอุตสาหกรรมคือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ซึ่งโดยทั่วไปจะมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion)
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion)
3. การดูดซับ (Adsorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction)
5. การคาย (Desorption)
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยขั้นตอนที่ 3 – 5 นั้นเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นั้นจึงควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเพื่อความรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น

2.4.1.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency)

จากการเปลี่ยนสารตั้งต้น A ไปเป็น B โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา C ด้วยอัตราเร็ว

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยตรงจากค่าความถี่ผันเวียน (Turnover frequency) ซึ่งแสดงโดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งหมายถึงจำนวนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา นั่นคืออัตราการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความถี่ผันเวียน แทนด้วย N ซึ่งหาได้จากอัตราเร็วของปฏิกิริยา (V) หารด้วยความเข้มข้นของสาร A (C_A) ซึ่งสามารถแทนด้วยพื้นที่กัมมันต์ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

2.4.1.2 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle)

สิ่งที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาคือการที่สารตั้งต้นถูกใช้ไปทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ได้ใหม่ วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แต่เมื่อวัฏจักรของปฏิกิริยาครบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคลับคืนมา โดยทั่วไปสามารถหากฎอัตราของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น

2.4.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุล เป็นการวัดเชิงปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มากเพียงใดในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ ในทางอุตสาหกรรมมักจะใช้เทอม Space-time yield (STY) หมายถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นกับตัวแปรต่าง ๆ หลายอย่าง เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เป็นต้น การจะเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ในหลายรูปแบบ โดย 4 แนวทางที่เป็นไปได้ ดังนี้

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกันได้ที่ภาวะมาตรฐาน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเดี่ยวๆ อาจบอกรายละเอียดหรือค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวม
- หลีกเลี่ยงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของความเข้มข้นหรืออุณหภูมิ หากจะเปรียบเทียบในเชิงอุณหภูมิจะต้องยึดความเข้มข้นและความดันให้คงที่
- ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นควรบอกในเชิงของความเร็วสเปซ (Space velocity) โดยค่าอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นคงที่ เป็นต้น

นอกจากอัตราในการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงไว้ในรูปของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญไม่แพ้กันซึ่งแสดงไว้ในค่าของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

การหาเปอร์เซ็นต์กัมมันตภาพแบบที่ง่ายที่สุดทำได้โดยการหาปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไป โดยหาผลต่างของปริมาณสารตั้งต้นที่เข้าและออกจากระบบ (Input reactant – Output reactant) เทียบกับปริมาณสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไป ดังสมการที่ 2.11

$$\% \text{ Activity} = \frac{(\text{Input reactant} - \text{Output reactant}) \times 100}{\text{Input reactant}} \quad (2.11)$$

2.4.1.4 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst selectivity)

การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาคือความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการโดยเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reactions) น้อยที่สุด โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สัดส่วนของการเลือกทำปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับ ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของสารแต่ละตัว และการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา การเลือกเกิดนั้นพิจารณาได้จากความสามารถในการดูดซับทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือ ผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ หรือความสามารถในการคายซับที่เหมาะสมไม่มากหรือน้อยเกินไป หากเกิดการดูดซับน้อยก็จะเกิดปฏิกิริยาได้น้อยและหากคายซับน้อยเมื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แล้วไม่คาย ก็ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่สามารถหลุดออกได้หรือหากคายมากเกินไปก็อาจไม่ทันได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น การสังเคราะห์โดยกระบวนการฟิชเชอร์โทรป หากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความสามารถในการคายซับที่มากเกินไปก็อาจทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินสายโซ่สั้นๆ เท่านั้นได้ ดังนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจึงสามารถคิดจากผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นแล้วการจะควบคุมให้ได้ค่าการเลือกเกิดสูงหรือเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงนั้นทำได้โดยการเพิ่มอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ในขณะที่ลดอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ทั้งนี้ ไม่ได้ขึ้นแต่เพียงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังขึ้นกับองค์ประกอบสารตั้งต้น ภาวะในการเกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ด้วย ตัวอย่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ที่เกิดแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด [6]

Process	Reaction	Desired Product	Active Catalyst Ingredient
Methanation	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Methane	Nickel
Alcohol synthesis	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	Methanol	Zinc oxide, copper
Fischer-Tropsch	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$	Olefinic gasoline	Iron
Gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Hydrogen	Iron oxide; chrome oxides
Mobil M	$n\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$	Gasoline	Zeolite ZSM-5
Methane reforming*	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	Hydrogen, carbon monoxide	Nickel

* Reverse of methanation.

การรายงานสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยานั้นต้องบอกเงื่อนไขที่เกี่ยวข้องด้วย สมการที่ 2.12 แสดงการหาสัดส่วนการเลือกเกิดทำปฏิกิริยา จากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction) หารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด (All reactions)

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{(\text{Desired reaction}) \times 100}{\text{All reactions}} \quad (2.12)$$

2.4.1.5 อายุการใช้งาน (Lifetime)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถเร่งวัฏจักรของปฏิกิริยาได้หลายรอบ โดยไม่มีการเสื่อมสภาพ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงเสถียรภาพของมันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป

2.4.1.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะยังคงสภาพเดิม โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาได้ต่อไปเรื่อย ๆ แต่ในความเป็นจริงแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้คงสภาพเดิมตลอด โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสภาพของมัน ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัตินับว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน ตารางที่ 2.5 สรุปถึงสาเหตุต่าง ๆ ของการเสื่อมสภาพโดยย่อ

ตารางที่ 2.5 สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

รูปแบบ	สาเหตุ	ผลที่เกิด
ผลเชิงกล (Mechanical)	Particle failure Fouling	Bed channeling, plugging Loss of surface
ผลเชิงความร้อน (Thermal)	Component volatilization Phase changes Compound formation Sintering	Loss of component Loss of surface Loss of component and surface Loss of surface
ผลเชิงเคมี (Chemical)	Poison adsorption Coking	Loss of active sites Loss of surface, plugging

ความเป็นพิษ (poisoning)

ความเป็นพิษนี้เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารปนเปื้อนหรือสารเป็นพิษ (Poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorption) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งสารเป็นพิษนั้นอาจมีการปนเปื้อนในการตั้งต้น ซึ่งส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นของปฏิกิริยา ความเป็นพิษมีการพัฒนาจากการเสื่อมสภาพแบบผันกลับได้ไปเป็นผันกลับไม่ได้ โดยในช่วงแรกสารเป็นพิษจะดูดซับบนพื้นผิวกัมมันต์แบบไม่แข็งแรงซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคืนสภาพได้ เช่นองค์ประกอบที่มีออกซิเจน (เช่น H_2O และ CO_x) ทำให้เกิดความเป็นพิษในตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แอมโมเนีย เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเป็นเช่นนี้ในระยะเวลาหนึ่งจะทำให้ยากต่อการดึงออกซิเจนออก จนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ การป้องกันที่ดีที่สุดคือการลดปริมาณสารเป็นพิษในสารตั้งต้นให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้

ซินเทอริง (sintering)

ซินเทอริงเป็นการลดลงของพื้นผิวกัมมันต์โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อนและทางกายภาพ ซินเทอริงสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับซึ่งเป็นการเคลื่อนมารวมกัน (Migration) ของผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะไปเป็นผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือการกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สภาวะการดำเนินการ สารปนเปื้อน เป็นต้น ในทางการค้าจึงมักมีการเติมตัว

รองรับบางชนิดลงไปเพื่อช่วยให้เกิดการ กระจายตัวของตัวว่องไวซึ่งจะทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันได้ ยากขึ้น

ฟาล์วลึง (*fouling*)

ฟาล์วลึงหมายถึงการกีดขวางกันทางกายภาพหรือการอุดตันในรูพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัส ต่างๆ จากฝุ่นละอองหรือการฝังตัวของคาร์บอน รวมถึงการเกิดคาร์บอนจากปฏิกิริยา (หรือโค้ก) ที่แม้ไม่ได้เกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีแต่ก็ก่อให้เกิดการอุดตันหรือกีดขวางต่อส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการเผาโค้กดังกล่าวเพื่อให้เกิดการสลายตัวแต่ยังคงต้องให้ความระวัง ในเรื่องของการเกิดซินเทอร์ริง ด้วย

การสูญเสียตัวว่องไว (*loss of active species*)

การเปลี่ยนแปลงเฟสหรือเปลี่ยนรูปของส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความว่องไวในการ ทำปฏิกิริยาหรือค่าการเลือกเกิดลดลง อันเนื่องการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation ของ โลหะออกไซด์ เช่น เหล็ก (Fe) เมื่อเกิดปฏิกิริยา partial oxidation จะกลายเป็นเหล็กออกไซด์หรือ สนิมไปเลย หรือการเปลี่ยน รูปจากรูปที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดไปเป็นรูปที่ไม่มีควมว่องไวหรืออยู่ในรูปที่เสถียรแล้ว หรืออ้อยลงนั่นเอง ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา amorphous อาจเกิดเป็นผลึกขึ้นมาหรือเกิดการเปลี่ยนรูป จากโครงผลึกที่ว่องไวกลายเป็นผลึกที่มีความว่องไว ลดลง การเปลี่ยนรูปของตัวรองรับออกไซด์ เช่น การ เปลี่ยนจากนิเกิล/อะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ว่องไว เป็นนิเกิล/อะลูมินิตซึ่งเป็นรูปที่ความว่องไวและการเลือกเกิด ลดลง

2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้สมบัติทาง กายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ได้แก่ ความมีเสถียรภาพ พื้นที่ผิว และความทนทาน การเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ (ดังตารางที่ 2.6)

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มออกไซด์ (Active oxide component)
2. การพอกพูนองค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Deposition-produced activity component)
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพิเศษ (Special types)

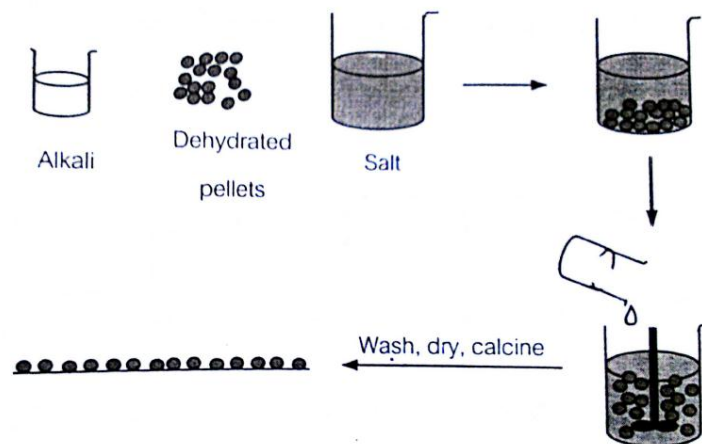
ตารางที่ 2.6 ตารางแสดงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

ประเภท	ประเภทย่อย	ตัวอย่าง
1. Active oxide component	1. Single oxides	Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3
	2. Dual oxides	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, zeolites $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
2. Deposition-produced activity component	3. Dispersed oxides	0.3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
3. High loading active component	4. Dispersed metals low loading	40% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
	5. Dispersed metals moderate loading	70% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
	6. Dispersed metals high loading	Raney Ni
	7. Porous metals	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$
	8. Fused oxides	ZnO , ZnCr_2O_4
	9. Mixed oxides	$\text{NiO-CaAl}_2\text{O}_4$
4. Special type	10. Cemented oxides	Pt , Ag
	11. Metal gauze	

2.4.2.1 การตกตะกอน (Precipitation)

การตกตะกอน คือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของสารละลาย เช่น ไนเตรต ซัลเฟต คลอไรด์ หรือออกซาลेट กับอนุภาคของตัวรองรับในตัวกลางที่เป็นเบส ได้แก่ NaOH , KOH , NaHCO_3 หรือ NH_4CO_3 ทำให้เกิดเกลือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายน้ำ จากนั้นจึงนำไปให้ความร้อนจนเปลี่ยนเป็นออกไซด์ การตกตะกอนเหมาะสมกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีปริมาณโลหะที่เป็นส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาประมาณร้อยละ 10-20

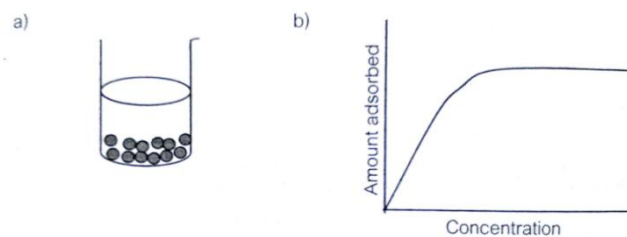
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการตกตะกอนทำโดยการผสมผงของตัวรองรับกับสารละลายเกลือตามสัดส่วนที่ต้องการ จากนั้นเติมสารละลายเบสเพื่อให้เกิดการตกตะกอน นำตะกอนที่ได้มาผ่านกระบวนการกรองแยกและล้างสารต่างๆ ออก ได้แก่ สารละลายเบสที่เป็นไอออนของสารตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการตกตะกอนนี้ต้องระวังการเกิดนิวเคลียสและการเพิ่มขนาดตะกอน ซึ่งจะก่อให้เกิดโซล (Sol) ขนาดใหญ่ทำให้แพร่เข้าสู่รูพรุนได้ยาก



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน [10]

2.4.2.2 การดูดซับ (Absorbed)

การดูดซับ คือการนำตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นเหมาะสมแก่การดูดซับและให้ไอโซเทิร์มของการดูดซับตามรูปที่ 2.6 วิธีการดูดซับนี้เหมาะกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่ำ โดยที่อนุภาคของตัวรองรับจะถูกนำมากำจัดน้ำออกและจุ่มแช่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม การดูดซับสารละลายเป็นได้ทั้งการดูดซับไอออนบวกหรือไอออนลบขึ้นอยู่กับสมบัติของตัวรองรับ



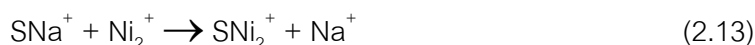
รูปที่ 2.6 a) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับ

b) ไอโซเทิร์มของการดูดซับของไอออนตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

2.4.2.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchanged)

การแลกเปลี่ยนไอออน คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนมีลักษณะคล้ายกับการเตรียมด้วยวิธีการดูดซับ แต่มีข้อแตกต่างกันคือการแลกเปลี่ยนไอออนไม่ได้เกิดขึ้นเฉพาะโปรตอน

ไอออนที่มีประจุต่ำ เช่น Na^+ จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับประจุที่สูงกว่า เช่น Ni_2^+ และเกิดสมดุลดังสมการ 2.13



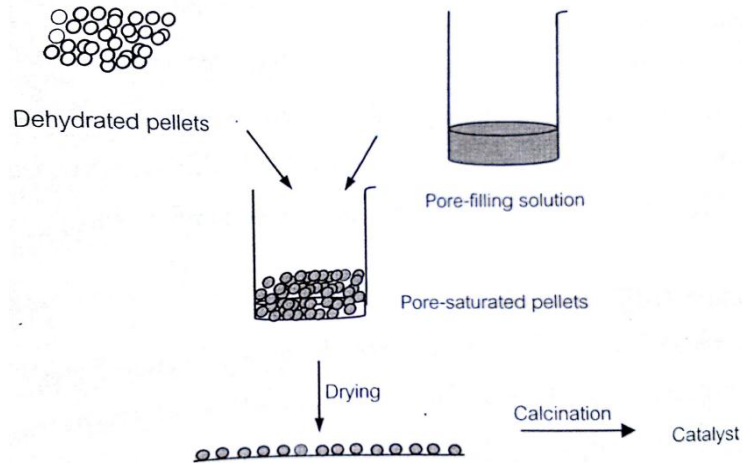
สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อไอออนที่เข้ามาแทนที่สามารถจับกับตัวรองรับได้ดีกว่าไอออนเดิม ข้อดีของการเตรียมด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นทำให้การกระจายตัวของไอออนโลหะเกิดได้ดี แต่มีข้อจำกัดคือระยะเวลาที่นานและเมื่อเกิดการอิ่มตัวของไอออนแล้วไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก ตัวรองรับที่นิยมใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนคือ ซีโอไลต์ เนื่องจากมีไอออนบวกที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี ตัวอย่างเช่น ตัวรองรับที่มีโครงสร้าง Z และมีไอออน A^+ จะถูกและเปลี่ยนโดยไอออน B^+ และเกิดเป็นตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยาบนโครงสร้าง Z แสดงได้ดังสมการที่ 2.14



$$\text{โดยมีค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออน คือ } K_a = \frac{C_{ZB} + C_{A^+}}{C_{ZA} + C_{B^+}}$$

2.4.2.4 การทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation)

การทำให้เอิบชุ่ม คือวิธีการที่ตัวรองรับถูกทำให้เอิบชุ่มด้วยสารละลายของเกลือโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอต่อปริมาณโลหะที่ต้องการ เป็นวิธีการเตรียมที่กระทำได้ง่าย โดยที่มีปริมาณสารละลายที่ใช้เติมในรูพรุนของตัวรองรับเรียกว่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีทำให้เอิบชุ่มแสดงในรูปที่ 2.7 เริ่มจากการให้ความร้อนกับตัวรองรับเพื่อขจัดความชื้นออก จะทำให้การแพร่ของสารละลายเข้าสู่รูพรุนของตัวรองรับเกิดขึ้นได้ดี โดยหยุดสารละลายลงบนผิวหน้าของตัวรองรับให้เปียกชุ่มพอดี ซึ่งคำนวณปริมาณสารละลายที่ต้องเติมจากปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับ จากนั้นผ่านกระบวนการทำให้แห้งเพื่อทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือโลหะบนผิวหน้าของตัวรองรับ ถ้าทำให้แห้งเร็วจนเกินไปจะทำให้สารละลายถูกดูดซับและเกิดเป็นผลึกอยู่เฉพาะช่วงตอนบนของรูพรุน ถ้าทำให้แห้งช้าจนเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนที่ลงไปตอนล่างและเกิดเป็นผลึกในช่วงตอนล่างของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่เหมาะสมส่งผลให้ผลึกที่ได้มีขนาดที่เท่ากัน



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม [10]

ภายหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นตอนสุดท้ายคือการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของออกไซด์ให้อยู่ในสภาพที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการอยู่ในรูปของออกไซด์ก็อาจไม่ต้องผ่านกระบวนการกระตุ้น คุณสมบัติที่ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวด้วยการทำปฏิกิริยารีดักชันนั้น มีความสำคัญต่อการเกิดผลึกของโลหะในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราเร็วของการรีดิวซ์เป็นตัวกำหนดขนาดของผลึกที่เกิดขึ้นและช่วงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค กระบวนการเกิดผลึกต้องผ่านขั้นตอนการเกิดนิวคลีเอชัน ถ้าอัตราการเกิดรีดิวซ์เร็วและการเกิดนิวคลีเอชันช้าจะส่งผลให้ขนาดของผลึกที่เตรียมได้มีช่วงการกระจายตัวของขนาดแคบและผลึกมีขนาดเล็ก

2.4.2.5 อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis)

อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส เป็นเทคนิคที่สามารถผลิตวัสดุต่าง ๆ ได้หลากหลาย เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์หรือไม่เป็นโลหะออกไซด์ เซรามิก วัสดุเรืองแสง เป็นต้น วิธีการนี้ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการย่อยลดขนาด ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคที่ได้ไม่จับตัวกัน รูปร่างของอนุภาคส่วนใหญ่เป็นทรงกลม และสามารถเตรียมอนุภาคที่ขนาดในระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยความถี่คลื่นอัลตราซาวด์ของเครื่องอัลตราโซนิกไปยังสารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นคลื่นเล็ก ๆ จะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่นจะเริ่มรวมกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงตึงผิวบริเวณนั้นได้ ทำให้เกิดเป็นหยดที่ลักษณะคล้ายน้ำพุออกมาโดยในระหว่างนี้จะเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดช่วงอัดและขยาย ขณะที่เกิดช่วงขยาย สารละลายจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็ก ๆ หลังจากนั้นจะขยายตัวจนมีขนาดใหญ่มากที่สุด เมื่อความดันไอของสารละลายลดลงจนถึงความดันปกติ ช่วงอัดที่ตามมาจะทำให้ฟองน้ำยุบตัวลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิดออกเป็นละอองเล็ก ๆ จำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

คลื่นเสียงอัลตราโซนิกเป็นคลื่นเสียงความถี่สูงมากกว่า 20 กิโลเฮิร์ตซ์ จนถึง 106 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่หูของคนปกติไม่สามารถได้ยิน เพราะหูของคนปกติได้ยินเสียงในช่วงความถี่ 16 –16,000 เฮิร์ตซ์ ความถี่ที่สูงนี้ก่อให้เกิดทั้งผลทางเคมี (Chemical effect) ผลทางชีววิทยา (Biological effect) และผลทางฟิสิกส์ (Physical effect) ในรูปแบบต่าง ๆ กล่าวคือ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกที่มีความแรงมากจะทำให้เกิดฟองอากาศ เกิดความดันสูง และเกิดความร้อนเฉพาะที่ ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีววิทยา เช่น การเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอชของเลือด ตัวอ่อนในครรภ์เกิดความผิดปกติ เกิดการทำลายเอนไซม์ ฆ่าเชื้อแบคทีเรีย การเลือกทำลายเฉพาะเซลล์มะเร็ง ทำให้เส้นประสาทเกิดความร้อนได้มากกว่าเนื้อเยื่ออื่นๆ และมีผลต่อการทำงานของหัวใจ เป็นต้น สำหรับผลทางเคมีพบว่าทำให้เกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) การสลายตัว(Decomposition) การเปล่งแสง (Luminescence) การเกิดผลึก (Crystallization) ฯลฯ. ส่วนผลทางฟิสิกส์มักเป็นผลรวมทางตรงหรือทางอ้อมที่เกิดจากผลทางเคมีและผลทางชีววิทยา ดังกล่าวข้างต้น ได้แก่การเกิดฟองอากาศ เกิดความร้อน เกิดความดัน และเกิดหมอก (Fog) เป็นต้น คลื่นเสียงอัลตราโซนิกเป็นคลื่นเสียงที่ค่อนข้างปลอดภัย ไม่ก่อมลภาวะ มีราคาถูกลง และมีคุณสมบัติที่หลากหลายขึ้นอยู่กับความถี่ (ตารางที่ 2.7) ทำให้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกนำมาประยุกต์ใช้งานมากมาย ทั้งในด้านการแพทย์ ด้านการสื่อสาร ด้านอุตสาหกรรม รวมทั้งใช้ในชีวิตประจำวัน

ตารางที่ 2.7 ผลของความถี่ต่างๆ ของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก [11]

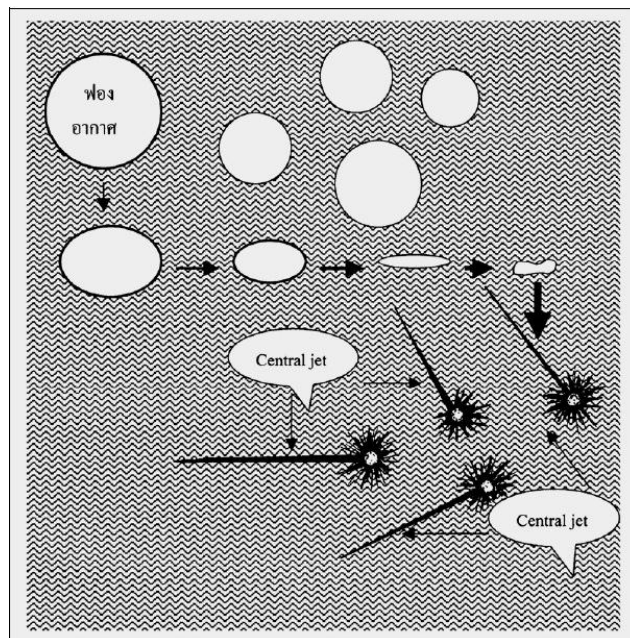
ความถี่ (กิโลเฮิร์ตซ์)	ผล	ความถี่ (กิโลเฮิร์ตซ์)	ผล
3	Cavitation	330	มีผลต่อไวรัสมาก
4,8	Depolymerization	350	Depolymerization
5,7	ผลต่อไวรัสเล็กน้อย	365	Cavitation
8	Dispersion	380	การเกิดตะกอน
15	Cavitation	395	Emulsion
20-100	Depolymerization	400	Depolymerization
25	Cavitation	500	การเปล่งแสง
100-500	ผลทางเคมี	530	Degassing
175	Cavitation	575	Cavitation
194	Degassing	722	Depolymerization
200-500	Emulsion	800	Cavitation
200-840	ผสมสารละลาย	1160	Emulsion (น้อย)
		4,250-15,000	ไม่เกิด cavitation

หลักการการทำงานของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกนั้นเป็นการทำให้เกิดและสลายฟองอากาศขนาดเล็กจำนวนมากอย่างรวดเร็วเรียกระบวนการนี้ว่า Cavitation ฟองอากาศที่เกิดขึ้นมีขนาดแตกต่างกัน มีทั้งชนิดที่เกิดขึ้นแล้วแตกทันที (Temporary bubble) และชนิดที่เป็นฟองอยู่ระยะเวลาหนึ่งแล้วจึงแตก (Stable bubble) การแตกของฟองอากาศจะเกิดแรงดันต่อผิวภาชนะที่สัมผัสทำให้สิ่งสกปรกหลุดออกจากผิวภาชนะ ปรากฏการณ์ดังกล่าวแบ่งออกได้เป็น 3 ระยะคือ

1. ระยะเริ่มต้น (Initial phase) หรือ Bubble phase เป็นระยะสร้างฟองอากาศขนาดใหญ่และขนาดเล็ก ซึ่งเกิดจากคลื่นเสียงอัลตราโซนิกทำให้เกิดความดัน 2 ทิศทาง (Dielectric pressure) ที่ตรงกันข้าม ทำให้เกิดฟองสุญญากาศ (Vacuum bubble) เนื่องจากมีนิวเคลียสซึ่งอาจเป็นไอน้ำที่เกิดจากโครงสร้างโมเลกุลของน้ำถูกทำลาย หรือเป็นแก๊สที่เกิดขึ้นเนื่องจากความร้อน หรือเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ($5 \times 10^{-5} - 10^3$ เซนติเมตร) อยู่ในตัวกลาง

2. ระยะทำลายฟองขนาดใหญ่ (Catastrophic phase) โดยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก ทำให้เกิดฟองอากาศขนาดเล็กไม่กี่ไมครอนจนถึงหลายร้อยไมครอน จำนวนนับล้านฟอง

3. ระยะสุดท้าย (Final phase) เป็นระยะสร้างความดันสูง เกิดขึ้นเนื่องจากฟองอากาศยุบตัวแตกออก (Collapse) แล้วเกิดแรงดันของของเหลว (Hydrostatic pressure) พุ่งออกมาเป็นลำจากฟองอากาศแต่ละฟองที่เรียกว่าเซนทรัลเจท (Central jet) ซึ่งมีความดันสูงถึง 1,800 บรรยากาศ (รูปที่ 2.8)



รูปที่ 2.8 การเกิดแรงดันของของเหลวเนื่องจากการแตกของฟองอากาศขนาดเล็ก [11]

ดังนั้นถ้าใช้ความถี่ 40 กิโลเฮิร์ตซ์จะมีแรงดันกระทำต่อสารในความเร็วถึง 40,000 ครั้ง/วินาที และถ้าวัดอุณหภูมิภายในฟองอากาศแต่ละฟองพบว่าอุณหภูมิสูงถึง 2,000-5,000 เคลวินแต่อย่างไรก็ตามจำนวนฟองอากาศ และแรงระเบิดของฟองอากาศซึ่งนอกจากจะขึ้นอยู่กับความถี่และความแรงของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแล้ว ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของตัวกลาง กล่าวคือถ้าอุณหภูมิสูงกว่าจำนวนฟองอากาศจะเกิดมากแต่แรงดันของของเหลวจะน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับความดันและปริมาณแก๊สในตัวกลาง ซึ่งถ้ามีมากจะทำให้เกิดฟองอากาศได้น้อยลง

2.4.3 การทรีตเมนต์ (Treatment)

2.4.3.1 การเผาหรือการแคลไซน์ (Calcination)

การเผาหรือการแคลไซน์โดยใช้อากาศเป็นการขจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการให้สลายตัวออกไป รวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคือ อยู่ในรูปของออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuCO_3 เป็น CuO) หรือซิงก์คาร์บอเนตเป็นซิงก์ออกไซด์ (ZnCO_3 เป็น ZnO) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย คือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นกับความสามารถในการสลายตัวของพีริเคอร์เซอร์แต่ละชนิด

2.4.3.2 การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นอีกขั้นตอนที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาหรืออีกนัยหนึ่งคือ ทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก Cu^{2+} เป็น Cu^+ และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Cu^0 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Cu^+ และ Cu^0 ปนกัน โดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการทรีตเมนต์ตามลำดับแล้ว จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้งาน

2.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [6,10]

ในการสังเคราะห์เมทานอลนั้นสิ่งที่มีความสำคัญมากสิ่งหนึ่งก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

2.4.4.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

ส่วนของโลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นเพื่อนำมาทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวสำคัญในการเกิดการเร่งของปฏิกิริยา โดยความว่องไวในการดูดซับของโลหะว่องไวนั้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะนั้นๆ ซึ่งถ้าหากพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้นเท่าไรก็จะก่อให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นเท่านั้น นอกจากนั้นแล้วสิ่งที่ต้องคำนึงถึงสำหรับโลหะว่องไวคือ ความเลือก

เกิดกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ความคงตัวเมื่อต้องใช้ตามภาวะต่างๆ รวมถึงราคาด้วย โดยโลหะวงวงไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu) และสำหรับการเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องให้โลหะดังกล่าวอยู่ในรูปที่พร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยาซึ่งรูปที่นิยมใช้เพื่อการสังเคราะห์ คือ Cu^0 และ Cu^+

2.4.4.2 ตัวรองรับ (Supporter)

การมีตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะวงวงไวบนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น ยิ่งพื้นที่ผิวของตัวรองรับมากขึ้นการกระจายตัวของโลหะวงวงไวนั้นก็จะมีโอกาสเพิ่มสูงขึ้นด้วย และยังการกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้นเท่าไรก็จะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะวงวงไวด้วย โดยแนวทางการเลือกตัวรองรับที่ดีเช่น พื้นที่ผิว (โดยปกตินิยมให้ มีพื้นที่ผิวมากแต่ไม่ใช่ในทุกกรณี) สมบัติเชิงกล (ต้องมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ทนต่อการกระแทก) สมบัติทางกายภาพ (พื้นที่ผิวสัมผัสสูง รูพรุนและขนาดอนุภาคที่นิยมให้มีขนาดเล็กแต่ไม่ควรน้อยกว่า 2 นาโนเมตรเพราะจะเกิดการอุดตันได้ง่าย) ราคาถูก และที่สำคัญต้องไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการด้วย เป็นต้น ตัวรองรับที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลนั้นมีอยู่หลายชนิด เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ซิลิกา (SiO_2) แมกนีเซียม (MgO) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

2.4.4.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

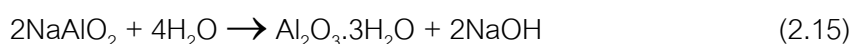
ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่ช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น เช่น ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มมากขึ้น การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งช่วยไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของโลหะวงวงไวทำให้ขนาดอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กและเกิดการกระจายตัวสม่ำเสมอ รวมถึงการช่วยเร่งการดูดซับและการทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ การเติมโครเมียม (Cr) ช่วยป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์ ปรับปรุงขนาดรูพรุนและความว่องไวให้ดีขึ้น ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (วอเตอร์แก๊สชิฟท์) และยังช่วยให้การรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์เกิดได้ดีขึ้นด้วย การเติมแพลเลเดียม (Pd) ช่วยในเรื่องการป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์และเพิ่มความมั่นคงของพันธะระหว่างคอปเปอร์และซิงก์ออกไซด์ให้มากขึ้น การเติมเซอร์โคเนียม (Zr) ช่วยให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นและช่วยให้การกระจายตัวดีขึ้น การเติมโลหะที่มีประจุ 3+ เช่น Al^{3+} Sc^{3+} และ Cr^{3+} จะช่วยรักษาความเป็น Cu^+ ไว้ได้อย่างดีอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

2.4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [6,10]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกออกไซด์สามารถจำแนกออกได้เป็นสองพวกใหญ่ๆ คือ โลหะออกไซด์ที่เป็นกรดหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุบวก (Cation) ที่มีความสำคัญได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา

(Al₂O₃) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) การแตกตัว (Cracking) และปฏิกิริยาการผลิตพวกรพาราไฮลีน (Disproportionation) เป็นต้น และอีกพวกหนึ่งคือโลหะออกไซด์ที่เป็นเบสหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุลบ (anion) ที่มีความสำคัญได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO₂) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) การแตกตัว (Cracking) ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น

อะลูมินา (Al₂O₃) ถือเป็นโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินามีอยู่ในหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและการทรีตเมนต์ ขั้นตอนการเตรียมอะลูมินาพื้นฐานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโซเดียมอะลูมิเนตเพื่อได้ เป็นไตรไฮเดรตแสดงดังสมการ



เมื่อไตรไฮเดรตผ่านการกรองแยกออกจากเฟสที่เป็นของเหลวแล้วจะถูกนำมาให้ความร้อนที่ 700 เคลวิน ปริมาณน้ำส่วนใหญ่มักจะสลายออกไปเหลือเพียงอะลูมินาในรูปของ “แกมมาอะลูมินา” ที่มีน้ำปนอยู่เพียงร้อยละ 0.5 แกมมาอะลูมินาถือเป็นเฟสที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับปฏิกิริยาการดึงน้ำออกหรือดีไฮเดรชัน โดยพื้นที่ผิวสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากประมาณ 300 ตารางเมตร/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากอะลูมินาถูกให้ความร้อนไปถึงอุณหภูมิ 800 เคลวิน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก แกมมากลายเป็นแอลฟาอะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บริสุทธิ์แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังถูกนำมาใช้ อย่างแพร่หลายด้วย ตัวอย่างเช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดที่สำคัญชนิดหนึ่ง ความเป็นกรดของซิลิกา-อะลูมินาจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของอะลูมินา เพิ่มขึ้นจนถึงค่ามากที่สุดคือประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักอะลูมินา ดังนั้นการประมาณค่า ความเป็นกรดนั้นจึงนิยมใช้อยู่ในรูปของจำนวนอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมนั่นเอง นอกจากนั้นแล้วความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลตามกันกับค่าการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวอีกด้วย ซิลิกา-อะลูมินาสามารถเตรียมขึ้นใช้ได้จากการละลายซิลิกาและ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำให้เป็นกรดโดย ค่อยๆ เติมสารละลายไฮโดรคลอริกลงไปเมื่อทิ้งไว้จะเกิดเจลขึ้นที่ช่วงพีเอชประมาณ 9 ด่าง กรอง และอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 390 เคลวิน ก่อนที่จะให้ความร้อนจนถึง 800 เคลวิน โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินานั้นจะอยู่ในรูปของ ซิลิกา-เททระฮีดรัล ซึ่งอะตอมของซิลิกอนบางอะตอมจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม แต่อะตอมของอะลูมิเนียมในอะลูมินาจะจับกับแก๊สออกซิเจนเพียง 3 อะตอม ในขณะที่อะตอมของซิลิกอนในซิลิกาจะจับกับแก๊สออกซิเจน 4 อะตอม ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการจับกันแบบโคออร์ดิเนชันของซิลิกากับอะตอมของอะลูมิเนียม

โครงสร้างของกรดแบบลิวอิส อะตอมของอะลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเทระฮีดรัลของซิลิกา แต่ด้วยความที่ AI มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า Si อยู่หนึ่งตัวจึงทำให้ 4 แขนงของ AI ไม่สามารถจับกันทั้งหมดจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเหลืออยู่เพียงคู่ของอิเล็กตรอนที่ต้องการดึงเข้าไป อยู่ติดกับ Si ที่ถูกจับอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลนั่นเอง ส่วนโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตทจะมีการจับตัวกันได้ครบทั้ง 4 แขนงของ AI เพราะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนมายัง AI เกิดการสร้างพันธะ ระหว่าง AI กับ O ทำให้เกิดประจุบวกของโปรตรอนขึ้นในโครงสร้างดังกล่าว โดยจะพบว่าโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตทจะมีค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าโครงสร้างของกรดแบบลิวอิสด้วย โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นจะมีลักษณะเป็นอสัณฐาน และรูพรุนที่มีขนาดต่างๆ กันไปตามแต่สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา แต่นอกจากนั้นแล้วโครงสร้างต่างๆ ยังมีบางชนิดที่เกิดเป็นผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ซึ่งมีพื้นฐานมาจากโครงร่างสามมิติของ AlO_4^{4-} และ SiO_4 ที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของแก๊สออกซิเจน โครงสร้างของอะลูมิโนซิลิเกตที่สำคัญคือ ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ [12] เป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต ค้นพบครั้งแรกเมื่อปี 1798 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดนชื่อ A.F.Cronstedt รากศัพท์เดิมของซีโอไลต์นั้นมาจากภาษากรีก 2 คำ คือ ZeO ที่แปลว่า เดือด และคำว่า Lithos ที่แปลว่า หิน เมื่อรวมกันแล้วหมายความว่า หินที่เดือดได้ ซึ่ง Cronstedt ตั้งชื่อแร่เช่นนี้ เพราะพบว่าเมื่อเขาให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ธรรมชาติ จะเกิดการคายไอน้ำพุ่งขึ้นมาคล้ายกับว่าแร่ร้อนเดือดได้ สมบัติเด่นของซีโอไลต์ คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และการเลือกสรรการดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิดขึ้นกับขนาด หรือรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น นอกจากนั้นซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้นซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและสารเคมีหลากหลายชนิด ซีโอไลต์จึงมีบทบาทและความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรมและภาคการผลิต

จากโครงสร้างที่เฉพาะตัวของซีโอไลต์จึงทำให้ซีโอไลต์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการคัดขนาดในระดับโมเลกุลและได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามานานกว่า 30 ปี ตัวอย่างเช่น ซีโอไลต์ชนิดเอ จะมีขนาดรูพรุนประมาณ 0.5 นาโนเมตร ซึ่งจะยอมให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เส้นตรงที่ไม่มีกิ่งก้านสาขาผ่านได้จึงถูกนำมาใช้ในการแบ่งนมอัลคัลเคน ออกจากไอโซอัลเคนในกระบวนการที่เรียกว่า Isosiv ซีโอไลต์ชนิดเอกซ์หรือวาย มีขนาดรูพรุนประมาณ 0.74 นาโนเมตร ซีโอไลต์ชนิดเอกซ์หรือวายจะยอมให้สารประกอบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นผ่านได้ เช่น $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ เป็นต้น นอกจากนั้นแล้วซีโอไลต์ยังนิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยซึ่งซีโอไลต์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมักมีรูพรุนขนาดกลางไปถึงใหญ่ที่ประกอบไปด้วยวงแหวนแก๊สออกซิเจน 10 ถึง 12 อะตอมและมีสัดส่วนของ Si/Al สูง ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 นิยมนำมาใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการสังเคราะห์น้ำมันแก๊สโซลีนทั้งนี้เนื่องจากค่าสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงนั่นเองที่เป็นเหตุให้ ZSM-5 มีประสิทธิภาพที่ดีในกระบวนการดังกล่าว

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีปฏิกิริยาหลักคือการเกิดดีไฮเดรชันของเมทานอล ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากรดเกิดไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ ในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่นิยมนำมาใช้ คือตัวอะลูมินาเป็นหลักแต่ต่อมาได้มีการนำซีโอไลต์ชนิดต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งผลที่ได้ก็มีความน่าสนใจและควรแก่การนำไปพัฒนาได้ต่อไป

2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gürmen, S. และคณะ [13] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ด้วยอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิส ในช่วงอุณหภูมิ 700 - 900 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตา โดยใช้ความถี่ของเครื่องอัลตราซาวด์ที่ 800 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสให้ผลที่เหมือนกัน คือพบเฉพาะโลหะโคบอลต์เท่านั้น และไม่พบสิ่งเจือปนอื่น ๆ และเมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย พบว่ารูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน และเมื่อความเข้มข้นของโคบอลต์ในสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ขนาดของอนุภาคก็จะมีขนาดลดลงด้วย

Michel, C.R. และคณะ [14] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพอโรฟสไกต์ (perovskites) โดยอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1.7 เมกกะเฮิร์ตซ์ โดยศึกษาผลของการแทนที่โคบอลต์ด้วยทองแดงที่ $x = 0, 0.15$ และ 0.30 โดยพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการแทนที่โคบอลต์ด้วยทองแดงส่งผลกับโครงสร้างของผลึกเพียงเล็กน้อย โดยที่ค่าปริมาตรของโครงสร้างเพิ่มขึ้นเมื่อมีการแทนที่โคบอลต์ด้วยทองแดงในปริมาณที่มากขึ้น และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณทองแดงขนาดของอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้น แต่ที่ $x = 0.15$ จะพบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีการแตกของพื้นผิว และเมื่อแทนที่โคบอลต์ด้วยทองแดง $x = 0.30$ พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะที่เย็บติดกัน

Kim, K.H. และคณะ [15] ศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสตรอนเทียมไททาเนตที่มีโลหะเพรซิโอดีเมียม (Pr) และอะลูมิเนียม (Al) ด้วยอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิส โดยใช้ความถี่ 1.7 เมกกะเฮิร์ตซ์ พบว่าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำคือที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมและมีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เรียบ (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเรียบเนียนและหนาแน่น และเมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดของอนุภาคจะมีขนาดลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายลดลง

Mwakikunga, B.W. และคณะ [16] ศึกษาการสังเคราะห์วานาเดียมออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสเป็นครั้งแรกจากสารตั้งต้นวานาเดียมไตรออกไซด์ในสารละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเดต 0.85 โมลาร์ โดยใช้ความถี่ 1.7 เมกกะเฮิร์ตซ์และอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลึกของวานาเดียมที่ตรวจพบมีลักษณะของโครงสร้างเป็นคริสตัล ขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 800 นาโนเมตร

Jokić, B. และคณะ [17] ศึกษาการสังเคราะห์คาร์บอนขนาดไมครอนด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสจากสารเรซอซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นของสารละลายร้อยละ 5 โดยใช้น้ำหนักที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความถี่ของคลื่นอัลตราซาวด์คือ 1.7 เมกกะเฮิร์ตซ์และอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะกลมและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 200-700 นาโนเมตร

Mohammad, A.A. และคณะ [18] ศึกษาการสังเคราะห์สทรอนเทียมไฮดรอกไซด์และสทรอนเทียมคาร์บอเนตโดยใช้วิธีอัลตราโซนิก ซึ่งทำการศึกษาความเข้มข้นที่แตกต่างกันในการปฏิริยากันระหว่างสทรอนเทียมอะซิเตตกับไฮดรอกไซด์ที่ จากการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์ $(\text{Sr}(\text{OH})_2)$ และ (SrCO_3) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบทรงกลม และมีขนาดระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 52 นาโนเมตร ภาวะในการเตรียมที่เหมาะสมและให้โครงสร้างสัณฐานวิทยาที่ดีที่สุดคือ ความเข้มข้นของ Sr^{2+} 0.1 M และกำลังของเครื่อง 150 วัตต์ นอกจากนี้ยังพบว่า (SrCO_3) ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นที่ไม่ใช่วิธีอัลตราโซนิกขนาดอนุภาคของสารจะไม่อยู่ในระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 500-600 นาโนเมตร

Sai Prasad, P.S. และคณะ [19] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิริยาที่ต่างกัน 4 ชนิด โดยมีตัวเร่งปฏิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลคือ $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ และเติมซีโอไลต์ที่ต่างกันคือ ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY ตัวเร่งปฏิริยาต่าง ๆ ทำการสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมของสารละลายโลหะและซีโอไลต์ ตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิริยาด้วยเทคนิค XRD และ NH_3 -TPD ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ /ferrierite ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าและความเป็นกรดที่เหมาะสม รวมถึงความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิริยาก็มีค่าสูงด้วย

Mao, D. และคณะ [20] การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ที่ภาวะปกติโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาผสมที่เตรียมจากซีโอไลต์ชนิด HMCM-22 ซึ่งมีซิลิกาต่ออะลูมินาในสัดส่วนต่างๆ กัน ทดสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิริยาด้วยเทคนิค XRD, N_2 adsorption, pyridine-FT-IR และ NH_3 -TPD ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาในซีโอไลต์ชนิด HMCM-22 ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นกรดอ่อนของซีโอไลต์ที่เตรียมได้ ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าซีโอไลต์ชนิด HMCM-22 ที่มีซิลิกาสูงช่วยให้การเกิดปฏิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิริยาผสมที่ภาวะปกติเป็นไปได้เป็นอย่างดี

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

	บริษัท
1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Lobachemie
2. ซิงก์ (II) ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Lobachemie
3. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5	Tosoh corperation
4. เมทานอล (CH_3OH)	Fisher

3.1.2 แก๊ส

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

3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

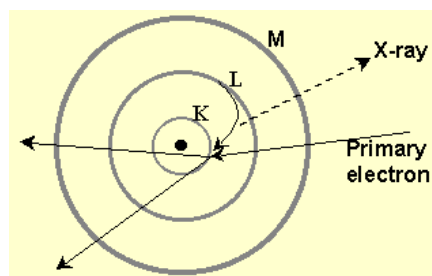
1. เครื่องอัลตราโซนิกความถี่ 1.7 เมกะเฮิร์ตซ์
2. เต้าเผาปฏิกรณ์
3. แก้วควอทซ์ยาว 70 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร
4. สายยางซิลิโคน
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
6. เต้าเผา
7. ตู้อบควบคุมอุณหภูมิ
8. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
9. เครื่องอัดความดัน
10. เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา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

13. ปีกเกอร์ ขนาด 600 มิลลิลิตร
14. ปีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
15. ปีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร
16. ขวดน้ำกลั่น
17. ซ้อนตักสาร
18. แ่งแก้ว
19. อะคูมิเนียมฟอยล์
20. ถุงมือ
21. โถดูดความชื้น
22. โกร่งบดสาร

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ [20]

3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

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



รูปที่ 3.1 หลักการเกิดรังสีเอกซ์

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

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ 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 ดังสมการ 3.1

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

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

3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

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

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

3.3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

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

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

เมื่อ x/m คือ ปริมาณสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ

a, b คือ ค่าคงที่จากการทดลอง

C_e คือ ค่าความเข้มข้นสมดุลของสารปนเปื้อนในสารละลายหลังจากการดูดซับ

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

3.3.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)

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

$$\text{ร้อยละการเกิดรีดักชัน} = 100 \times \frac{\text{โมลของแก๊สไฮโดรเจนจากการวัด}}{\text{โมลของแก๊สไฮโดรเจนจากการคำนวณ}} \quad (3.3)$$

3.3.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

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

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO)

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

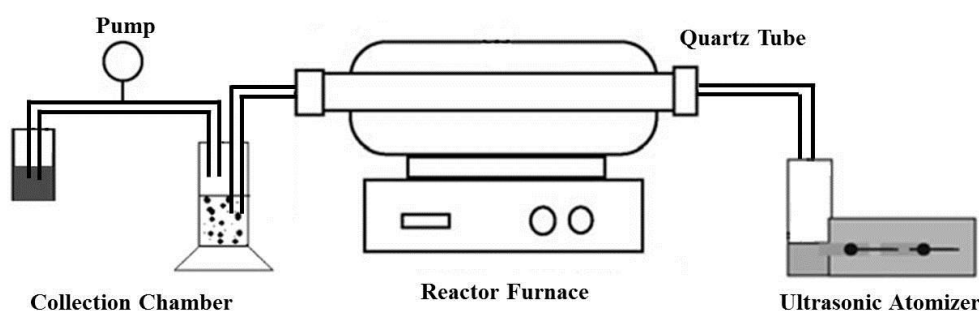
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

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

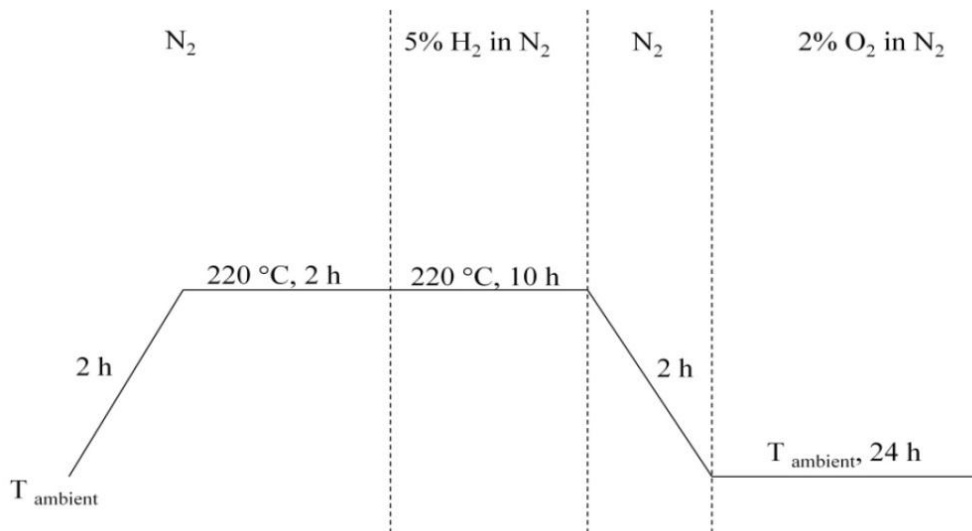
- นำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ HZSM-5 มาบดผสมร่วมกันอย่างละเอียดให้มีปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1
- บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวซ์ตามสภาวะดังรูปที่ 3.3

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

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



รูปที่ 32 แผนผังเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส

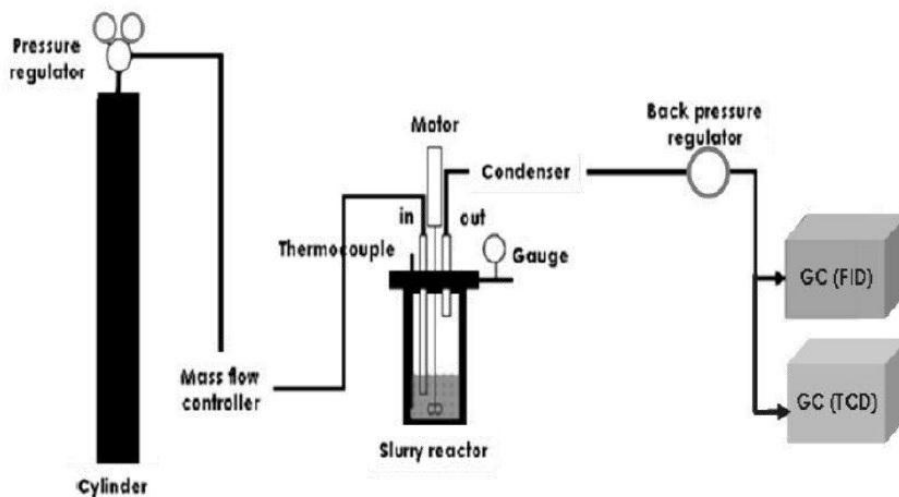


รูปที่ 3.3 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

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

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมปริมาณ 1 กรัมผสมตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร เติมลงในเครื่องปฏิกรณ์
- ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สตั้งต้นหลังจากนั้นปรับอัตราการไหลเป็น 40 มิลลิลิตรต่ออนาที และทำการเพิ่มความดันให้เท่ากับ 40 บาร์
- เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ 170 องศาเซลเซียส และดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบเวลาที่ต้องการจึงลดอุณหภูมิ และความดันลง
- ในขณะที่นั้นแก๊สสารตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์คือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

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

บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคดังกล่าว เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การทดลองจะศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 600 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1, 1:2 และ 2:1 ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกประมาณ 1.7 เมกกะเฮิรตซ์

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส

4.1.1.1 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 49:51) โดยใช้เครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรมิเตอร์ (EDX) จากตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์อยู่ในช่วง 50-53 และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิงก์ออกไซด์อยู่ในช่วง 47-50 และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 68:32

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
		CuO (49%)**	ZnO (51%)**
1:1 Cu : Zn	65*	68.72	32.18
	500	50.27	49.73
	600	52.19	47.81
	700	52.63	47.37

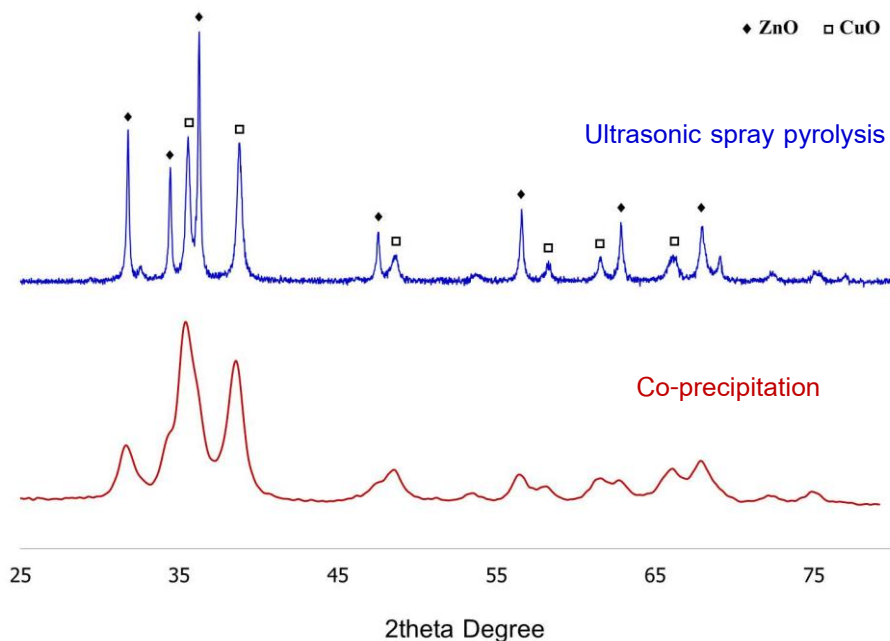
* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

** อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา = 49:51

จากการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสจะพบว่า การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสให้ค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์จริงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม แต่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยทั้งสองวิธีนั้นจะพบว่าให้ค่าธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีเฉพาะคอปเปอร์ ซิงก์ และออกซิเจนเท่านั้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนบนรังสีเอ็กซ์ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่พบเฉพาะพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์

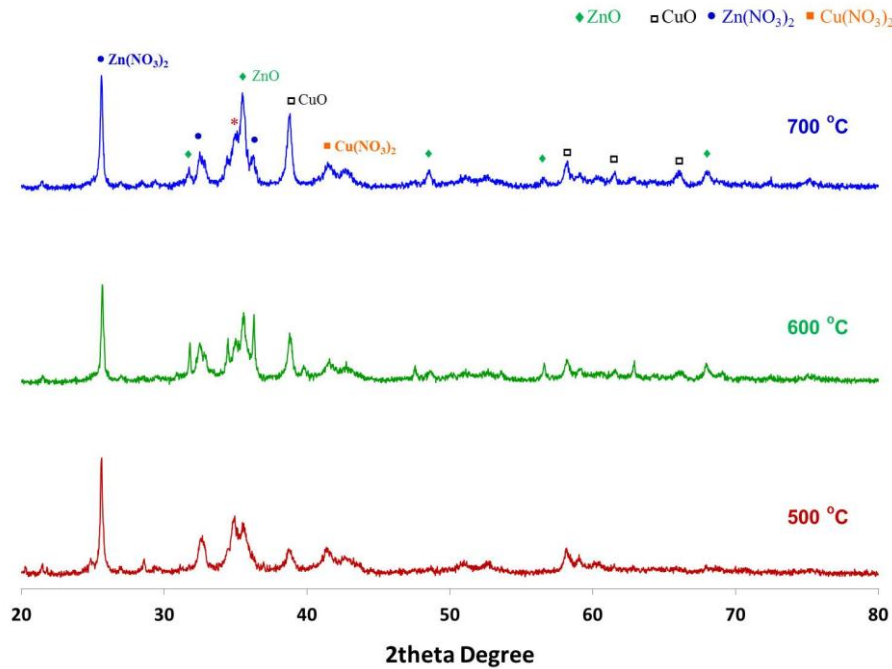
4.1.1.2 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

การศึกษาโครงสร้างผลึกขององค์ประกอบต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นตัวแปรหรือปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความว่องไวหรือความสามารถในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสเมื่อผ่านขั้นตอนการเผาแล้วได้ถูกนำมาทดสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD จากรูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีมีองค์ประกอบหลักที่เหมือนกัน คือพบพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตำแหน่งเดียวกัน ซึ่งพบพีคที่แสดงผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ 2θ เท่ากับ 35.6° , 38.8° , 49.0° , 58.0° , 61.4° และ 65.8° ส่วนพีคที่แสดงถึงซิงก์ออกไซด์ที่ 2θ เท่ากับ 32.5° , 34.5° , 36.5° , 47.5° , 56.5° , 63.0° และ 68.0°



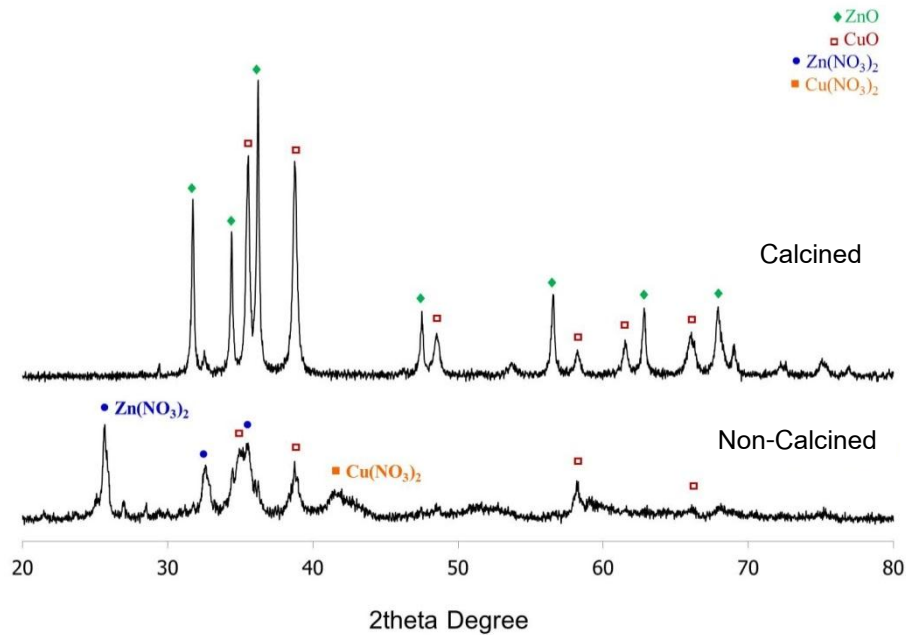
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เมาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.1 จะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีความคมชัดของพีคต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซินั้น ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นจะลดลง เพราะเป็นการการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการเจือจางสารละลายกรด (คอปเปอร์ไนเตรตและซิงก์ไนเตรต) และสารละลายเบส (โซเดียมคาร์บอเนต) ที่ทำปฏิกิริยาร่วมกัน ในน้ำปราศจากไอออนจึงทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นลดลง ทำให้ขนาดผลึกมีขนาดเล็กลง [22] การกระจายตัวของผลึกเพิ่มขึ้น ทำให้การกระจายของแสงที่ตกกระทบบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงทำให้พีคมีความคมชัดต่ำ



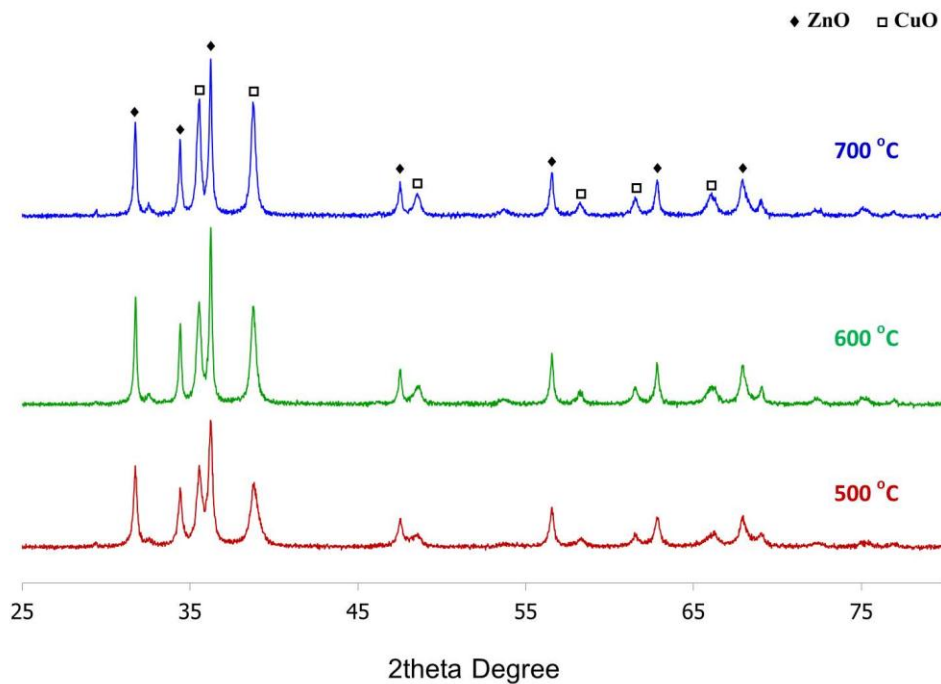
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยไม่ผ่านการเผา (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1)

จากรูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยไม่ได้ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้พบพีคของคอปเปอร์(II)ไนเตรต และซิงก์(II)ไนเตรต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพีคของสารตั้งต้นมีความคมชัดลดลง และเกิดพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ชัดเจนขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นได้เพิ่มขึ้น แต่อาจจะไม่เพียงพอ ทั้งนี้ อาจเนื่องจากระยะเวลาในการสลายตัวภายในเครื่องปฏิกรณ์สั้นจึงทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ไม่สมบูรณ์ จึงทำให้พบพีคของสารตั้งต้นในผลการวิเคราะห์



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงกับไม่เผา (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1)

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ไม่ผ่านการเผาจะพบฟีกของสารตั้งต้น จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคดังกล่าวมาเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่ไม่ได้ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นำไปเผา ฟีกของสารตั้งต้นทั้งสองจะหายไป ทั้งนี้เนื่องจากในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซินั้นละอองของสารตั้งต้นมีช่วงเวลาในการสลายตัวภายในเครื่องปฏิกรณ์สั้นจึงเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ไม่สมบูรณ์ จึงต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นำมาเผาก่อนนำไปใช้ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ = 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.4 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้พบพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ในตำแหน่งเดียวกัน และพบเพียงแคพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่านั้น ไม่มีสารตั้งต้นหลงเหลือ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM/EDX ที่พบองค์ประกอบของธาตุคอปเปอร์ ซิงก์ และออกซิเจนเท่านั้น

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดผลึก (nm)	
		CuO	ZnO
1:1 Cu : Zn	65*	10.4	20.8
	500	17.83	36.18
	600	25.9	45.62
	700	28.19	43.92

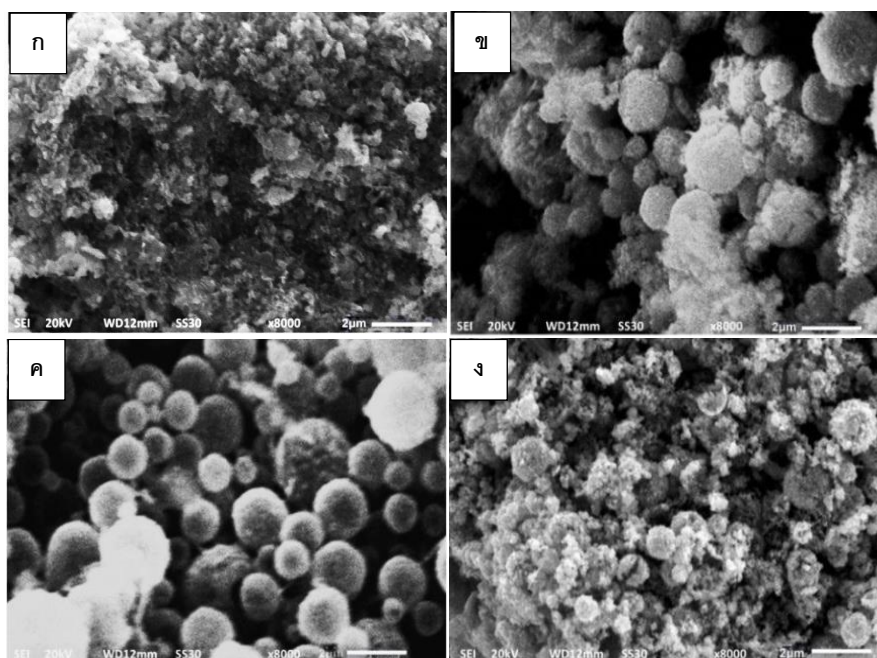
* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

จากตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค XRD สามารถคิดขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ได้จากสมการ Scherrer โดยขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์จะคิดจากพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ชัดเจน ที่สุดที่ค่า 2θ เท่ากับ 38.9 และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์จะคิดจากพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ชัดเจน ที่สุดที่ค่า 2θ เท่ากับ 36.5 ซึ่งขนาดผลึกที่คิดได้นี้จะเป็นค่าโดยเฉลี่ยของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น พบว่าขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะมีขนาดผลึกเป็น 10.4 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เป็น 20.8 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์อยู่ในช่วง 17-29 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์อยู่ในช่วง 36-46 นาโนเมตร จากการเปรียบเทียบขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะมีขนาดของผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 600 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 17.83, 25.29 และ 28.19 นาโนเมตรตามลำดับ และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เป็น 36.18, 45.62 และ 43.92 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นแล้วอีกสิ่งหนึ่งที่สังเกตได้นั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของซิงก์ออกไซด์ใหญ่กว่าคอปเปอร์ออกไซด์ทั้งหมด จึงอาจกล่าวได้ว่าการอยู่ร่วมกันของโลหะสองชนิดนี้น่าจะเป็นการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซิงก์ออกไซด์ รวมถึงยังสามารถยืนยันหน้าที่ของตัวรองรับซิงก์ออกไซด์ที่ดีซึ่งทำให้ขนาดของโลหะคอปเปอร์มีขนาดที่ค่อนข้างเล็กได้ด้วย

4.1.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

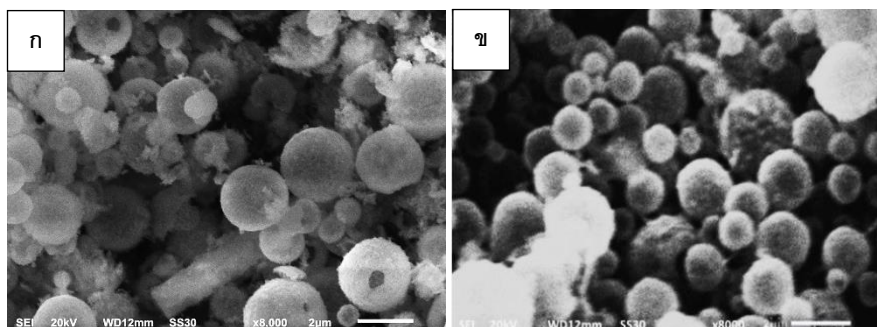
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ กำลังขยาย 8,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.5 (ก-ง) จากการเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะคล้ายทรงกลมที่มีขนาดเล็กเกาะตัวรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะโดยทั่วไปเป็นทรงกลม [14,21] ที่มีทั้งขนาดเล็กใหญ่ปะปนกัน และมีอนุภาคบางส่วนเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งมีลักษณะสัณฐานวิทยาคู่คล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส สารละลายจะอยู่ในรูปของละอองขนาดเล็ก ซึ่งละอองสารละลายที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มีส่วนที่ทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์และไม่สมบูรณ์ โดยส่วนที่ทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์จะเกิดการตกตะกอนขณะที่อยู่ในภาวะที่ยังเป็นละออง และส่วนที่ไม่สมบูรณ์อาจจะเกิดจากละอองของสารละลายเกิดการรวมตัวกลับมาเป็นหยดของสารละลายอีกครั้ง [19] แล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของของเหลวคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วม ทำให้เห็นสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีบางส่วนที่เกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มก้อน



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x8000) แสดงสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) วิธีตกตะกอนร่วม (ข) อัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ค) อัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ (ง) อัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากภาพถ่ายไมโครกราฟรูปที่ 4.5 (ข-ง) พบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสมีผลต่อสัญญาณวิทยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์จากอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.5 (ข)) เป็นอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.5 (ค)) จะเห็นว่ารูปร่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นทรงกลมมากขึ้น ขนาดของอนุภาคเล็กลง และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความเรียบเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสสารละลายที่ได้จะอยู่ในรูปของละอองสารขนาดเล็ก เมื่อผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่มีการให้ความร้อน ทำให้เกิดการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาค อนุภาคเกิดการสลายตัวเกิดเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม [14] แต่ที่อุณหภูมิต่ำละอองสารที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เกิดการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาคเกิดการสลายตัวของละอองสารตั้งต้นไม่สมบูรณ์ทำให้ละอองสารรวมตัวกันเป็นหยดของสารละลาย ทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.5 (ง)) จะพบว่าพื้นผิวของอนุภาคบางส่วนเกิดการแตก และมีการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน ทั้งนี้เนื่องจากละอองของสารตั้งต้นที่เข้าสู่

เครื่องปฏิกรณ์เมื่อได้รับความร้อนสูงเกิดไป เกิดการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางของละอองสารอย่างรวดเร็วจึงทำให้อนุภาคบางส่วนเกิดการก่อรูปเร็วเกินไปจนเกิดการแตกของพื้นผิว [14]



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x8000) แสดงสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (ก) ไม่เผา และ (ข) เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1)

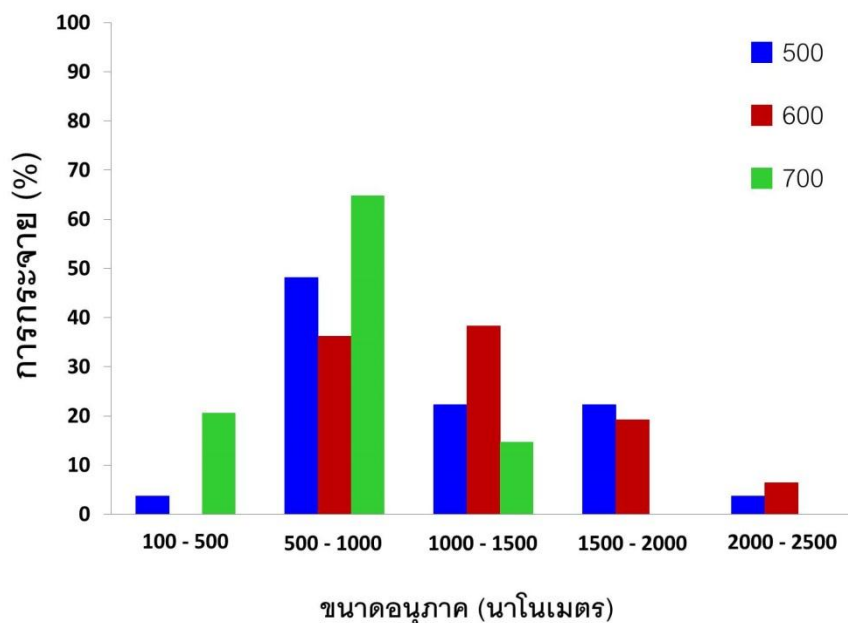
จากภาพถ่ายไมโครกราฟรูปที่ 4.6 (ก-ข) เป็นการเปรียบเทียบสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไพโรไลซิสที่ไม่ผ่านการเผา (รูปที่ 4.6 (ก)) กับเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (รูปที่ 4.6 (ข)) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผามีรูปร่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลมโดยส่วนใหญ่ และมีลักษณะแบบแท่ง มีพื้นผิวที่เรียบเนียน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไพโรไลซิสนั้นสารละลายจะอยู่ในรูปของละอองขนาดเล็ก มีส่วนที่ทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์และไม่สมบูรณ์ โดยส่วนที่ทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์จะเกิดการตกตะกอนขณะที่อยู่ในภาวะที่ยังเป็นละออง และส่วนที่ไม่สมบูรณ์อาจจะเกิดจากละอองของสารละลายเกิดการรวมตัวกลับมาเป็นหยดของสารละลายอีกครั้งแล้วเกิดการตกตะกอนในเฟสของเหลวคล้ายกับวิธีการตกตะกอนร่วม ทำให้เห็นสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบแท่ง และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปเผาจะพบตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปร่างเป็นทรงกลมเพิ่มขึ้น แต่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเรียบเนียนน้อยลง ทั้งนี้ต้องทำการศึกษาในส่วนของคุณสมบัติและเวลาในการเผาเพิ่มเติมในงานวิจัยต่อไป

ตารางที่ 4.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา (ไมโครเมตร)
1:1 Cu : Zn	65*	0.981
	500	1.631
	600	1.426
	700	1.067

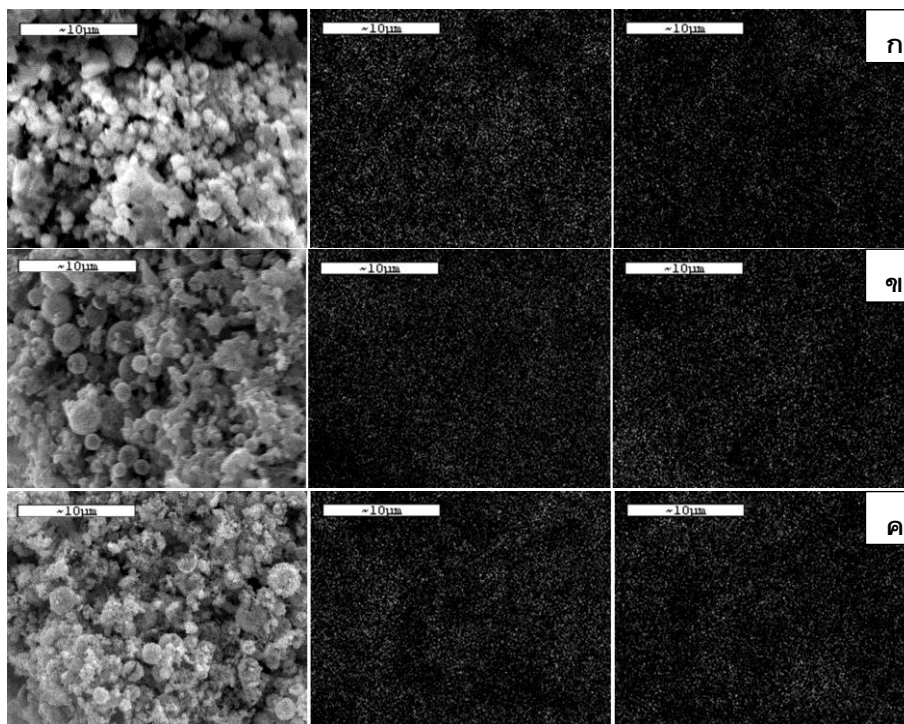
* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

จากตารางที่ 4.3 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้โปรแกรมเซมาฟอว์ (Semafore) ในการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.981 ไมโครเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1.0 - 1.7 ไมโครเมตร จากการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นจะลดลง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จึงมีขนาดเล็ก [22] เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคประมาณ 1.6 ไมโครเมตร อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคประมาณ 1.4 ไมโครเมตร และอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคประมาณ 1.1 ไมโครเมตร นั่นคือเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสเพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง



รูปที่ 4.7 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)

เมื่อพิจารณาการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 100 – 2500 นาโนเมตร โดยอนุภาคมีขนาดเล็กที่สุดคือ 292 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และอนุภาคที่มีขนาดใหญ่คือ 2520 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการกระจายของขนาดอนุภาคมีการกระจายอยู่ในช่วง 500-1000 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กลง



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (x8000) เทคนิค SEM/EDX mapping แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)

(ก) อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ (ค) อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิค SEM/EDX mapping จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวได้ดี

4.1.1.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore size) โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.4 การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
1:1 Cu : Zn	65*	55.92	0.51	36.03
	500	2.63	0.005	8.51
	600	26.87	0.071	15.05
	700	9.94	0.038	12.07

* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

จากตารางที่ 4.4 แสดงถึงพื้นที่ผิว (Surface area), ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore size) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 55.92 ตารางเมตร/กรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 2-26 ตารางเมตร/กรัม จากการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอน ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส

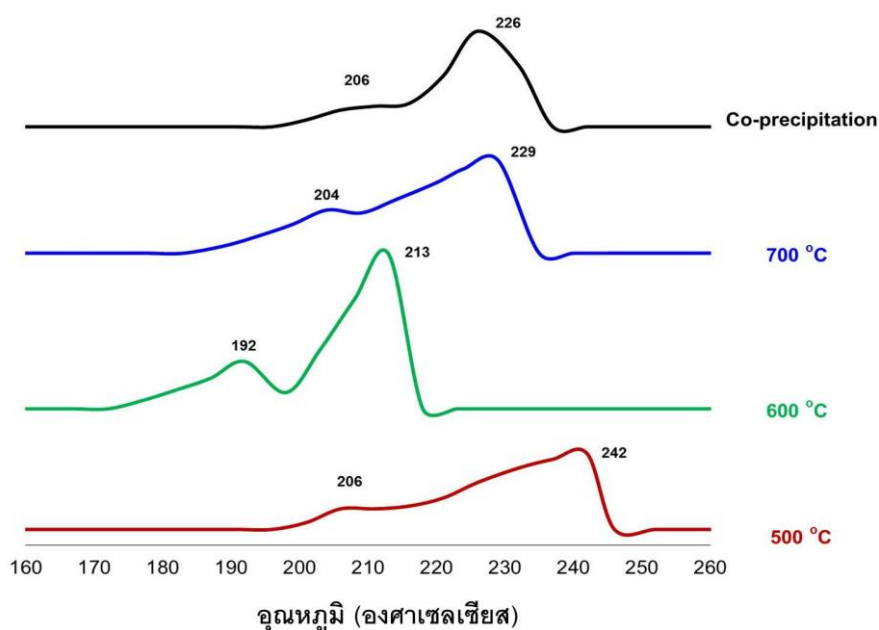
จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ จากตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 26.87 ตารางเมตร/กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสที่มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 2.63 ตารางเมตร/กรัม เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง ละอองสารของสารละลายได้รับการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาคเกิดการสลายตัวในขณะที่เกิดฟองขนาดเล็ก [14] ทำให้ขนาดของอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำ การสลายตัวของละอองสารตั้งต้นเกิดได้ไม่สมบูรณ์ทำให้ละอองสารเกิดการรวมตัวกันเป็นหยดของ

สารละลาย ทำให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่ ซึ่งสังเกตได้จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค SEM เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กลง จึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

4.1.1.5 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

การทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์หรือความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยหนึ่งซึ่งส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดสอบการเกิดรีดักชันทดสอบได้ด้วยเทคนิคการรีดักชันแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิหรือเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์มีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันอยู่ในช่วง 150-240 [27] ซึ่งจากรูปที่ 4.9 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีพีคของการรีดักชันอยู่ในช่วงดังกล่าว โดยมีพีคของการเกิดรีดักชันเกิดขึ้นแบ่งเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ คือในช่วงอุณหภูมิต่ำประมาณ 180 - 200 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิสูงคือประมาณ 215 - 230 องศาเซลเซียส ซึ่งการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิต่ำนั้นเกิดจากการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวได้ดี ส่วนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงเกิดจากการรีดักชันของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ในการเกิดการรีดักชันไฮโดรเจนของคอปเปอร์ออกไซด์นั้นแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือในขั้นตอนแรกเป็นความสามารถในการรีดักชันไฮโดรเจนเพื่อเป็น Cu^{2+} เป็น Cu^+ และในขั้นตอนที่สองเป็นการรีดักชันไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยน Cu^+ เป็น Cu^0 ซึ่งโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของ Cu^0 ถือเป็นภาวะที่เหมาะสมที่มีความว่องไวที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการ 4.1





รูปที่ 4.9 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

จากรูปที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะเกิดการรีดักชันอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 190 - 240 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะเกิดการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิที่ 206-226 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ 192 - 242 องศาเซลเซียส จากการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสจะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กกว่าและมีการจับกลุ่มเป็นก้อน ซึ่งส่งผลให้เกิดการรีดักชันได้ยากและเกิดในช่วงอุณหภูมิที่สูง

เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะพบว่า เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถในการรีดักชันลดลง นั่นคือช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลง สังเกตได้จากรูปที่ 4.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันต่ำที่สุดคืออยู่ในช่วง 192 - 213 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลของการศึกษาด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากทำให้เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส

เกิดการรีดักชันในช่วงใกล้เคียงกัน คืออยู่ในช่วงอุณหภูมิ 206 – 242 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส จะมีลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นคือมีรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม แต่ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดต่างกัน ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวน้อย และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่สมบูรณ์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีพื้นผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนแตก เนื่องจากการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาคเร็วเกินไป และมีอนุภาคบางส่วนจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน จึงทำให้เกิดการรีดักชันได้ยากและเกิดที่อุณหภูมิสูง

ตารางที่ 4.5 ร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการเกิดการเกิดรีดักชัน
1:1 Cu : Zn	65*	50.38
	500	64.18
	600	74.51
	700	69.72

* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

จากตารางที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันเท่ากับร้อยละ 50.38 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันอยู่ในช่วงร้อยละ 64 – 74 เมื่อทำการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสจะให้ค่าที่สูงกว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีขนาดของอนุภาคที่เล็ก และมีการจับเป็นกลุ่มก้อน ทำให้เกิดการรีดักชันได้ยากจึงส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำ

เมื่อพิจารณาร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันที่ไม่แตกต่างกันมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่

อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสจะให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันสูงสุดคือร้อยละ 74.51 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันเท่ากับร้อยละ 64.18 และ 69.72 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก อนุภาคกระจายตัวได้ดีจึงทำให้เกิดการเกิดรีดักชันได้สูง แต่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวน้อย และบางส่วนมีการจับกลุ่มเป็นก้อน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวน้อย มีอนุภาคบางส่วนจับกลุ่มกันเป็นก้อน จึงทำให้เกิดการรีดักชันได้ยากและเกิดที่อุณหภูมิสูง จึงส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำ

4.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิส

4.1.2.1 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) โดยใช้เครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรมิเตอร์ (EDX) จากตารางที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 49:51) มีร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ประมาณ 53:48 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:2 มีร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ประมาณ 40:61 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 2:1 มีร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ประมาณ 68:32

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

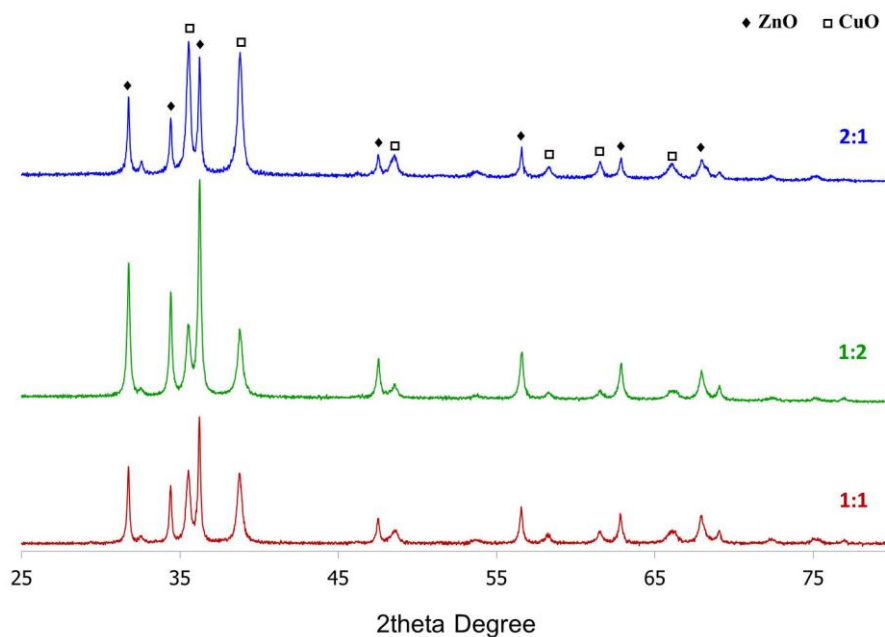
อัตราส่วนโดยโมล CuO : ZnO	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
		CuO (49%)*	ZnO (51%)*
1:1	600	52.19	47.81
1:2	600	39.86	61.14
2:1	600	67.79	32.21

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา = 49:51

จากการวิเคราะห์พบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองจริง ซึ่งพบว่าธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีเฉพาะคอปเปอร์ ซิงก์ และออกซิเจนเท่านั้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ที่พบเฉพาะพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์

4.1.2.2 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกขององค์ประกอบต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) เมื่อผ่านขั้นตอนการเผาแล้วมาทดสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD จากรูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบหลักที่เหมือนกัน คือพบพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตำแหน่งเดียวกัน โดยพบพีคที่แสดงโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ 2θ เท่ากับ 35.6° , 38.8° , 49.0° , 58.0° , 61.4° และ 65.8° และพีคที่แสดงโครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่ 2θ เท่ากับ 32.5° , 34.5° , 36.5° , 47.5° , 56.5° , 63.0° และ 68.0°



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอัลตราโซนิก สเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.10 จะพบว่าพีคของโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน ความคมชัดของพีคที่ได้จะต่างกัน โดยเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นพีคของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่ 2θ เท่ากับ 35.6° และ 38.8° มีความคมชัดเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกันเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้นพีคของผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่ 2θ เท่ากับ 32.5° และ 36.5° มีความคมชัดเพิ่มขึ้น เนื่องจากสัดส่วนของสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้นอาจส่งผลให้โอกาสที่การกระจายของแสงที่ตกกระทบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้พีคแสดงความคมชัดสูงขึ้น [25]

ตารางที่ 4.7 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิก สเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

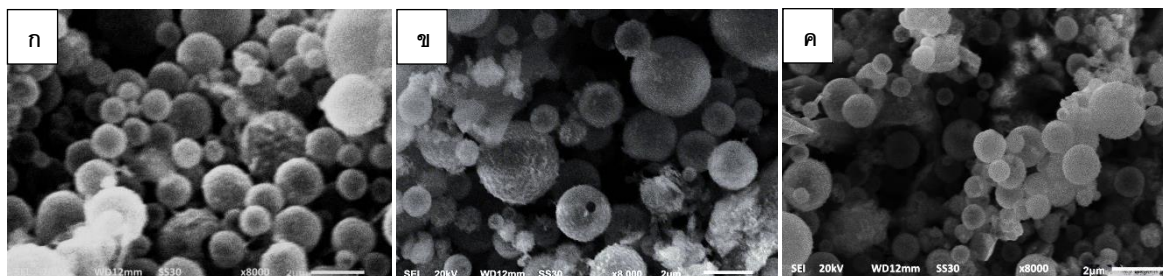
อัตราส่วนโดยโมล Cu : Zn	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดผลึก (nm)	
		CuO	ZnO
1:1	600	25.90	45.62
1:2	600	27.15	46.10
2:1	600	28.14	50.51

จากตารางที่ 4.7 แสดงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 มีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 25.90 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 45.62 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 27.15 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 46.10 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น มีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 28.14 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50.51 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน จะพบว่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้นนั้น ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เนื่องจากสัดส่วนของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น นั่นคือปริมาณของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น จึงทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเหมือนกัน จึงทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นนั้นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย นอกจากนั้นจะสังเกตเห็นค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของซิงก์ออกไซด์ใหญ่กว่าคอปเปอร์ออกไซด์ทั้งหมด จึงสามารถยืนยันหน้าที่ของตัวรองรับซิงก์ออกไซด์ที่ดีซึ่งทำให้ขนาดของโลหะว่องไวคอปเปอร์มีขนาดที่ค่อนข้างเล็กได้ด้วย[25]

4.1.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) กำลังขยาย 8,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.11 (ก-ค) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีสัณฐานวิทยาที่คล้ายกัน นั่นคืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปทรงส่วนใหญ่เป็นทรงกลม ที่มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเรียบ และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสสารละลายที่ได้จะอยู่ในรูปของละอองสารขนาดเล็ก เมื่อผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่มีการให้ความร้อน ทำให้เกิดการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาค อนุภาคเกิดการสลายตัวเกิดเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีผิวเรียบ [14] เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่ต่างกัน ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสต่อสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น นั่นคือสัดส่วนของสารตั้งต้นคือคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มี

การเปลี่ยนแปลง อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ มีอนุภาคนขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน



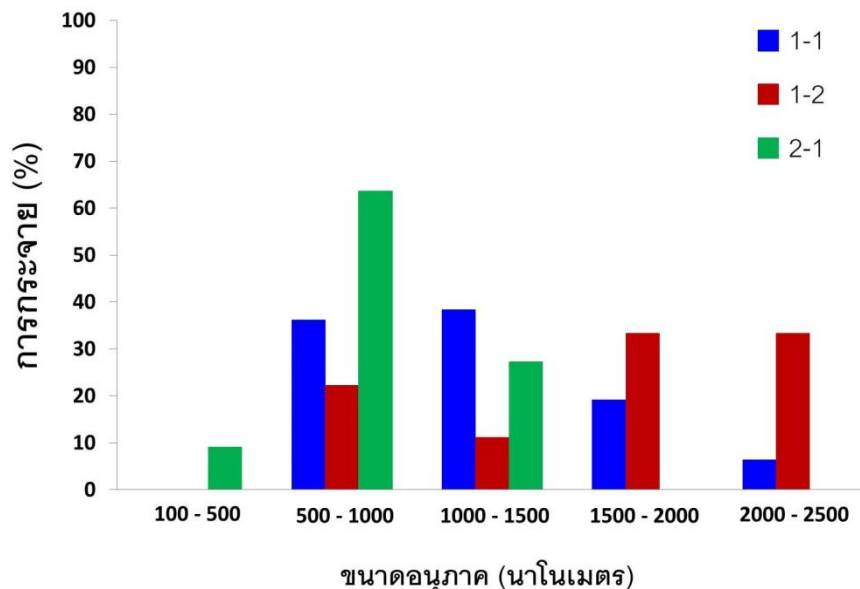
รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x8000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) 1:1 (ข) 1:2 และ (ค) 2:1

จากตารางที่ 4.8 ที่แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้โปรแกรมเซมาฟอว์ (Semafore) ในการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 มีขนาดอนุภาคประมาณ 1.4 ไมโครเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:2 มีขนาดอนุภาคประมาณ 2 ไมโครเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 2:1 มีขนาดอนุภาคประมาณ 1.5 ไมโครเมตร

ตารางที่ 4.8 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา (ไมโครเมตร)
1 : 1	600	1.426
1 : 2	600	2.033
2 : 1	600	1.507

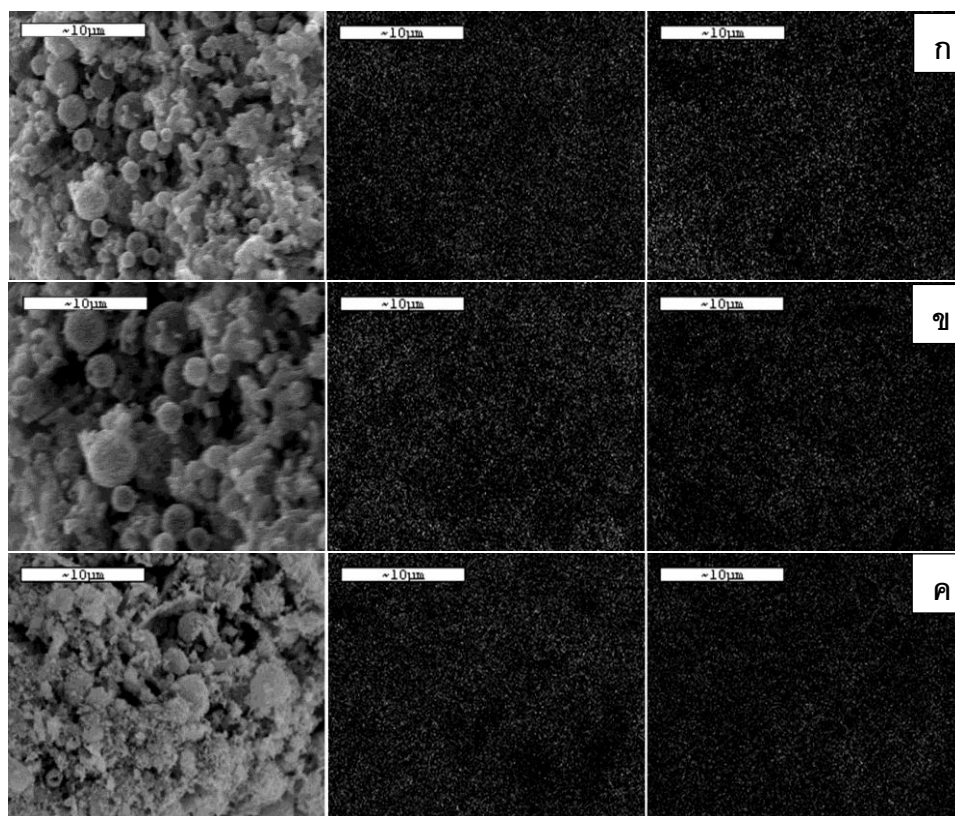
เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมของซิงก์มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของคอปเปอร์ เมื่อปริมาณเพิ่มมากขึ้นอาจส่งผลให้ขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคของซิงก์ออกไซด์บางส่วนมีการสลายตัวทางความร้อนไม่สมบูรณ์ [23] จึงทำสารละลายเกิดการรวมตัวกันเป็นหยดทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นพบว่าขนาดของอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.12 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง)

เมื่อพิจารณาการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าการกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 100 – 2500 นาโนเมตร โดยอนุภาคมีขนาดเล็กที่สุดคือ 455 นาโนเมตรที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 2:1 และอนุภาคที่มีขนาดใหญ่คือ 2340 นาโนเมตรที่

อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:2 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น การกระจายของขนาดอนุภาคมีการกระจายอยู่ในช่วง 500-1000 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น และขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กลง และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น การกระจายของขนาดอนุภาคมีการกระจายอยู่ในช่วง 1500-2500 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM/EDX mapping (x8000) แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) (ก) 1:1 (ข) 1:2 และ (ค) 2:1

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) ด้วยเทคนิค SEM/EDX mapping จากรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ดี

4.1.2.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore size) โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.9 การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

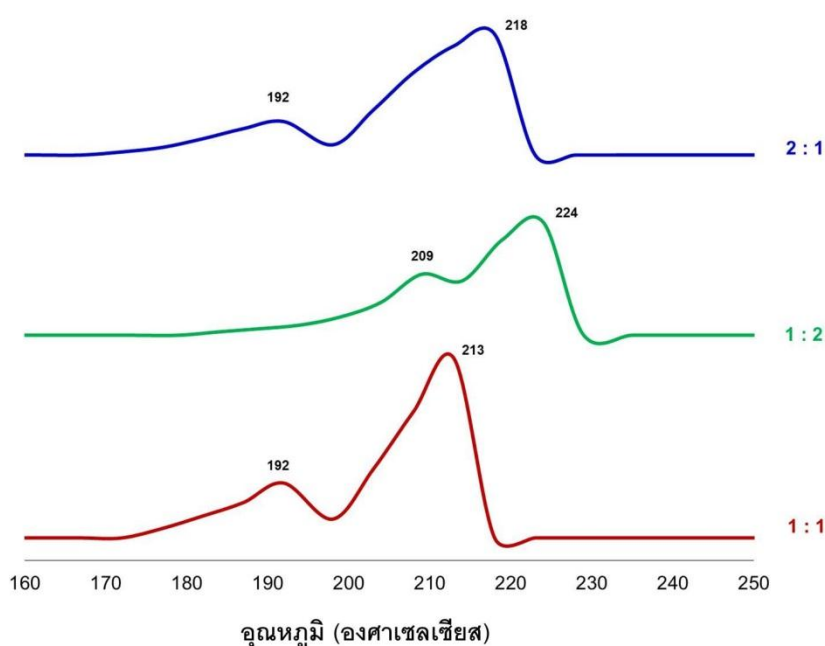
ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO : ZnO	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
1 : 1	600	26.87	0.081	12.07
1 : 2	600	15.45	0.062	15.58
2 : 1	600	12.31	0.034	11.05

จากตารางที่ 4.9 แสดงถึงพื้นที่ผิว (Surface area), ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore size) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 มีพื้นที่ผิว 26.87 ตารางเมตร/กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:2 มีพื้นที่ผิว 15.45 ตารางเมตร/กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 2:1 มีพื้นที่ผิว 12.31 ตารางเมตร/กรัม

จากการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากันคือ 1:1 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป คือมีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เมื่อมีอัตราส่วนโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไปมีขนาดเพิ่มขึ้น จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM จึงทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง

4.1.2.5 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

การทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์หรือความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ยังคงได้รับการทดสอบด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) มีพีคของการเกิดรีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 192 - 224 องศาเซลเซียส คือในช่วงอุณหภูมิต่ำประมาณ 180 - 200 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิสูงคือประมาณ 215 - 230 องศาเซลเซียส ซึ่งการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิต่ำนั้นเกิดจากการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวได้ดี ส่วนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงเกิดจากการรีดักชันของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ในการเกิดการรีดักชันไฮโดรเจนของคอปเปอร์ออกไซด์นั้นแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือในขั้นตอนแรกเป็นความสามารถในการรีดักชันไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยน Cu^{2+} เป็น Cu^+ และในขั้นตอนที่สองเป็นการรีดักชันไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยน Cu^+ เป็น Cu^0 ซึ่งโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของ Cu^0 ถือเป็นภาวะที่เหมาะสมที่มีความว่องไวที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.14 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 พบว่าช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันต่ำที่สุด เนื่องจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก และมีพื้นที่ผิวมาก จึงส่งผลทำให้เกิดการรีดักชันได้ง่ายและเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป ช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันที่ดีเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ไม่แตกต่างกัน เนื่องจากการศึกษาด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวที่ไม่แตกต่างกันมาก จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.10 ร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

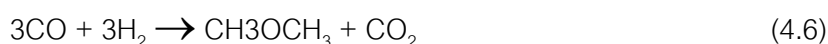
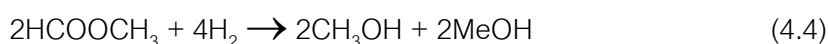
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเกิดการเกิดรีดักชัน
1 : 1	600	74.51
1 : 2	600	52.27
2 : 1	600	65.68

จากตารางที่ 4.10 แสดงค่าร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่เท่ากันคือ 1:1 ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันเท่ากับ 74.51 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:2 ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันเท่ากับ 52.27 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เป็น 2:1 ให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันเท่ากับ 65.68

เมื่อพิจารณาร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่เท่ากันคือที่ 1:1 จะให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันมากที่สุด เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป โดยมีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันมีค่าลดลง เนื่องจากขนาดผลึกตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้น พื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ทำให้การเกิดรีดักชันได้ยากและเกิดที่อุณหภูมิสูง จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันต่ำ

4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

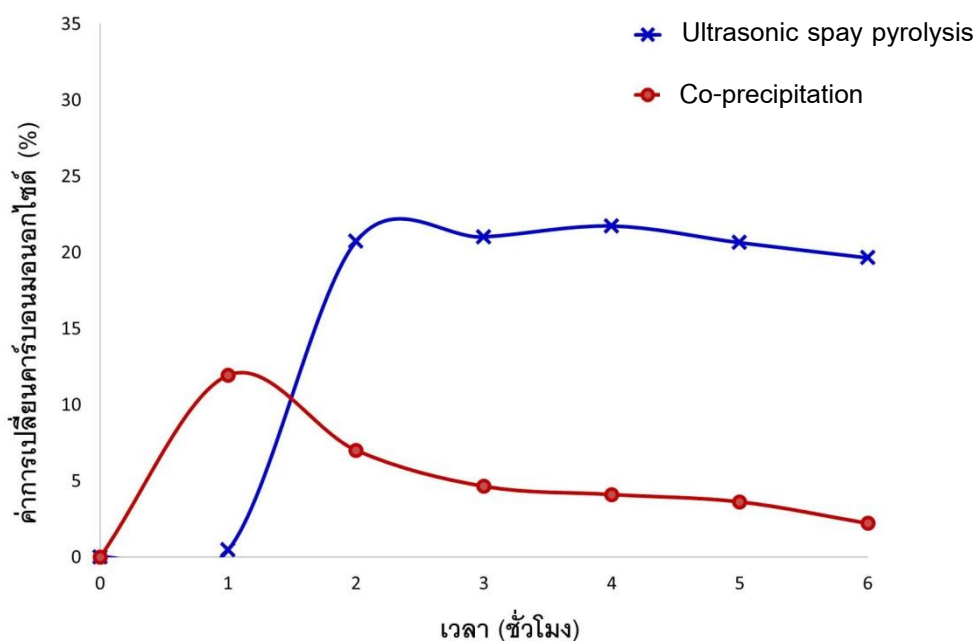
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยปกติสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่อุณหภูมิและความดันสูง เป็นภาวะที่เสี่ยงต่อการเกิดอันตรายได้โดยง่าย ดังนั้นจึงทำการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำลงและสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงซึ่งถือเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียว การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ทำงานร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งเป็นบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ และการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยากรดหรือซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการ



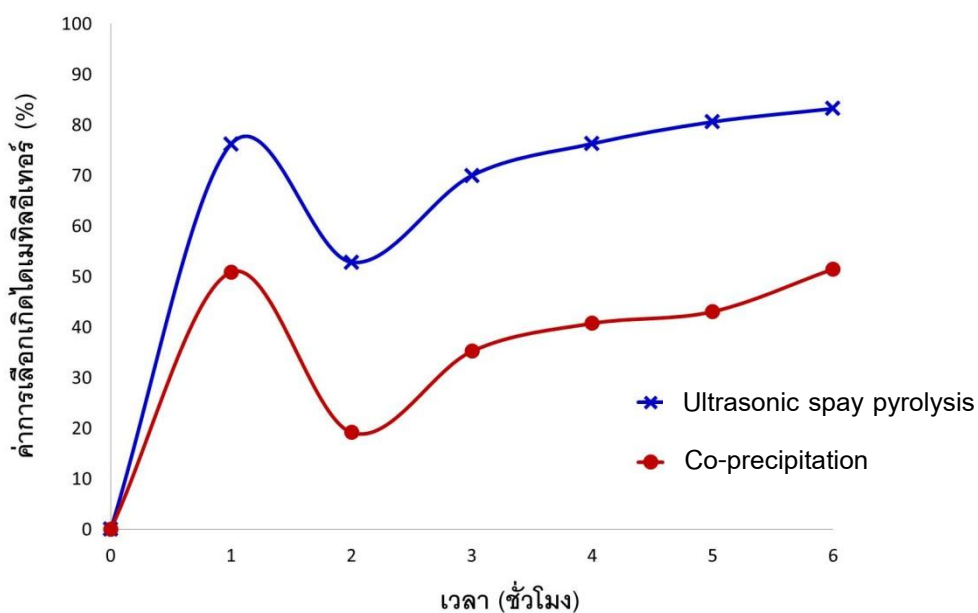
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงนั้นจะมีปฏิกิริยาหลักแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยแบ่งตามหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดที่ผสมกันอยู่ โดยในส่วนแรกเป็นส่วนของการผลิตเมทานอล (สมการที่ 4.2 – 4.4) และในส่วนหลังเป็นการใช้เมทานอลในการเกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (สมการที่ 4.5) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในทั้ง 2 ส่วนนั้นจะพบว่าปฏิกิริยาในส่วนของการเกิดเป็นเมทานอลนั้นมีหลายขั้นตอนจึงเกิดความยุ่งยากและทำให้อัตราการผลิตนั้นเกิดขึ้นได้ช้ากว่าปฏิกิริยาในส่วนของการดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นเกิดไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าเพราะเป็นปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียว ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาในส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลนั้นถือเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยาโดยรวม จากสมการต่างๆ จะพบว่า สมการ 4.3 เป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอสเตอริ เอสเตอริดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกลายเป็นเมทานอลดังสมการ 4.4 และเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ดังสมการ 4.5 ในที่สุด โดยตลอดเวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ นั้นจะมีปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟดังสมการ 4.2 เกิดร่วมอยู่ด้วย ซึ่งโมเลกุลของน้ำจะทำปฏิกิริยากับแก๊สสังเคราะห์เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่สามารถกลับไปทำปฏิกิริยาใหม่

4.2.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$) ความดัน 40 บาร์ และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.15 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 และให้ค่าที่ค่อนข้างคงที่เมื่อ 3 ชั่วโมงผ่านไป และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 เช่นกัน และมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาผ่านไป จากกราฟจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

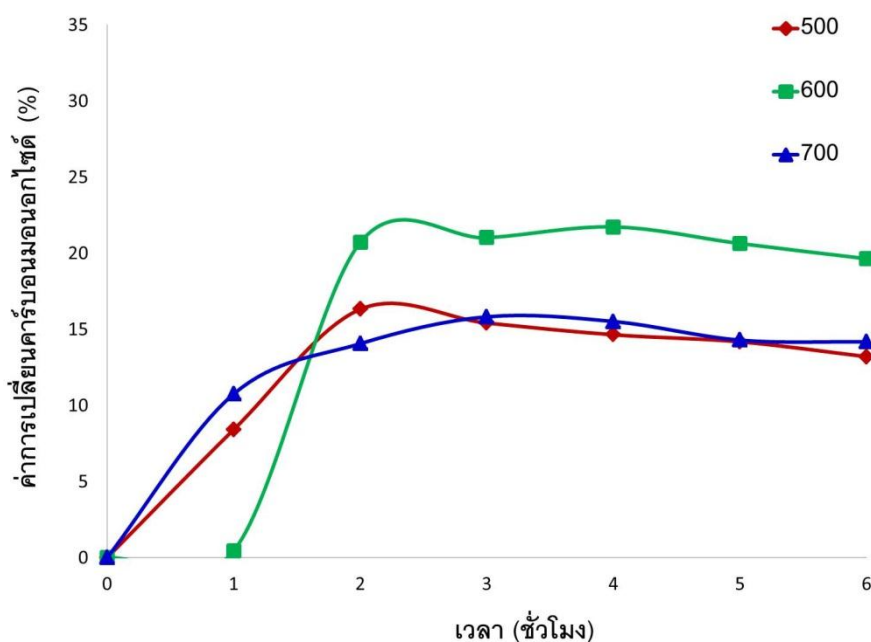


รูปที่ 4.15 ผลของวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)



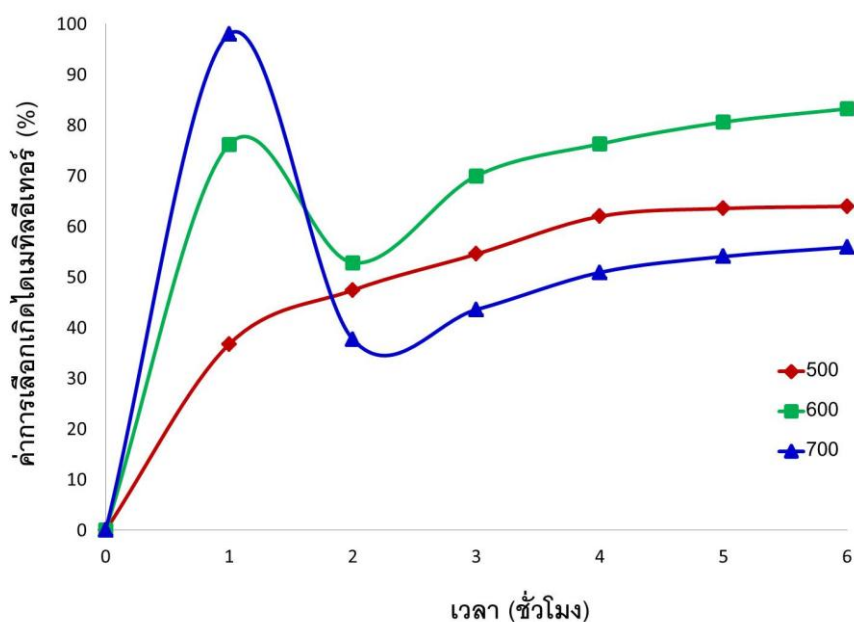
รูปที่ 4.16 ผลของวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4 ตัวทำละลาย เมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.16 แสดงค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากทั้งสองวิธีมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาเป็นไปในทางเดียวกัน ซึ่งสังเกตเห็นว่าชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นสูงมาก และลดต่ำลงที่ชั่วโมงที่ 2 หลังจากชั่วโมงที่ 2 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะมีการเพิ่มความดันของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 40 บาร์ ในระหว่างที่เพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สสังเคราะห์จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สะสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ชั่วโมงแรกของการเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูง และเมื่อเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสจะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม



รูปที่ 4.17 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1)

จากรูปที่ 4.17 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 และให้ค่าที่ค่อนข้างคงที่เมื่อ 3 ชั่วโมงผ่านไป เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4 ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.18 แสดงค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นสูง และลดลงที่ชั่วโมงที่ 2 หลังจากชั่วโมงที่ 2 ผ่านไป ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาไปในแนวทางเดียวกัน และเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมง ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ณ ชั่วโมงที่ 3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา (°C)	ค่าร้อยละการเปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
			DME	CO ₂	CH ₃ OH
Cu/ZnO /HZSM-5	65*	4.64	35.23	9.55	55.21
	500	15.41	54.54	25.92	19.53
	600	21.01	69.99	16.94	13.06
	700	15.82	43.58	32.30	24.12

* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

จากตารางที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 4.64 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 15.41 – 21.01

จากการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส ซึ่งจากการศึกษาการเกิดรีดักชันด้วยเทคนิค TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเกิดการรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า และให้ค่าร้อยละการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส นั่นแสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu⁰ ได้น้อยกว่า ซึ่ง Cu⁰ เป็นภาวะที่ว่องไวและพร้อมเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเกิดขึ้นได้น้อย ทำให้อัตราการสังเคราะห์เมทานอลเกิดช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เมื่อมีปริมาณเมทานอลต่ำ ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ จึงทำให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงตามไปด้วย [22] ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากตารางที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดคือร้อยละ 21.01 ทั้งนี้จากการศึกษาพื้นที่ผิวของอนุภาคด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวสูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาการเกิดรีดักชันด้วยเทคนิค

TPR ที่พบว่าเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำและให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันได้สูง นั้นแสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกันคือร้อยละ 15.41 และ 15.82 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ให้ค่าที่ไม่ต่างกันมาก แต่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากการศึกษาด้วยเทคนิค BET ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวน้อย และจากการศึกษาเกิดการรีดักชันด้วยเทคนิค TPR พบตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกันและให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักชันไม่ต่างกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงให้ค่าที่ไม่แตกต่างกันมาก แต่ให้ค่าที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

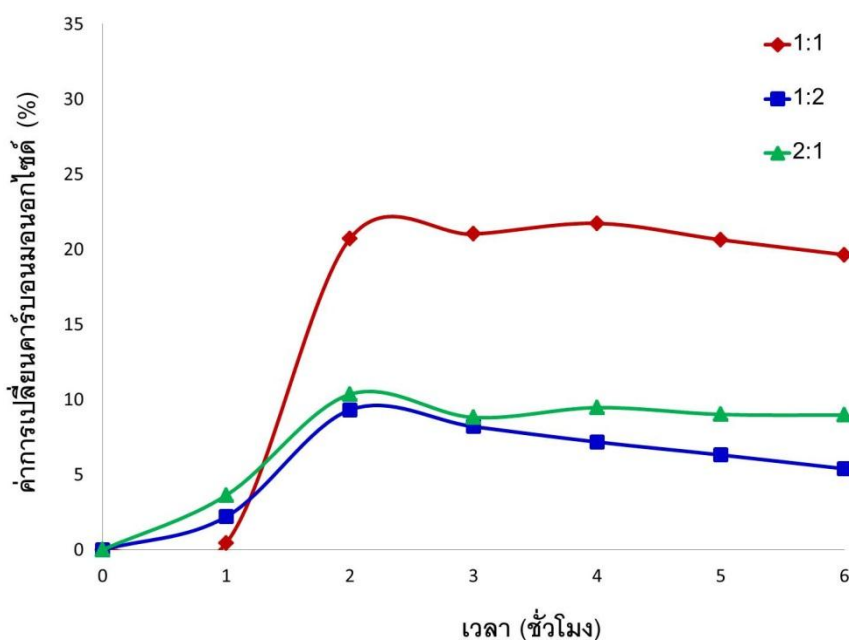
สำหรับค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากตารางที่ 4.11 ค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเท่ากับ 35.23 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์อยู่ในช่วง 43.58 – 69.99 ซึ่งพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้ค่าที่ต่ำกว่าเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าที่สูงกว่า ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาการเกิดดีไฮเดรชันเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้มากกว่า จึงทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากตารางที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุดคือร้อยละ 69.99 และเมื่ออุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับร้อยละ 54.54 และ 43.58 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูง ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาการเกิดดีไฮเดรชันเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้มากกว่า จึงทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส

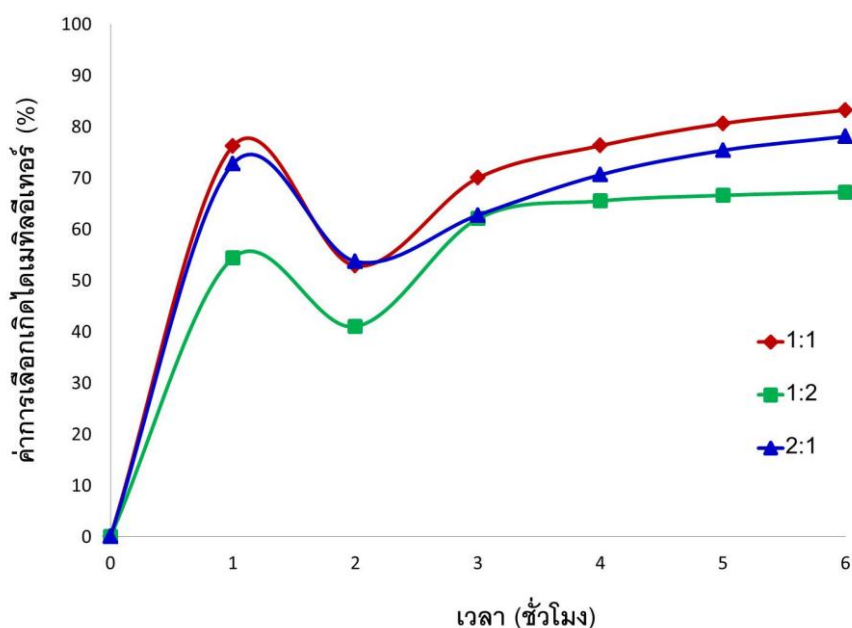
4.2.2 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

จากการศึกษาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ($CO/H_2/Ar = 48/48/4$) ความดัน 40 บาร์ และ

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างๆ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 และให้ค่าที่ค่อนข้างคงที่เมื่อ 3 ชั่วโมงผ่านไป จากรูปจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสเมื่อมีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป คือมีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง



รูปที่ 4.19 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ ตัวทำละลาย เมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)



รูปที่ 4.20 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสต่อคาร์บอนิล การเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4 ตัวทำละลาย เมทานอล 40 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.20 แสดงคาร์บอนิลของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างๆ (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าคาร์บอนิลของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นสูง และลดลงที่ชั่วโมงที่ 2 หลังจากชั่วโมงที่ 2 ผ่านไป คาร์บอนิลของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาไปในแนวทางเดียวกัน และเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมง ซึ่งเมื่ออัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป คือมีส่วนส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น จะให้คาร์บอนิลของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ลดลง

ตารางที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่างกัน (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) ณ ชั่วโมงที่ 3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมล Cu : Zn	ค่าร้อยละการเปลี่ยน CO (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)		
			DME	CO ₂	CH ₃ OH
Cu/ZnO /HZSM-5	1 : 1	21.01	69.99	16.94	13.06
	1 : 2	8.19	62.05	17.56	20.38
	2 : 1	8.80	62.74	25.84	11.42

จากตารางที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่าง ๆ (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ที่เท่ากันคือ 1:1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดคือร้อยละ 17.36 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป คือมีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากัน ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวมาก และจากการศึกษาการเกิดรีดักชันด้วยเทคนิค TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันได้ง่าย ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ และให้ค่าร้อยละการเกิดรีดักสูง นั้นแสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu⁰ ได้มาก ทำให้มีส่วนว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จึงส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูง

สำหรับค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ต่าง ๆ (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 600 องศาเซลเซียส) จากตารางที่ 4.12 พบว่าค่าร้อยละของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากันให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุดคือร้อยละ 69.99 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป คือมีสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นอยู่กับซีโอไลต์ HZSM-5 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกอัตราส่วนใช้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกันในปริมาณที่เท่ากัน ดังนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์จึงให้ค่าที่ไม่แตกต่างกันมาก

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสได้ ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีการที่ดำเนินการได้อย่างต่อเนื่อง ไม่จำเป็นต้องใช้ความดันสูงในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสมีลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน เนื่องจากการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ศูนย์กลางอนุภาคทำให้อนุภาคเกิดการสลายตัวเกิดเป็นอนุภาคทรงกลม และพบว่าอนุภาคบางส่วนเกิดการแตกของผิวของอนุภาคเพราะเกิดการสลายตัวที่เร็วเกินไป โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1000 นาโนเมตร ซึ่งเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ก็จะมีขนาดเล็กลง มีผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์เท่ากัน (600 องศาเซลเซียส) เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เปลี่ยนไป ส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ภาวะในการทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊ส ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$) 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เนื่องจากค่าร้อยละการเกิดเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไฟโรไลซิสสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งแสดงให้เห็นว่า CuO ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ได้ดีกว่า ซึ่ง Cu^0 เป็นภาวะที่มีความว่องไวและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 21.01 และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับร้อยละ 69.99

5.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษางานวิจัยต่อไปควรศึกษารูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารละลาย ผลของความถี่ของเครื่องอัลตราโซนิก ชนิดตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลายตั้งต้น การเผา เป็นต้น เนื่องจากตัวแปรเหล่านี้อาจจะส่งผลต่อลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

รายการอ้างอิง

- [1] Maschio, G., Lucchesi, A., and Stoppato, G. Production of syngas from biomass. Bioresource technology 48 (1994): 119 – 126.
- [2] วิชาการ. เทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology) เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดทางเลือก [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/3745> [1 มีนาคม 2553]
- [3] นิตยสารรถวันนี้. พลังงานทดแทน [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: http://www.vrclassiccar.com/content/sub_energy.php [1 มีนาคม 2553]
- [4] มন্ত্রী ทองคำ. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์และไอโซพาราฟินจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแคปซูล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [5] กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง, สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether). (พฤศจิกายน 2554)
- [6] Campbell, L.R. Biomass, Catalyst and liquid fuels. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1983.
- [7] Probst, R.F., and Hick E.R. Synthetic fuels. New York: McGraw-Hill, 1982.
- [8] Mii, T., and Hirotsu, K. Economic evaluation of a jumbo DME plant. Toyo Engineering Cooperation (TEC) chiba, Japan.
- [9] Ohno, Y. Recent situation and future development of DME direct synthesis technology. Japan, NKK Corporation.
- [10] Satterfield, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 2nd ed. USA: McGraw-Hill, 1991.
- [11] Barrier M., The ultimate ultrasound. Nation's Business 79 (September 1991) : 53-54
- [12] วิชาการ. ซีไอไลต์ [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/vblog/38694> [2553, มีนาคม 1]
- [13] Gürmen, S., Stopić, S., and Friedrich, B. Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis. Materials Research Bulletin 41(2006): 1882–1890.
- [14] Michel, C.R., López, E.R., and Zea, H.R. Synthesis of $GdCo_{1-x}Cu_xO_{3.8}$ ($x = 0, 0.15, 0.30$) perovskites by ultrasonic spray pyrolysis. Materials Research Bulletin 41(2006): 209–216.

- [15] K.H. Kim, J.K. Park, C.H. Kim, H.D. Park, H. Chang, and S.Y. Choi. Synthesis of SrTiO₃: Pr,Al by ultrasonic spray pyrolysis. Ceramics International 28(2002): 29–36.
- [16] Mwakikunga, B.W., Sideras-Haddad, E., and Maaza, M. First synthesis of vanadium dioxide by ultrasonic nebula-spray pyrolysis. Optical Materials 29(2007): 481–487.
- [17] Jokić, B., Drmanić, S., Radetić, T., Krstić, J., Petrović, R., Orlović, A., and Janačković, Dj. Synthesis of submicron carbon spheres by the ultrasonic spray pyrolysis method. Materials Letters 64(2010): 2173–2176.
- [18] Mohammad, A.A., Ali, M. Syntheses and characterization of Sr(OH)₂ and SrCO₃ nanostructures by ultrasonic method. Ultrasonics Sonochemistry 17(2010): 132–138.
- [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 zeolites. Fuel Processing Technology 89 (2008): 1281–1286.
- [20] Mao, D., Xia, J., Chen, Q., and Lu G. Highly effective conversion of syngas to dimethyl ether over the hybrid catalysts containing high-silica HMCM-22 zeolites. Catalysis Communications 10 (2009): 620–624.
- [21] แม้น อมรสิทธิ์และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
- [22] John, D.A., Maria, E.F., Seyed, A.D., Massoud, R.A., Mark, J.R., and Kenneth, S.S. Synthesis and characterization of iron-impregnated porous carbon spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis. CARBON 49(2011): 587–598.
- [23] สุรางคณา หัตถ์. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [24] Sung, W.O., Hyun, J.B., Young, C.B., and Yang, K.S., Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. Journal of Power Sources 173(2007): 502–509.

- [25] Liu, X.M., Lu, G.Q., Yan, Z.F., and Beltramini, J. Recent Advance in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. Industrial & Engineering Chemistry Research 42(2003): 6518-6530.
- [26] พรพิมาน ศรีสัตบุษย์. การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [27] Shi, L., Zeng, C., Jin, Y., Wang, T., and Tsubaki, N. A sol-gel auto-combustion method to prepare Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis. Catal. Sci. Technol 2(2012): 2569-2577.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ภาวะการทดลอง สัดส่วนแก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4
 อัตราการไหลสารตั้งต้น 40 มิลลิลิตร/นาที
 ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ปริมาณ 1 กรัม
 ปริมาณตัวทาละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร
 อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส
 ความดัน 40 บาร์

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCD

ตารางที่ ก1 แก๊สสารตั้งต้น CO/H₂/Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	H ₂	Ar	CO	
1	75043.3	5947.2	77132.9	12.97
2	1206.8	7025	77624.8	11.05
3	1185.5	6994.9	77777.3	11.12
AVG				11.71

ตารางที่ ก2 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมงที่	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	
1	309.4	1151.7	13428.7	2558.6	11.66
2	1217.2	6251.1	58053.2	5734.1	9.29
3	1213.1	5917.1	54743.4	5486.3	9.25
4	1238.1	5758.8	52796.1	5377.2	9.17
5	1227.4	5642.0	52448.9	4819.7	9.30
6	1213.0	5686.5	53527.0	4835.4	9.41

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ FID

ตารางที่ ก3 แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมงที่	พื้นที่		
	CO ₂	DME	MeOH
1	40221819.2	14168.2	218110917.5
2	366436714.5	39471965.0	133894350.8
3	329361805.2	127180675.0	130585489.2
4	293020357.9	272216039.5	50618782.6
5	266826974.2	314087592.4	46162236.2
6	137621850.9	341216354.4	42789528.8

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO)

ข้อมูล	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	เท่ากับ 79.55
	มวลโมเลกุลซิงก์ออกไซด์ (ZnO)	เท่ากับ 81.39
	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O, 99%)	เท่ากับ 232.59
	มวลโมเลกุลซิงก์ไนเตรต (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 98%)	เท่ากับ 297.47
กำหนดให้	ตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยโมลของ CuO:ZnO เท่ากับ 1:1	
	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม (CuO/ZnO)	
	สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรต ซิงก์ไนเตรต และ โซเดียมคาร์บอเนตตั้งสมการ ก1	



คอปเปอร์ 1 โมล : ซิงก์ 1 โมล เท่ากับ คอปเปอร์ออกไซด์ 1 โมล : ซิงก์ออกไซด์ 1 โมล

ดังนั้น น้ำหนักรวม คือ $79.55 + 81.39 = 160.94$ กรัม

$$\text{สัดส่วนมวล CuO} = 79.55/160.94 = 0.4943$$

$$\text{สัดส่วนมวล ZnO} = 81.39/160.94 = 0.5057$$

จากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม ต้องใช้ CuO 2.4715 กรัมต่อ ZnO 2.5285 กรัม

คิดเป็น CuO 0.03106 โมลต่อ ZnO 0.03106 โมล (จาก น้ำหนักกรัม/มวลโมเลกุล = น้ำหนักโมล)

- เตรียม CuO 0.03106 โมล จาก Cu(NO₃)₂·2.5H₂O ปริมาณ 7.2987 กรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนัก Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{น้ำหนักโมล CuO} \times \text{มวลโมเลกุล Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{\text{ร้อยละความบริสุทธิ์}} \\ &= \frac{0.03106 \times 232.59}{0.99} \\ &= 7.2987 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

- เตรียม ZnO 0.03106 โมล จาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 2.6H_2O$ ปริมาณ 9.4279 กรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนัก } Zn(NO_3)_2 \cdot 2.6H_2O &= \frac{\text{น้ำหนักโมล } ZnO \times \text{มวลโมเลกุล } Zn(NO_3)_2 \cdot 2.6H_2O}{\text{ร้อยละความบริสุทธิ์}} \\ &= \frac{0.03106 \times 297.47}{0.98} \\ &= 9.4279 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-ซีโอไลต์ HZSM-5 (CuZnO/HZSM-5) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี)

กำหนดให้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยโมล CuO:ZnO เท่ากับ 1:1

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

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม (Cu/ZnO/HZSM-5)

จาก น้ำหนักรวม คือ Cu/ZnO 2 กรัม + HZSM-5 1 กรัม = 3 กรัม

สัดส่วนมวล Cu/ZnO = $2/3 = 0.6667$

สัดส่วนมวล HZSM-5 = $1/3 = 0.3333$

ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม (CuZnO/HZSM-5) ต้องใช้ Cu/ZnO 0.6667 กรัมต่อ HZSM-5 0.3333 กรัม

3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้น

- ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\begin{aligned} \%CO &= \frac{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in} - \left(\frac{CO}{Ar}\right)_{out}}{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{in}} \times 100 \\ &= \frac{11.71 - 9.67}{11.71} \times 100 \\ &= 17.36 \end{aligned}$$

4. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์

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

$$\text{Area of wanted product} = \frac{(\text{FID Area})_{\text{product}}}{(\text{FID Area})_{\text{std}} \times \text{number of C in product}} \times \% \text{ CH}_4 \text{ in syngas}$$

สารมาตรฐาน (standard gas, std) คือ มีเทน (CH₄) ปริมาณ 10% ในแก๊สสังเคราะห์

- พื้นที่ของ CO₂

$$\begin{aligned} \text{Area of CO}_2 &= \frac{(\text{FID Area})_{\text{CO}_2}}{(\text{FID Area})_{\text{std}} \times \text{number of C in CO}_2} \times 10 \\ &= \frac{137621850.9}{404897573.4 \times 1} \times 10 \\ &= 3.39893 \end{aligned}$$

- พื้นที่ของ CH₃OH

$$\begin{aligned} \text{Area of CH}_3\text{OH} &= \frac{(\text{FID Area})_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(\text{FID Area})_{\text{std}} \times \text{number of C in CH}_3\text{OH}} \times 10 \\ &= \frac{42789528.8}{163294505 \times 1} \times 10 \\ &= 2.62039 \end{aligned}$$

- พื้นที่ของ CH₃OCH₃

$$\begin{aligned} \text{Area of CH}_3\text{OCH}_3 &= \frac{(\text{FID Area})_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}{(\text{FID Area})_{\text{std}} \times \text{number of C in CH}_3\text{OCH}_3} \times 10 \\ &= \frac{341216354.4}{121494854.3 \times 2} \times 10 \\ &= 14.04242 \end{aligned}$$

ดังนั้น

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

- %Selectivity ของ CO_2

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity of } \text{CO}_2 &= \frac{\text{Area of } \text{CO}_2}{\text{Area of all product}} \times 100 \\ &= \frac{3.39893}{(3.39893 + 2.62039 + 14.04242)} \times 100 \\ &= 16.94 \end{aligned}$$

- %Selectivity ของ CH_3OH

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity of } \text{CH}_3\text{OH} &= \frac{\text{Area of } \text{CH}_3\text{OH}}{\text{Area of all product}} \times 100 \\ &= \frac{2.62039}{(3.39893 + 2.62039 + 14.04242)} \times 100 \\ &= 13.06 \end{aligned}$$

- %Selectivity ของ CH_3OCH_3

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity of } \text{CH}_3\text{OCH}_3 &= \frac{\text{Area of } \text{CH}_3\text{OCH}_3}{\text{Area of all product}} \times 100 \\ &= \frac{14.04242}{(3.39893 + 2.62039 + 14.04242)} \times 100 \\ &= 69.99 \end{aligned}$$

ค

ผลการทดลอง

ภาคผนวก

ตาราง ค การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไฟโรไลซิส

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)
5	500	1 : 1	3.178
5	600	1 : 1	3.254
5	700	1 : 1	3.779
5	600	1 : 2	3.342
5	600	2 : 1	3.435

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพัชราพร เปาะและ เกิดเมื่อวันที่ 1 เมษายน พ.ศ.2529 ที่จังหวัดปัตตานี สำเร็จการศึกษาปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2550 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรระดับปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ วิชาการศึกษา 2553 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2555

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่า หัวข้อ “Synthesis of Nano Cu/ZnO Catalyst by Ultrasonic Spray Pyrolysis” ในงาน The 5th Regional Conference on Chemical Engineering “Moving towards a New Chapter in Chemical Engineering amongst ASEAN Region” จัดขึ้นโดย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และมหาวิทยาลัยบูรพา วันที่ 7-8 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2556 ที่เมืองพัทยา จังหวัดชลบุรี ประเทศไทย