

ผลของสารตั้งต้นต่อโครงสร้างและกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์
ระดับนาโนเมตรที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส



นางสาวปานจิตต์ แซ่ปุ่น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF PRECURSORS ON STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF Cu/ZnO NANOPARTICLES PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

ปานจิตต์ แซ่ปุ่น : ผลของสารตั้งต้นต่อโครงสร้างและกัมมันตภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (EFFECTS OF PRECURSORS ON STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF Cu/ZnO NANOPARTICLES PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 115 หน้า.

การสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ชนิดเบต้า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน สารละลายคอปเปอร์และซิงก์ตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วยไนเตรท อะซิเตต ซัลเฟตและคลอไรด์ สารละลายจะถูกทำให้เป็นละอองด้วยเครื่องอัลตราโซนิกแล้วผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในการไพโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะออกมาในรูปของโลหะออกไซด์ การใช้สารตั้งต้นและอุณหภูมิที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่ได้ การใช้สารประกอบไนเตรทและอะซิเตตจะทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิสูงแต่เมื่อใช้สารตั้งต้นคลอไรด์จะแปรผกผันกัน อนุภาคส่วนใหญ่ที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน ข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ใกล้เคียงอัตราส่วนที่เตรียมจริง ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้สามารถดูลักษณะทางสัณฐานวิทยา ขนาดผลึก องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและโครงสร้างผลึกได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM XRD EDX TPR และ BET ตามลำดับ การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ด้วยการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกซ์เบด ภายใต้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 20 มิลลิลิตร ต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO/Pd- β น้ำหนัก 0.25 กรัม จากการทดสอบจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว โดยมีสาเหตุหลักมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์เกิดการซินเทอริง

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5572045023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: DEACTIVATION / ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS / LPG SYNTHESIS

PANJIT SAEFUN: EFFECTS OF PRECURSORS ON STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF Cu/ZnO NANOPARTICLES PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS. ADVISOR: ASST. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 115 pp.

Synthesis gas to liquefied petroleum gas (LPG) was carried out by Cu-ZnO composite β -type zeolite catalyst. The ultrasonic spray pyrolysis (USP) method has been applied to directly prepare particle of Cu-ZnO catalyst from different precursors at various temperature under air with continuous process. Precursor solutions containing nitrate, acetate, sulphate and chloride of copper and zinc were atomized by ultrasonic, passed through pyrolysis reactor and converted to oxide compounds of copper and zinc. The size and shape of particle depended on the type of precursors and different the reaction temperatures. The crystallite size grew by increasing the temperature when use of nitrate and acetate solution but the crystal size was decreased when use of chloride and found that the particles are spherical with mixed large and small size. The USP presented efficient catalyst preparation technique for controlling atomic ratio with nearly desired ratio. The surface morphology, particle size, composition surface area and crystalline structure of Cu/ZnO catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), temperature-programmed reduction (TPR) and nitrogen adsorption-desorption (BET), respectively. The Cu-ZnO catalyst was tested the catalytic performance for LPG production by physical mixing with Pd- β which the reaction in the fixed-bed reactor under the low temperature (260°C) and pressure at 3 MPa, syngas flow rate of 20 ml/min ($H_2/CO/CO_2/Ar = 60/32/5/3$ by mole), 0.25g of Cu-ZnO/Pd- β catalyst. The experimental results indicated that the deactivation of Cu-ZnO catalysts was rather rapid where the sintering of copper has been considered as a main reason for the deactivation.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จได้ ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ประเสริฐ เรียบร้อย เจริญ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะ คอยช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน ที่ให้การสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำการวิจัย

ขอขอบคุณผู้ให้ข้อมูลสนับสนุนและคอยช่วยเหลือในการทำงานวิจัย นิสิตปริญญาเอก ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

งานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้รับเงินสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน ประจำปีงบประมาณ 2557

สุดท้ายนี้ ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และพี่น้องทุกคน ที่เป็นแรงผลักดัน และ ให้ความสนับสนุนในทุกๆ ด้าน จนสำเร็จการศึกษา

งานวิจัยนี้จะไม่ประสบความสำเร็จหากไม่มีผู้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือจากบุคคลดังกล่าว ขอขอบพระคุณทุกท่านที่กล่าวมาข้างต้นและที่มีได้เอ่ยนามถึง มา ณ ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูปภาพ.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	4
2.1.1 คุณสมบัติทั่วไปของแก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	4
2.2 ปฏิกริยาในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	6
2.2.1 ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของแก๊สสังเคราะห์ (hydrogenation).....	8
2.2.2 ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน (dehydration).....	8
2.2.3 ปฏิกริยาอวตอร์แก๊สชิฟท์ (water-gas shift reaction).....	9
2.3 แก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas).....	9
2.4 คำจำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.5 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10

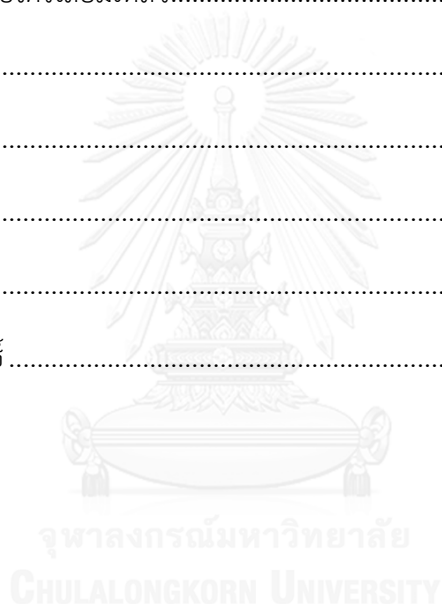
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตร	12
2.7 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.7.1 การเกิดพอยซอนิงบนตัวเร่งปฏิกิริยา (poisoning).....	12
2.7.2 การเกิดตะกักรันคาร์บอนและการเกิดโค้ก (fouling and coking).....	13
2.7.2.1 การเกิดคาร์บอนและโค้กบนโลหะ	13
2.7.2.2 การเกิดโค้กบนโลหะออกไซด์และซัลไฟด์.....	13
2.7.3 การเกิดกระบวนการด้วยความร้อน (thermal process) และการซินเทอริง (sintering).....	14
2.7.4 การสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์เนื่องจากสารประกอบที่ระเหยได้ (volatile compounds)	14
2.8 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับ.....	15
2.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.9.1 การตกตะกอน (precipitation).....	16
2.9.2 การดูดซับและการแลกเปลี่ยนไอออน (absorption and ion exchange)	17
2.9.3 การอิมเพรเกนชันหรือการฝังตัว (impregnation).....	18
2.9.4 การตกตะกอนร่วม (co-precipitation).....	19
2.9.5 อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (ultrasonic spray pyrolysis).....	19
2.9.5.1 ตัวทำละอองแบบอัลตราโซนิค (ultrasonic nebulizer)	19
2.9.5.2 เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส	20
2.10 การทรีตเมนต์ (treatment).....	23
2.10.1 การเผาหรือการแคลไซน์ (calcination).....	23
2.10.2 การรีดิวซ์ (reduction).....	23
2.11 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว	24
2.11.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการเกิดเมทานอล	24
2.11.1.1 โลหะว่องไว (active metal site).....	24

2.11.1.2 ตัวรองรับ (supporter)	24
2.11.1.3 ตัวส่งเสริม (promoter)	25
2.11.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน	25
2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	29
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย.....	29
3.1.1 สารเคมี.....	29
3.1.2 แก๊ส.....	30
3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	30
3.3 อุปกรณ์สำหรับงานวิเคราะห์.....	32
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	33
3.4.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX).....	33
3.4.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	34
3.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	35
3.4.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET).....	37
3.4.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR).....	39
3.4.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)	40
3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO).....	41
3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation method).....	41
3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (ultrasonic spray pyrolysis technique).....	41
3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd/ β -zeolite.....	42

3.6 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว	42
3.7 ตัวแปรที่ศึกษา.....	43
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	45
4.1 การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.1.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	45
4.1.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	49
4.1.3 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX.....	51
4.1.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน.....	52
4.1.5 การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	53
4.2 การศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส	54
4.2.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	54
4.2.1.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นไนเตรท) ด้วยเทคนิค XRD.....	54
4.2.1.2 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นอะซิเตต) ด้วยเทคนิค XRD.....	56
4.2.1.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นคลอไรด์) ด้วยเทคนิค XRD.....	57
4.2.1.4 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นซัลเฟต) ด้วยเทคนิค XRD.....	58
4.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	61
4.2.2.1 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นไนเตรท) ด้วยเทคนิค SEM.....	61
4.2.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นอะซิเตต) ด้วยเทคนิค SEM	62
4.2.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นคลอไรด์) ด้วยเทคนิค SEM.....	63
4.2.2.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นซัลเฟต) ด้วยเทคนิค SEM.....	64
4.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX.....	69

4.2.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน.....	71
4.2.5 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	72
4.2.5.1 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นไนเตรท วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	72
4.2.5.2 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นอะซิเตต วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	73
4.2.5.3 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นคลอไรด์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	74
4.2.5.4 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นซัลเฟต วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	75
4.3 ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	76
4.3.1 ผลของสภาวะในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์.....	77
4.3.1.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	77
4.3.1.2 ผลของความดันในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	78
4.3.1.3 ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	79
4.3.2 ผลของวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	80
4.3.3 ผลของสารตั้งต้นแต่ละชนิดและอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	84
4.3.3.1 ผลของการใช้สารตั้งต้นไนเตรทที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	84
4.3.3.2 ผลของการใช้สารตั้งต้นอะซิเตตที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	86
4.3.3.3 ผลของการใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	88

4.3.3.4 ผลของการใช้สารตั้งต้นซัลเฟตที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	91
4.3.4 ผลของสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	93
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	96
5.1 สรุปผลการวิจัย	96
5.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	96
5.1.2 การสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว	97
5.2 ข้อเสนอแนะ	97
รายการอ้างอิง	98
ภาคผนวก ก	104
ภาคผนวก ข	106
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	115



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	เปรียบเทียบ ระหว่างก๊าซธรรมชาติกับก๊าซหุงต้ม.....	24
ตารางที่ 4.1	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 °C โดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	47
ตารางที่ 4.2	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....	50
ตารางที่ 4.3	ปริมาณองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (ใช้สารตั้งต้นอะซิเตต) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX.....	51
ตารางที่ 4.4	การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (ใช้สารตั้งต้นอะซิเตต) ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET.....	52
ตารางที่ 4.5	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท, อะซิเตต, คลอไรด์และซัลเฟต (ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	60
ตารางที่ 4.6	อนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท, อะซิเตต, คลอไรด์และซัลเฟต (ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....	65
ตารางที่ 4.7	ปริมาณองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท อะซิเตต คลอไรด์และซัลเฟต (ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX.....	70

ตารางที่ 4.8 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท อะซิเตต คลอไรด์และซัลเฟต (ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET..	71
ตารางที่ 4.9 ปฏิกิริยา CO ₂ ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮบริด	81
ตารางที่ ข1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรท อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C	106
ตารางที่ ข2 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรท อุณหภูมิไฟโรไลซิส 800 °C	106
ตารางที่ ข3 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรท อุณหภูมิไฟโรไลซิส 900 °C	107
ตารางที่ ข4 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตต เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	107
ตารางที่ ข5 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตต อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C	108
ตารางที่ ข6 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตต อุณหภูมิไฟโรไลซิส 800 °C	108
ตารางที่ ข7 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตต อุณหภูมิไฟโรไลซิส 900 °C	109
ตารางที่ ข8 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์ อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C	109
ตารางที่ ข9 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์ อุณหภูมิไฟโรไลซิส 800 °C	110
ตารางที่ ข10 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์ อุณหภูมิไฟโรไลซิส 900 °C	110
ตารางที่ ข11 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟต อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C	111
ตารางที่ ข12 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟต อุณหภูมิไฟโรไลซิส 800 °C	111

ตารางที่ ข13 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟต อุณหภูมิ ไฟโรไลซิส 900 °C.....	112
ตารางที่ ข14 ข้อมูลขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาจากโปรแกรม semafore	113
ตารางที่ ข15 ข้อมูลร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา	114



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 กลไกของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันไปเป็นเมทานอล [10].....	8
รูปที่ 2.2 กลไกของการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอล [11]	8
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาต่าง ๆ จากก๊าซสังเคราะห์ ที่มา [6]	10
รูปที่ 2.4 วงจรเร่งปฏิกิริยา [12].....	10
รูปที่ 2.5 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [12]	11
รูปที่ 2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [16].....	15
รูปที่ 2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน [18].....	17
รูปที่ 2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับ	17
รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอ็บซุ่ม [18]	19
รูปที่ 2.10 กลไกการทำสารละลายให้เกิดเป็นละอองจากคลื่นความถี่สูง [20].....	20
รูปที่ 2.11 การเกิดละอองของเครื่องพ่นละอองแบบอัลตราโซนิค [20].....	20
รูปที่ 2.12 ขั้นตอนของกระบวนการเอสพี [21]	21
รูปที่ 2.13 กลไกของกระบวนการอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส [22].....	22
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	32
รูปที่ 3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	32
รูปที่ 3.3 หลักการทำงานของเทคนิค EDX [25].....	33
รูปที่ 3.4 เครื่อง EDX	33
รูปที่ 3.5 หลักการทำงานของเครื่อง (x-ray diffractometer) [29].....	35
รูปที่ 3.6 เครื่อง x-ray diffractometer	35
รูปที่ 3.7 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [31].....	36
รูปที่ 3.8 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM).....	37
รูปที่ 3.9 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยบีอีที [33]	38

รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง V_{DR} และ V_{t-plot} กับ V_{DR} และ S_{BET} [34]	38
รูปที่ 3.11 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET).....	39
รูปที่ 3.12 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)	40
รูปที่ 3.13 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
รูปที่ 3.14 ไดอะแกรมเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว	43
รูปที่ 3.15 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว	43
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง).....	46
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิก สเปรย์ ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C โดยเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมงและไม่ผ่านการเผา (สารตั้งต้นอะซิเตต อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1)	48
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม(ก) และ เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C (ข) (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300°C 5 ชั่วโมง).....	49
รูปที่ 4.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการ ตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (อุณหภูมิ 700°C ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR	53
รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค อัลตรา โซนิก สเปรย์ไฟโรไลซิส (สารตั้งต้นไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดย โมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เผาที่ 300°C 1 ชั่วโมง).....	55
รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค อัลตรา โซนิก สเปรย์ไฟโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดย โมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง).....	56

รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค
อัลตรา โซนิก สเปรย์ไพโรไลซิส (สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดย
โมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 600°C 2 ชั่วโมง)..... 57

รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค
อัลตรา โซนิก สเปรย์ไพโรไลซิส (ใช้สารตั้งต้นซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดย
โมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 1000°C 2 ชั่วโมง)..... 58

รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพ
โรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์
ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 300°C
1 ชั่วโมง) (ก) 700 °C (ข) 800 °C และ (ค) 900 °C..... 61

รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพ
โรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์
ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 300°C
5 ชั่วโมง) (ก) 700°C (ข) 800°C และ (ค) 900°C..... 62

รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพ
โรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์
ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 600°C
2 ชั่วโมง) (ก) 700°C (ข) 800°C และ (ค) 900°C..... 63

รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพ
โรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์
ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 1000°C
2 ชั่วโมง) (ก) 700°C (ข) 800°C และ (ค) 900°C..... 64

รูปที่ 4.13 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย
เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้น

ไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 M ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์
 เท่ากับ 1 : 1 (เผาที่ 300°C 1 ชั่วโมง)..... 66

รูปที่ 4.14 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย
 เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C โดยใช้สารตั้ง
 ต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์
 เท่ากับ 1 : 1 (เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง)..... 67

รูปที่ 4.15 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย
 เทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้น
 คลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์
 เท่ากับ 1 : 1 (เผาที่ 600°C 2 ชั่วโมง)..... 68

รูปที่ 4.16 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา .. 73

รูปที่ 4.17 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา
 โซนิค สเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1
 (ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและผ่านการเผาที่ 300°C 5
 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR 74

รูปที่ 4.18 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา .. 75

รูปที่ 4.19 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา .. 76

รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียม ... 77

รูปที่ 4.21 ผลของความดันต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียม .. 78

รูปที่ 4.22 ผลของน้ำหนัก/อัตราการใช้ (W/F) ต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อ..... 79

รูปที่ 4.23 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่.. 82

รูปที่ 4.24 แสดงกลไกของการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ [43]..... 83

รูปที่ 4.25 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบน
 ตัวเร่ง..... 83

รูปที่ 4.26 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่.. 84

รูปที่ 4.27 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบน ตัวเร่ง.....	85
รูปที่ 4.28 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่..	86
รูปที่ 4.29 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบน ตัวเร่ง.....	87
รูปที่ 4.30 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่..	89
รูปที่ 4.31 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบน ตัวเร่ง.....	90
รูปที่ 4.32 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่..	91
รูปที่ 4.33 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบน ตัวเร่ง.....	92
รูปที่ 4.34 ผลการเปรียบเทียบของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอป เปอร์/.....	93
รูปที่ 4.35 ผลการเปรียบเทียบของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊ส ปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตรา โซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นและอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่างกันและPd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H ₂ /Ar/CO ₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก).....	94

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในสภาวะการณ์ปัจจุบันปัญหาความต้องการใช้พลังงานในประเทศมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้การพัฒนาเชื้อเพลิง เช่น แก๊สปิโตรเลียมเหลว มีแนวโน้มปรับราคาสูงขึ้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องหาแหล่งพลังงานอื่นๆ มาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว สำหรับพลังงานทางเลือกที่น่าจะนำมาทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ วัสดุชีวมวล (biomass) หรือถ่านหินสะอาด (clean coal) ซึ่งเทคโนโลยีการแปรรูปเชื้อเพลิงเหล่านี้เป็นพลังงานความร้อนอยู่ด้วยกันหลายวิธี แต่วิธีที่น่าสนใจมากที่สุดวิธีหนึ่งคือการใช้ กระบวนการ (gasification) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและยั่งยืน โดยมีข้อดีคือสามารถเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในรูปของแก๊สเชื้อเพลิงทำให้เกิดความสะดวกในการใช้งาน อย่างไรก็ตามการพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ก็ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาเพื่อให้ได้มาซึ่งเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ๆ [1]

จากการศึกษาทางฟิสิกส์และเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคหรือผลึกในระดับนาโน ทำให้ทราบว่าอนุภาคนาโนสามารถแสดงพฤติกรรมและสมบัติที่แตกต่างไปจากวัสดุที่มีขนาดอนุภาคหรือผลึกที่มีขนาดใหญ่ ถึงแม้ว่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันก็ตาม ความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้จึงเป็นความน่าสนใจในการคิดค้นและพัฒนาหาวิธีการใหม่ๆ ที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนให้มีคุณสมบัติตรงกับความต้องการที่จะนำไปใช้งานได้เหมาะสม [2] และเป็นที่ยอมรับกันว่าปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กระบวนการและเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้จากหลากหลายวิธี เช่น วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีการอิมเพกเนชัน (impregnation) และวิธีการโซล-เจล (sol-gel) ซึ่งวิธีดังกล่าวจะใช้เวลาค่อนข้างมาก สารตั้งต้นที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง และไม่สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคเล็กระดับนาโนเมตรได้ [3, 4] ดังนั้นเราจึงสนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (ultrasonic spray pyrolysis) ซึ่งเป็นนวัตกรรมใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นให้สามารถผลิตวัสดุต่างๆ ได้หลากหลาย เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์หรือไม่เป็นโลหะออกไซด์ เซรามิก วัสดุเรืองแสง เป็นต้น วิธีการนี้สามารถสังเคราะห์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันอนุภาคที่ได้ไม่จับตัวกันรูปร่างของอนุภาคส่วนใหญ่เป็นทรงกลม และสามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนเมตรได้ [5]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสเพื่อใช้ในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว
2. ศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1. พัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ให้มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรด้วยการอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส
2. วิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
3. ศึกษาการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ด้วยอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ต่อซิงก์ คือ 1:1 และที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส
 - อุณหภูมิในช่วง 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส
 - สารตั้งต้นระหว่าง คอปเปอร์แอกซิเตต:ซิงก์แอกซิเตต, คอปเปอร์ซัลเฟต:ซิงก์ซัลเฟต, คอปเปอร์คลอไรด์:ซิงก์คลอไรด์ และ คอปเปอร์ไนเตรท:ซิงก์ไนเตรท

3. ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ชนิดเบต้า ที่ 1:1
4. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค
 - Temperature programmed reduction of H₂ (TPR)
 - X-ray diffractometer (XRD)
 - Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)
 - N₂ physisorption (BET)
 - Scanning electron microscope (SEM)
5. ทดสอบการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - เครื่องปฏิกรณ์แบบfixed-bed
 - อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์
 - อัตราการป้อนก๊าซสารตั้งต้น (CO/CO₂/H₂/Ar = 32/5/60/3) 20 มิลลิลิตรต่ออนาที
6. วิเคราะห์ สรุปลผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สปิโตรเลียมเหลว

แก๊สปิโตรเลียมเหลว หมายถึง “แก๊สไฮโดรคาร์บอนเหลว คือ โพรเพน โพรพิลีน นอร์มัล บิวเทน ไอโซบิวเทน หรือบิวทีลีน อย่างใดอย่างหนึ่ง หรือหลายอย่าง ผสมกันเป็นส่วนใหญ่” โดยทั่วไปเรามักเรียก แก๊สปิโตรเลียมเหลวนี้อีกว่า แก๊สเหลว หรือแก๊สหุงต้ม ส่วนในทางการค้าและอุตสาหกรรม ชื่อที่เรารู้จักกันดี คือ แอล พี แก๊ส (LP GAS) หรือ แอล พี จี (LPG) ซึ่งเป็นอักษรย่อ มาจาก liquefied petroleum gas แก๊สปิโตรเลียมเหลวมีสภาพเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ โดยมีน้ำหนักประมาณ 1.5-2 เท่าของอากาศ การที่ได้ชื่อว่าเป็นปิโตรเลียมเหลวเนื่องจากแก๊สจะถูกอัดให้อยู่ในสภาพของเหลวภายใต้ความดันเพื่อสะดวกต่อการเก็บและการขนส่ง เมื่อลดความดัน แก๊สเหลวนี้อาจกลายเป็นไอสามารถนำไปใช้งานได้

แก๊สปิโตรเลียมเหลวเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสำคัญในปัจจุบัน ซึ่งจะใช้กันอย่างแพร่หลาย ทั้งในครัวเรือน ร้านอาหาร ภัตตาคาร พาณิชยกรรม อุตสาหกรรม และในรถยนต์ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่ขนส่งสะดวกไม่เปลืองที่เก็บ และที่สำคัญคือ เผาไหม้แล้วเกิดเขม่าน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่น

แก๊ส LPG มีองค์ประกอบหลักคือ โพรเพน (C_3H_8) และบิวเทน (C_4H_{10}) ซึ่งสัดส่วนจะเป็นเท่าใดนั้นจะขึ้นกับผู้ผลิต อาจจะเป็นโพรเพน 100% หรือเป็นบิวเทน 100% ก็ได้ ในประเทศไทย ก็จะมีส่วนผสมที่โพรเพน 50% + บิวเทน 50% แล้วก็มีโพรเพน 70% + บิวเทน 30% และในปัจจุบันจะเป็นโพรเพน 60% + บิวเทน 40%

2.1.1 คุณสมบัติทั่วไปของแก๊สปิโตรเลียมเหลว [6]

คุณสมบัติทางกายภาพของ LPG

คุณสมบัติทางกายภาพ ณ สถานะเป็นของเหลว

จุดเดือด และสภาวะวิกฤติ

- แอลพีจีมีจุดเดือดต่ำมาก โดยหากเป็นแอลพีจีที่มีส่วนประกอบเป็นโพรเพนจะมีจุดเดือดที่ -

42 องศาเซลเซียส

ความหนาแน่น ปริมาตรจำเพาะและความถ่วงจำเพาะ

- แก๊สปิโตรเลียมเหลวในสถานะที่เป็นของเหลวจะเบากว่าน้ำ โดยค่าความถ่วงจำเพาะของแอลพีจีที่มีส่วนประกอบเป็นโพรเพนเหลวที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 0.5077

ความหนืด

- แก๊สปิโตรเลียมเหลวในสภาพของเหลวจะมีความหนืดน้อยมาก (ความหนืดของน้ำเท่ากับ 1 เซนติพอยต์) จากคุณสมบัติอันนี้ ทำให้แก๊สเหลวรั่วซึมได้ง่ายกว่าของเหลวชนิดอื่น

ความดันไอ (vapor pressure)

- แก๊สแอลพีจีเมื่อถูกบรรจุอยู่ในภาชนะปิดภายใต้ความดันจะมีสถานะเป็นของเหลว แอลพีจีเหลวระเหยเป็นไอเต็มช่องว่างที่อยู่เหนือระดับส่วนที่เป็นของเหลว

ความร้อนจำเพาะ

- เมื่ออยู่ในสถานะของเหลว ความดันคงที่ 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนจำเพาะของแอลพีจีที่มีส่วนประกอบเป็นโพรเพนเท่ากับ 0.6023

สัมประสิทธิ์การขยายตัว

- แก๊สปิโตรเลียมเหลวมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่ 15 องศาเซลเซียส

ความหนาแน่น ปริมาตรจำเพาะและความถ่วงจำเพาะ

- ที่อุณหภูมิ 15.50 องศาเซลเซียส (60°F) ณ ความดันบรรยากาศ โพรเพน มีค่าความถ่วงจำเพาะเมื่อเป็นแก๊ส เท่ากับ 1.5 ดังนั้นแก๊สปิโตรเลียมเหลวในสถานะที่เป็นแก๊สจะหนักกว่าอากาศเมื่อเกิดการรั่วไหลขึ้นแก๊สจะไปรวมตัวอยู่ในที่ต่ำ

ความสามารถในการอัดตัวของแก๊สแอลพีจี (compressibility factor)

- ที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ โพรเพนมีค่า $Z = 0.984$

ค่าออกเทน (octane number)

- แก๊สแอลพีจีมีค่าออกเทนสูง ประมาณ 95-110 ซึ่งสูงกว่าค่าออกเทนของน้ำมันเบนซิน จึงเหมาะกับการใช้เป็นเชื้อเพลิงของรถยนต์มาก

อัตราส่วนปริมาตรของเหลว/แก๊ส (liquid/vapor volume ratio)

- แอลพีจีเหลวเมื่อระเหยและเปลี่ยนสถานะไปเป็นแก๊ส ปริมาตรจะเปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก กล่าวคือที่อุณหภูมิ 15.5 องศาเซลเซียส (60 °F) โพรเพนเหลว 1 หน่วยปริมาตร เมื่อกลายเป็นแก๊ส จะมีปริมาตรเป็น 274 หน่วย

ปริมาณอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ (air requirement)

- แก๊สแอลพีจีเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ทั้งหมดก็จะกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

คุณประโยชน์ของแก๊ส LPG

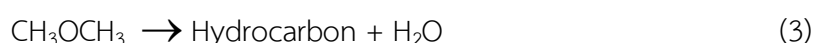
- เป็นเชื้อเพลิงที่นำมาใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงมีการเผาไหม้สมบูรณ์
- ลดการสร้างแก๊สเรือนกระจก ซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อน
- มีราคาถูก
- แก๊สอยู่ในสภาพแรงดันต่ำ 180 psi
- อัตราการสิ้นเปลืองแก๊สเทียบเท่ากับการใช้น้ำมันเบนซิน
- อุปกรณ์มีราคาถูกกว่าอุปกรณ์แก๊ส NGV

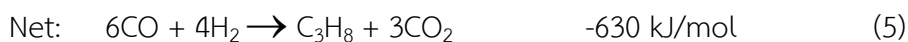
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบ ระหว่างก๊าซธรรมชาติกับก๊าซหุงต้ม [7]

ข้อเปรียบเทียบ	แก๊สธรรมชาติ	แก๊สหุงต้ม (LPG)
ความปลอดภัย	มีความปลอดภัยสูงเนื่องจากเบากว่าอากาศเมื่อเกิดการรั่วไหลจะลอย ขึ้นสู่อากาศทันที	เนื่องจากหนักกว่าอากาศเมื่อเกิดการรั่วไหลจะกระจายอยู่ตามพื้นราบ
ความพร้อมในการนำมาใช้งาน	สถานะเป็นแก๊สนำไปใช้ได้เลย	สถานะเป็นของเหลว ต้องทำให้เป็นแก๊ส ก่อนนำไปใช้งาน
ประสิทธิภาพการเผาไหม้	เผาไหม้ได้สมบูรณ์	เผาไหม้ได้สมบูรณ์
คุณลักษณะของเชื้อเพลิง	ไม่มีสี ไม่มีกลิ่นเผาไหม้ปราศจากเขม่าและกำมะถัน	ไม่มีสีไม่มีกลิ่นแต่โดยทั่วไปจะเติมสารเคมีเพื่อความปลอดภัย

2.2 ปฏิกริยาในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

ในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาซึ่งประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและซีโอไลต์ จะต้องผ่านขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาดังต่อไปนี้ (ค่าเอนทัลปีคำนวณที่สภาวะมาตรฐาน, 25°C และ 1 atm)





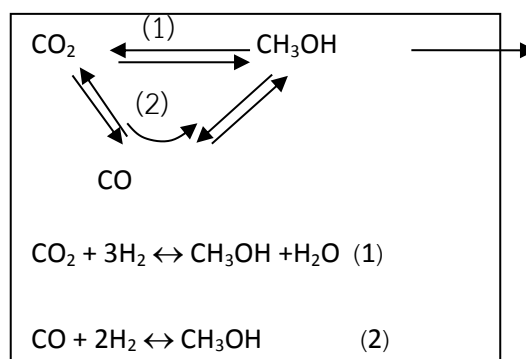
การสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวโดยทั่วไปจะสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิและความดันสูง โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ ทำงานร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งเป็นหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ และการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยากัดหรือซีโอไลต์ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการด้านบน การสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์จะเริ่มจากปฏิกิริยาการเกิดเมทานอล ดังสมการที่ 1 และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นไฮโดรคาร์บอน ดังสมการที่ 2 3 และ 4 ซึ่งจะพบว่าปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล หรือสรุปได้ว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์จะถูกจำกัดด้วยความสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ในปฏิกิริยาเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น ปฏิกิริยาคายความร้อนที่สูง ดังนั้นการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญ ซึ่งวัตถุประสงค์ในการศึกษาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ควรจะเป็น C_3 และ C_4 พาราฟิน [8]

ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

- ความว่องไวในการเกิดเมทานอลและความต้านทานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ต่อไอน้ำ
- ความสามารถในการเปลี่ยนของเมทานอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์ไปยังแพลเลเดียม-เบต้าซีโอไลต์
- ความกว้างของรูพรุนในเบต้าซีโอไลต์จะช่วยในการแพร่กระจายของเมทานอลและผลผลิตไฮโดรคาร์บอนซึ่งจะยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิภายในรูพรุน[9]

2.2.1 ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของแก๊สสังเคราะห์ (hydrogenation)

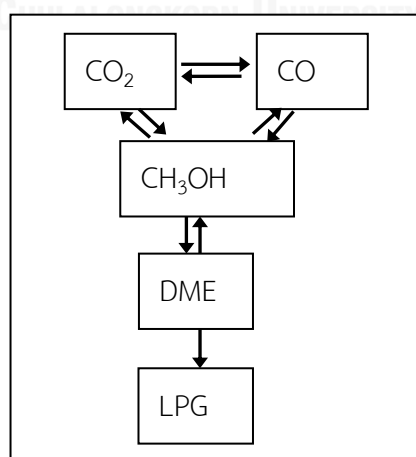
ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันเป็นปฏิกริยาที่เปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ (CO , CO_2 , H_2) ไปเป็นเมทานอล โดยกลไกการเปลี่ยนเป็นเมทานอลจะเปลี่ยนจาก CO , CO_2 ไปเป็นเมทานอล โดยมีกลไกดังรูป



รูปที่ 2.1 กลไกของการเกิดปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันไปเป็นเมทานอล [10]

2.2.2 ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน (dehydration)

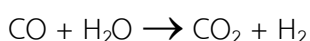
ปฏิกริยาการดึงน้ำออกเป็นปฏิกริยาที่เปลี่ยนเมทานอลให้กลายเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME) และน้ำและจะเปลี่ยนจากไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวและน้ำ ตามลำดับ โดยในกระบวนการนี้จะขึ้นกับตำแหน่งกรดในตัวซีโอไลต์ ซึ่งถ้ามีปริมาณของตำแหน่งกรดมากก็จะส่งผลให้เมทานอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้มากซึ่งสามารถทำให้มีโอกาสดในการเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลวมากขึ้น โดยกลไกการเกิดปฏิกริยาจะแสดงดังรูป



รูปที่ 2.2 กลไกของการเกิดปฏิกริยาการดึงน้ำออกของเมทานอล [11]

2.2.3 ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (water-gas shift reaction)

ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟท์เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนดังสมการข้างล่าง ซึ่งจะพบว่าปฏิกิริยานี้สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ เรียกว่าปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟท์ย้อนกลับ (reverse water gas shift, RWGS) ซึ่งก็คือปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์นั่นเอง

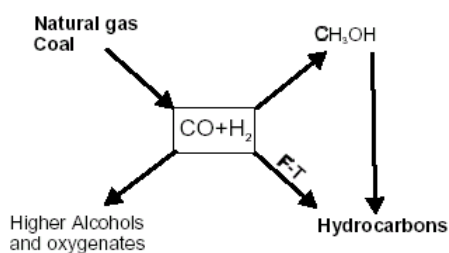


การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน จะใช้พลังงานสูง จึงไม่คุ้มค่าในทางอุตสาหกรรม วิธีการที่เหมาะสมคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยลดพลังงานในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ได้แก่ นิกเกิล (Ni) พาลาเดียม (Pd) แพลตตินัม (Pt) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวอาจเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นตัวรองรับ [6] ซึ่งสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ต้องมีคุณสมบัติที่สอดคล้องกับกระบวนการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ

1. มีพื้นที่ผิว (surface area) และบริเวณว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยา (active site) สูง
2. สามารถเกิดการดูดซับ (adsorbtion) สารตั้งต้นได้แก่ CO_2 และ H_2 ได้ดี
3. สามารถเกิดการคายซับ (desorbtion) สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ดี
4. มีลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ และโครงสร้างทางเคมี ที่เหมาะสมกับการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

2.3 แก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas)

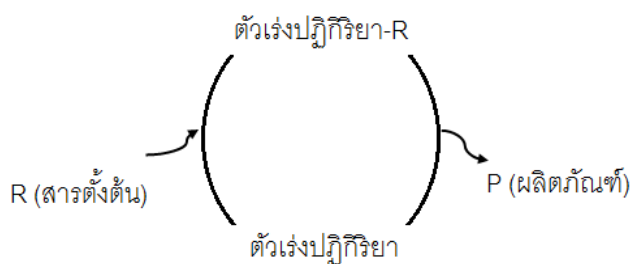
แก๊สสังเคราะห์เป็นแก๊สผสมของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยแก๊สสังเคราะห์จะได้จากกระบวนการแกสซิฟิเคชันของชีวมวลที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ โดยแก๊สผสมจะนิยมนำไปใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล ส่วนการแยกใช้จะนิยมนำไปใช้ในกระบวนการกลั่น หรือ ใช้ในการผลิตสารเคมีต่างๆ เป็นต้น



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาต่างๆ จากแก๊สสังเคราะห์ [6]

2.4 คำจำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ “คะตะไลซิส” (catalysis) มาจากคำภาษากรีกสองคำได้แก่ คำว่า คะตะ (cata) หมายถึงการหัก (down) ส่วน “ไลซิส” มาจากคำว่าไลซีน (lysein) หมายถึงการแยกออกหรือแตกออกดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงมีความหมายว่าเป็นสารที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะในโมเลกุล และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก อย่างไรก็ตาม เบอร์เซเลียสได้ให้คำจำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้อีกแห่งหนึ่งว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งโดยไม่เกิดการสูญเสียในกระบวนการ” หรือตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายในรูปวงจรเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.1 วงจรเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 2.4 แสดงว่าไม่มีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ [12]

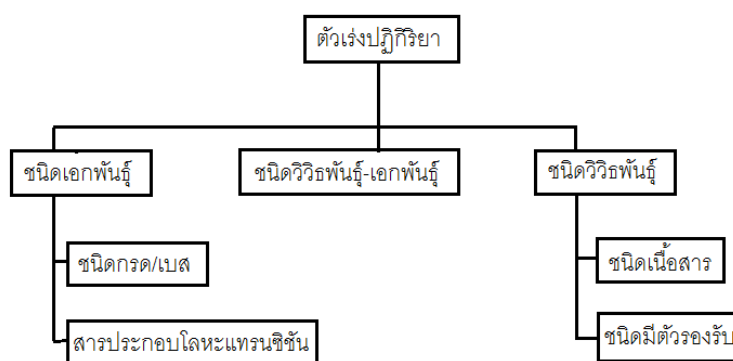


รูปที่ 2.4 วงจรเร่งปฏิกิริยา [12]

2.5 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากสถานะ (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นหรือไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน หรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (heterogeneous) ชนิดที่สองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีขอบเขตของสถานะ โดยสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น

สามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน หรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (homogeneous) ส่วนชนิดที่สามคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์-เอกพันธ์ (hydrogenized homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ แต่ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน สาเหตุเนื่องมาจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 2.5 [12]



รูปที่ 2.5 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดี่ยวยังมีข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม คือ มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงกว่า แต่อุปสรรคที่สำคัญของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ทำได้ยาก ทั้งๆ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีมากมายและยังมีความหลากหลายในการนำมาประยุกต์ใช้ แต่กระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เป็นสิ่งจำเป็น ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหา การแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ทางออกที่ดีที่สุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม มีลักษณะเป็น ของแข็ง มีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของอนุภาคสูง อยู่บนตัวรองรับ ที่มีความเสถียรสูง ทนต่อสารเคมีและความร้อน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว นอกจากนี้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ประกอบด้วยอะตอมที่ถูกฝังอยู่ด้านในจำนวนมากซึ่ง ไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ในทางการค้าไม่เพียงแต่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความจำเพาะสูงเหมือนในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวเท่านั้น แต่ต้องการความสะดวกในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มี 7 ขั้นตอน ดังนี้ [13]

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (external diffusion)
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (internal pore diffusion)
3. การดูดซับ (adsorption)

4. การเกิดปฏิกิริยาเคมี (reaction)
5. การคาย (desorption)
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยขั้นตอนที่ 3 – 5 นั้นเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จึงควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเพื่อความไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตร

ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน คือ ขนาดเล็ก อัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ช่วยเพิ่มพื้นผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยการทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง เป็นวิธีหนึ่งช่วยลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [14] โดยทั่วไปมี ขนาดประมาณ 1-50 นาโนเมตร

2.7 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัญหาหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำให้สูญเสียความไวต่อปฏิกิริยา เมื่อมีการใช้งานหรือขณะใช้งาน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (deactivation) ซึ่งการเสื่อมสภาพเกิดได้จากหลายสาเหตุ ซึ่งจะส่งผลต่อทั้งทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป จนไม่สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ ซึ่งสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีดังต่อไปนี้ [15]

2.7.1 การเกิดพอยซอนิงบนตัวเร่งปฏิกิริยา (poisoning)

การเกิดพอยซอนิงบนตัวเร่งปฏิกิริยา (poison) เป็นการเสื่อมสภาพที่เกิดจากการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (strong chemisorption) ของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ หรือสารปนเปื้อน (poison) บนพื้นที่กัมมันต์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งความรุนแรงของการเกิดพอยซอนิงจะขึ้นกับความแรงในการดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการบดบังการทำงานของตำแหน่งกัมมันต์ และทำให้ความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นและการกระตุ้นของปฏิกิริยาลดลง สำหรับสารพอยซอนิงโมเลกุลใหญ่ที่ดูดซับภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้การแพร่ของสารตั้งต้นและสาร

ผลิตภัณฑ์ลดลงด้วย ซึ่งแนวทางป้องกันการเกิดพอยซอनि้งทำได้โดยการจำกัดหรือการลดปริมาณของ สารปนเปื้อนที่เป็นสาเหตุให้เกิดพอยซอनि้งและสามารถชะลอการเกิดได้โดยการเลือกสภาวะของ ปฏิกริยาให้มีความแรงของการดูดซับลดลงเพื่อจำกัดให้สารพอยซอนิ้งสะสมเฉพาะบริเวณผิวนอกของ อนุภาคตัวเร่งปฏิกริยา โดยปฏิกริยาภายในรูพรุนยังคงสามารถดำเนินต่อไปได้ [16]

2.7.2 การเกิดตะกรันคาร์บอนและการเกิดโค้ก (fouling and coking)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกริยาเนื่องจากตะกรันของคาร์บอนซึ่งเกิดจากการสะสมของ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในวัฏภาคของไหลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ ถูกปกคลุมบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกริยาจนเกิดการอุดตัน ถ้ามีตะกรันเกิดขึ้นมากจะมีชั้นของ คาร์บอนปกคลุมอนุภาคของตัวเร่งปฏิกริยาและจะส่งผลให้ช่องว่างภายในเครื่องปฏิกริยาอุดตัน การ สะสมของคาร์บอนและการเกิดโค้กของตัวเร่งปฏิกริยาที่มีรูพรุนจะพบบ่อย โดยกลไกการเกิดจะเริ่ม จากการดูดซับเชิงเคมีของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ ซึ่งอาจจัดให้เป็นการเกิดพอยซอนิ้งรูปแบบหนึ่ง ได้ แต่เนื่องจากการเกิดคาร์บอนและโค้กจะส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกริยาอย่าง ชัดเจน [16]

2.7.2.1 การเกิดคาร์บอนและโค้กบนโลหะ

ลักษณะการเกิดคาร์บอนสะสมและโค้กในตัวเร่งปฏิกริยาโลหะบนตัวรองรับและผลกระทบที่ มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยา สามารถแบ่งออกเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

1. คาร์บอนดูดซับเชิงเคมีแบบชั้นเดียว หรือดูดซับเชิงกายภาพแบบหลายชั้นบนผิวของ ตัวเร่งปฏิกริยา ชัดขวางโมเลกุลของสารตั้งต้นไม่ให้เข้าถึงตำแหน่งกัมมันต์ของโลหะ
2. ชั้นคาร์บอนแผ่ขยายออกไปจนเคลือบโลหะทั้งอนุภาค ทำให้อนุภาคนั้นไม่สามารถใช้เร่ง ปฏิกริยาได้อีก
3. คาร์บอนสะสมอุดตันรูพรุนขนาดเล็ก ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนของ ตัวเร่งปฏิกริยาได้

2.7.2.2 การเกิดโค้กบนโลหะออกไซด์และซัลไฟด์

การเกิดโค้กบนโลหะออกไซด์และซัลไฟด์เป็นผลจากการแตกตัวไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นสารตั้ง ต้นของโค้กผ่านการเร่งปฏิกริยาด้วยตำแหน่งกรด การเกิดโค้กในกระบวนการมีหลายชนิดซึ่งจะแปร ตามเวลาการใช้งานและอุณหภูมิ

การป้องกันการเกิดโค้กสามารถทำได้โดยการปรับสภาวะของปฏิกริยาให้เหมาะสม ซึ่งจะช่วย ยับยั้งการเกิดและการขยายขนาดของคาร์บอนหรือโค้ก การเติมโลหะบางชนิดลงไปเพื่อช่วยลดขนาด

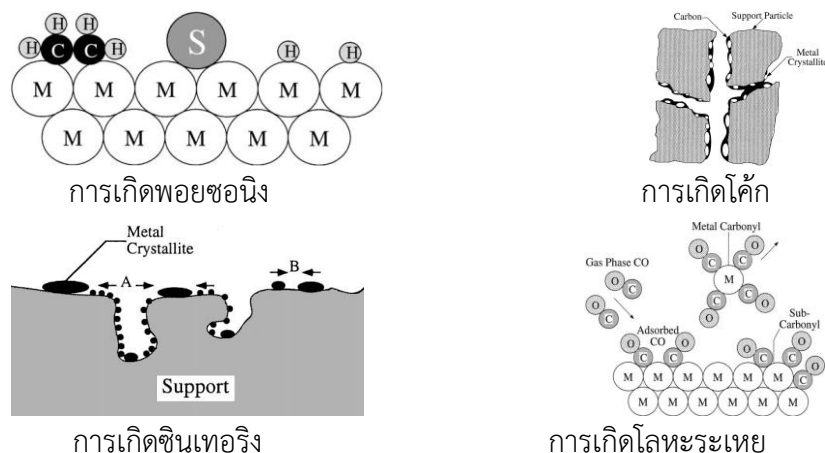
กลุ่มอะตอมของโลหะวงไวบนพื้นผิวทำให้ขนาดและการแปรสภาพเป็นโค้กลดลง และการเลือกใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ก็จะช่วยลดการอุดตันของรูพรุนเนื่องจากการเกิดโค้กที่สะสมภายใน

2.7.3 การเกิดกระบวนการด้วยความร้อน (thermal process) และการซินเทอริง (sintering)

ซินเทอริงเป็นการลดตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งเกิดจากผลึกขนาดเล็กเคลื่อนที่ไปบนพื้นผิวของตัวรองรับ เมื่อมีการชนกันกับผลึกข้างเคียงจะเกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยจะมีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นผลเนื่องมาจากความร้อนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงมาก การซินเทอริงสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือชนิดและการกระจายตัวของผลึกโลหะ พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา สารปนเปื้อน และการใช้ตัวสนับสนุนเพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะทำให้เสถียรภาพของผลึกโลหะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและเกิดการรวมตัวกันได้ยากขึ้น แนวทางการป้องกันคือ การเลือกภาวะดำเนินการของปฏิกิริยาให้เหมาะสมและปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะ นอกจากนั้นอาจทำได้โดยการเติมโลหะบางชนิดที่มีจุดหลอมเหลวสูงลงไป เพื่อเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

2.7.4 การสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์เนื่องจากสารประกอบที่ระเหยได้ (volatile compounds)

เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกลไกการระเหิดเป็นไอของโลหะแต่ปัญหานี้จะเกิดน้อยเนื่องจากการเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงมาก (มากกว่า 1000 องศาเซลเซียส) ส่วนใหญ่โลหะกัมมันต์จะสูญเสียเนื่องจากการเกิดโลหะระเหย (volatile metal) เช่น การเกิดสารประกอบคาร์บอนิลของโลหะ ออกไซด์ ซัลไฟด์ ซึ่งจะเกิดได้ที่อุณหภูมิไม่สูงนัก โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสภาวะนี้คือ ความดันของระบบ อุณหภูมิการระเหยได้ของสารแต่ละชนิด นอกจากนี้ยังขึ้นกับขนาดผลึกของโลหะและชนิดของตัวรองรับ โดยผลึกที่มีขนาดเล็กจะเกิดการสูญเสียจากภาวะนี้ได้ง่ายกว่าผลึกขนาดใหญ่ เนื่องจากผลึกขนาดเล็กจะมีพื้นผิวมากกว่า ส่วนตัวรองรับที่เกิดปฏิกิริยากับโลหะวงไวอย่างแข็งแรงจะสามารถช่วยลดการเกิดปัญหาเนื่องจากสารประกอบที่ระเหยได้ ซึ่งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 [16]



รูปที่ 2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

2.8 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับ

จากความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับการแพร่ของแก๊สพบว่า หากการแพร่ของแก๊สไม่มีข้อจำกัด ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเร่งเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ผิวของส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา ดังนั้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเร่งจึงจำเป็นต้องทำให้อนุภาคของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ซึ่งเป็นการทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น หรือทำให้สัดส่วนของอะตอมบนผิวมีจำนวนสูงสุด สัดส่วนนี้เรียกว่า ค่าการกระจายตัว หรือ ค่าสัดส่วนพื้นที่ผิว [17]

สำหรับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำคัญๆ ได้แก่ โลหะมีตระกูลหรือโลหะกลุ่ม 8 ซึ่งเป็นโลหะที่มีราคาแพง แต่มีความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ได้แก่ อนุภาคของแพลทินัมซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร โดยมีค่าการกระจายตัวประมาณ 0.6 ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของแพลทินัมจำนวน 230 อะตอม โดยประมาณ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่ง ที่สามารถแบ่งองค์ประกอบได้เป็นสองส่วนใหญ่ ส่วนแรกคือส่วนที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเรียกว่า ส่วนกัมมันต์ หรือ ตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ส่วนมากจะเป็นโลหะและส่วนที่สองจะทำหน้าที่เป็นตัวรองรับให้ส่วนกัมมันต์กระจายตัวเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวกัมมันต์ในการสัมผัสกับวฏภาคแก๊สได้มากขึ้น โดยส่วนนี้จะเรียกว่าตัวรองรับ (support) ส่วนใหญ่มักเป็นออกไซด์ของโลหะ

ข้อดีหรือข้อได้เปรียบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะชนิดที่มีตัวรองรับได้แก่

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับเตาปฏิกรณ์หลายชนิด หากเตาปฏิกรณ์ที่ใช้กับตัวกลางที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถนำมาใช้ใหม่ (recycle) ได้โดยวิธีการกรอง

3. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแยกอนุภาคที่เป็นโลหะออกจากกันได้ดี
4. ตัวรองรับของตัวเร่งที่เป็นโลหะสามารถเตรียมขึ้นโดยการนำเอาตัวรองรับหรือตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ไปเชื่อมติดเข้ากับโลหะได้

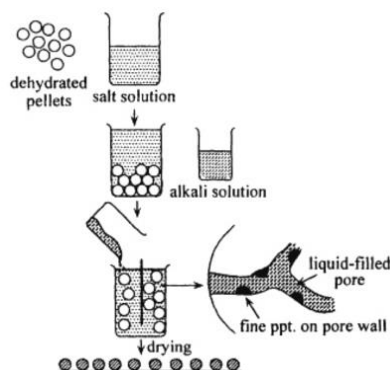
2.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ได้สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ได้แก่ เสถียรภาพ พื้นที่ผิว และความทนทาน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มออกไซด์ (active oxide component)
2. การพอกพูนองค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (deposition-produced activity component)
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพิเศษ (special types)

2.9.1 การตกตะกอน (precipitation)

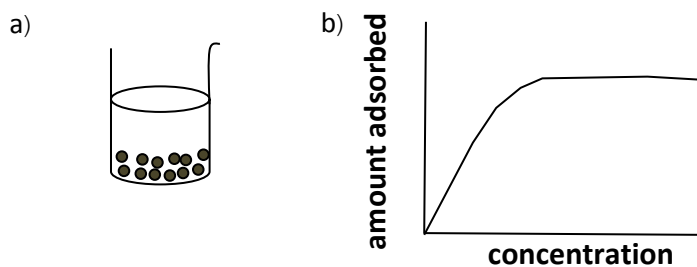
การตกตะกอน เป็นการพอกพูนโลหะที่ละลายในตัวกลางของเหลวลงบนตัวรองรับโดยทำให้ไอออนของโลหะตกตะกอนอยู่ในรูป ไฮดรอกไซด์ หรือ โลหะคาร์บอเนต โดยปฏิกิริยาระหว่างเกลือของสารละลาย เช่น ไนเตรต ซัลเฟต คลอไรด์ หรือออกซาลेटกับสารละลายที่เป็นเบส การเลือกชนิดของสารตั้งต้นเกลือโลหะและชนิดของเบสมีความสำคัญมาก เนื่องจากไอออนบางชนิดที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีนี้มีข้อดีคือ สามารถใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะกัมมันต์สูง แต่ยังมี การกระจายตัวของโลหะสม่ำเสมอ และมีพื้นที่ผิวกัมมันต์สูง ปัจจัยสำคัญที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติตามต้องการคือ การควบคุมอัตราการตกตะกอนของโลหะกัมมันต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนนี้ต้องระวังเรื่องของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนโลหะกับตัวรองรับบางชนิดที่แข็งแรงเกินไปจนเหนียวทำให้เกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่ยากต่อการกระตุ้น [13]



รูปที่ 2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน [18]

2.9.2 การดูดซับและการแลกเปลี่ยนไอออน (absorption and ion exchange)

การดูดซับ คือการนำตัวรองรับที่มีโปรตอนบนพื้นผิวมาผสมกับสารละลายเกลือโลหะกัมมันต์ที่เหมาะสมแก่การดูดซับและให้ไอโซเทิร์มของการดูดซับดังแสดงในรูปที่ 2.5 ความแข็งแรงของการดูดซับจะลดลงตามโพลาริเซชันของไอออน ปริมาณการดูดซับที่อยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย สภาพความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ค่าคงที่สมดุล และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนและตำแหน่งดูดซับ วิธีการดูดซับนี้เหมาะกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่ำ อย่างไรก็ตาม การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพและสะดวกสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะกัมมันต์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและยึดเหนี่ยวอย่างแข็งแรงบนผิวของตัวรองรับ ซึ่งวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนเหมาะสำหรับการพอกพูนวัสดุภาคกัมมันต์ที่เป็นโลหะมีตระกูล เนื่องจากใช้ปริมาณสารตั้งต้นโลหะน้อย [13]



รูปที่ 2.8 a) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับ

b) ไอโซเทิร์มของการดูดซับของไอออนตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9.3 การอิมเพรกเนชันหรือการฝังตัว (impregnation)

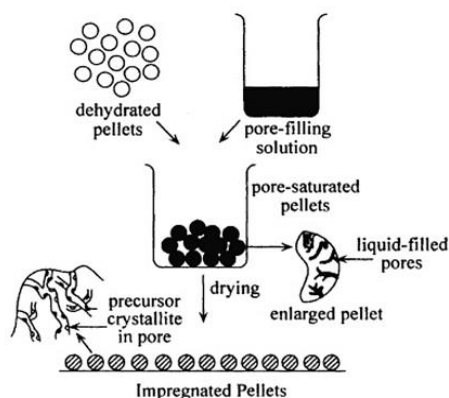
วิธีนี้เป็นวิธีการพื้นฐานที่ง่ายและสะดวกที่สุดในการกระจายวัสดุภาคกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวรองรับ เนื่องจากไม่มีขั้นตอนการล้างและการกรองตะกอน จึงเป็นวิธีที่นิยม หลักการของวิธีอิมเพรกเนชันทำโดยการเติมตัวรองรับในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ แบ่งวิธีการอิมเพรกเนชันได้ 2 วิธี

1. การอิมเพรกเนชันแบบแห้ง (dry impregnation หรือ impregnation to incipient wetness) วิธีนี้เป็นวิธีทั่วไปที่ใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม ซึ่งปริมาตรของสารละลายต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งจะเป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่มีความว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับ แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

2. การอิมเพรกเนชันแบบเปียก (wet impregnation) วิธีนี้ทำการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะรู้เมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียมซึ่งจะเป็นปริมาณของโลหะที่เกาะอยู่บนตัวรองรับ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวัง อาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนการเกิดตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้ามถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุนทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่เหมาะสมจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

การแคลไซน์เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้ การแคลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้ [13]



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม [18]

2.9.4 การตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

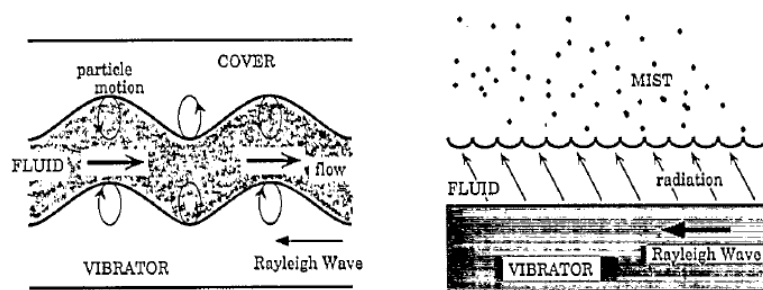
เป็นวิธีการที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยออกไซด์ของโลหะ 2 ชนิดขึ้นไปผสมกัน หลักการของการตกตะกอนร่วมจะคล้ายกับวิธีการตกตะกอน คือ จะมีการใช้สารละลายเบส ทำหน้าที่ในการตกตะกอนไอออนของโลหะที่ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์หรือพวกคาร์บอเนต โดยวิธีนี้สารตั้งต้นจะละลายรวมกันเป็นสารละลายผสม เมื่อค่อยๆเติมเบสลงในสารละลายโลหะพร้อมๆกัน วิธีการตกตะกอนร่วมสามารถใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์อย่างสม่ำเสมอ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีขนาดผลึกเล็กกลองและมีเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมี เนื่องจากโลหะของออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรง แต่อย่างไรก็ตาม สภาวะในการตกตะกอน ได้แก่ สัดส่วนของโลหะแต่ละชนิด ค่าความเป็นกรด-เบส อุณหภูมิและเวลาจะขึ้นกับสมบัติของโลหะที่เป็นองค์ประกอบและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ [15]

2.9.5 อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (ultrasonic spray pyrolysis)

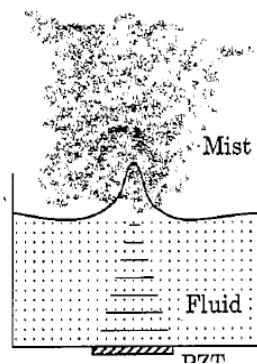
2.9.5.1 ตัวทำละอองแบบอัลตราโซนิค (ultrasonic nebulizer)

วัตถุประสงค์ของการทำละออง คือการทำให้สารละลายที่ป้อนเข้ากลายเป็นละอองเล็กๆจำนวนมากเพื่อที่ละอองของของเหลวจะได้ถูกทำให้แห้งภายในระยะเวลาอันสั้น ตัวทำละอองที่ใช้มีหลายชนิด เช่น หัวพ่นความดันสูง หัวพ่นแบบของไหลคู่ และจานหมุนความเร็วสูง ซึ่งทั้งสามชนิดสามารถทำให้เกิดละอองของเหลวได้ซึ่งจะมีขนาดอยู่ในช่วง 2-500 ไมครอน [19]นอกจากนี้ยังมีตัวทำละอองแบบอัลตราโซนิคอีกด้วย

การทำให้เกิดละอองของตัวทำละอองแบบอัลตราโซนิคจะอาศัยหลักการของความถี่สูง แล้วส่งสัญญาณความถี่สูงไปตามสายส่ง ที่เชื่อมต่อกับหัวที่ใช้ในการทำละออง ซึ่งที่บริเวณหัวของตัวทำละอองจะเป็นตัวที่สัมผัสกับของเหลวที่ต้องการทำละออง ซึ่งกลไกการเกิดละอองแสดงดังในรูปที่ 2.10 และจากนั้นละอองก็จะถูกพ่นออกมาดังลักษณะในรูปที่ 2.11 ซึ่งการสั่นแบบความถี่สูงจะช่วยให้การกระจายตัวของละอองของเหลวที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วงที่ต่ำและได้ละอองของเหลวที่มีขนาดเล็กสามารถนำไปในทิศทางที่ต้องการได้ง่ายโดยใช้อุปกรณ์ช่วยอื่นๆ สามารถที่จะทำละอองได้แม้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงและสารที่มีความแตกต่างกันระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกละลายมากรวมวิธีนี้ถือว่าเป็นเทคนิคการทำละอองที่สามารถประยุกต์ใช้ได้กับงานที่หลากหลาย



รูปที่ 2.10 กลไกการทำสารละลายให้เกิดเป็นละอองจากคลื่นความถี่สูง [20]



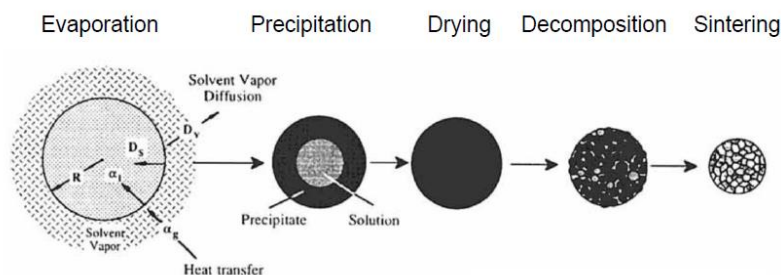
รูปที่ 2.11 การเกิดละอองของเครื่องพ่นละอองแบบอัลตราโซนิค [20]

2.9.5.2 เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

สเปรย์ไพโรไลซิส คือ การแยกสลายด้วยความร้อนแบบสเปรย์ หรือเรียกว่า “กระบวนการเอสพี” เป็นกระบวนการที่รวบรวมขั้นตอนการตกตะกอน การสลายตัวด้วยความร้อน (การทำแคลไซน์) และการซินเทอริงเข้าด้วยกัน โดยขั้นตอนทั้งสามจะเกิดเรียงตามลำดับ กระบวนการจะเริ่มจากการทำหยดสารละลายแล้วผ่านการระเหยตัวทำละลายจนเกิดการตกตะกอนภายในหยดของสารละลาย การทำแห้งของอนุภาคของแข็ง การสลายตัวด้วยความร้อนของอนุภาคของแข็งและการ

ก่อรูปเป็นอนุภาคที่มีรูพรุน ซึ่งในที่สุดจะถูกกำจัดรูพรุนกลายเป็นอนุภาคทรงกลมตันด้วยกระบวนการซินเทอริง ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ขั้นตอนกระบวนการเอสพี

Droplet Evolution



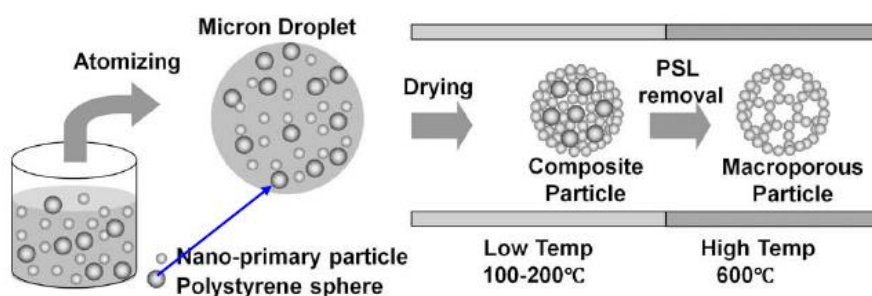
รูปที่ 2.12 ขั้นตอนของกระบวนการเอสพี [21]

ขั้นตอนของกระบวนการเอสพี

1. การทำแห้งแบบสเปรย์ (spray drying) ซึ่งกระบวนการเอสพีจะเริ่มจากการทำแห้งแบบสเปรย์เป็นกระบวนการทางอุตสาหกรรม ที่ใช้ในการผลิตผงแห้งจากของเหลว หรือสารแขวนลอยและเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ทำผงเซรามิกส์เช่นกัน โดยสารป้อนอาจเป็นสารละลายของเกลือโลหะที่กระจายตัวอยู่ในของเหลว สารป้อนเข้าจะถูกสเปรย์เป็นละออง (atomization) โดยตัวทำละออง (atomizer) มีหน้าที่ทำสารป้อนเข้าให้กลายเป็นละอองเล็กๆ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการถ่ายโอนความร้อนและมวลที่เกิดขึ้นระหว่างการทำแห้ง ขนาดและการกระจายตัวของขนาดละอองของเหลวที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวกำหนดขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้ ละอองของเหลว ผ่านลมร้อนเพื่อถ่ายโอนความร้อนให้แก่ละอองของเหลวเพื่อใช้ในการเกิดกระบวนการต่อไปนี้ ระบายของเหลวให้กลายเป็นไอเกิดปฏิกิริยาเคมี หรือตกผลึกภายในเม็ดอนุภาคของเหลว และเพิ่มอุณหภูมิให้กับผงของแข็งที่เกิดขึ้น ระดับอุณหภูมิของลมร้อนที่ใช้ต้องสูงมากพอที่จะป้องกันไม่ให้ไอที่เกิดขึ้นควบแน่นกลับไปเป็นของเหลว กระบวนการเอสพีเป็นกระบวนการต่อเนื่องจากการทำแห้งแบบสเปรย์

2. การสลายตัวด้วยความร้อนและการซินเทอริง (decomposition and sintering) อุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบเกลือโลหะชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่ระดับอุณหภูมิจะต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส และการสลายตัวจะเกิดขึ้นด้วยกลไกที่ซับซ้อน เนื่องจากอนุภาคที่ผ่านปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนจะมีความว่องไวสูง จึงง่ายในการเกิดซินเทอริงในขั้นต่อมา ในแง่ของการออกแบบควรแยกขั้นตอนการระเหย การสลายตัวด้วยความร้อน และการซินเทอริงออกจากกัน เพื่อควบคุมภาวะในการทำงานที่แตกต่างกันของแต่ละขั้นตอนได้อย่างเต็มที่ ในขั้นตอนการซินเทอริงระยะเวลาที่อนุภาคชนกันสั้นเกินไป ก่อนที่จะเกิดการเชื่อมต่อของอนุภาคได้และอนุภาคที่มีขนาดในช่วงไมโครเมตรจะมีค่าสัมประสิทธิ์การติดตัว ดังนั้นกลไกการเกิดการซินเทอริงระหว่างอนุภาค

(inter-particle sintering) จึงมีโอกาสดังกล่าวเกิดขึ้นได้น้อยมาก ในขณะที่ การทำให้อนุภาคมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นด้วยการหลอมเหลวจะมีความเป็นไปได้ต่ำเช่นกัน เนื่องจากส่วนใหญ่สารประกอบโลหะออกไซด์จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ แต่การซินเทอริงที่อาศัยการหลอมเหลวของอนุภาคจะเกิดปัญหาในเรื่องของการเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของกลุ่มอนุภาค ดังนั้นกลไกที่เป็นไปได้มากที่สุดคือการโตขึ้นของเกรนในอนุภาค (inter-particle grain growth) [22]



รูปที่ 2.13 กลไกของกระบวนการอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส [22]

ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะอนุภาค

- ผลของอุณหภูมิต่อสภาพการละลายได้ของสารละลายตั้งต้น สำหรับเกลือที่มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของสภาพการละลายได้ (temperature coefficient of solubility) เป็นบวก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความอิ่มจะสูงขึ้นไปด้วย ทำให้การตกตะกอนของเกลือถูกชะลอให้เกิดล่าช้าออกไป โอกาสที่จะเกิดอนุภาคทรงตันจะมีมาก
- ความเร็วในการเคลื่อนที่ของหยดสารละลาย หยดสารละลายที่มีความเร็วสูงจะใช้เวลาในเครื่องปฏิกรณ์สั้น ดังนั้นต้องระเหยตัวทำละลายด้วยความเร็วสูง ซึ่งนำไปสู่การเกิดรูกลวงหรือเปลือกของแข็งได้ง่าย
- ขนาดเริ่มต้นของหยดสารละลายที่ได้จากเครื่องทำละออง หยดสารละลายที่มีขนาดใหญ่มีแนวโน้มจะเกิดขนาดของอนุภาคของแข็งแบบมีรูกลวง หรือเกิดเปลือกของแข็งมากกว่าหยดสารละลายที่มีขนาดเล็ก
- อัตราการระเหย เมื่อต้องการให้เกิดการตกตะกอนสม่ำเสมอภายในหยดสารละลายเพื่อให้ได้อนุภาคทรงตัน ควรควบคุมอัตราการระเหยให้ต่ำ เพื่อลดความแตกต่างของความเข้มข้นภายในหยดสารละลายก่อนที่จะถึงจุดที่เกิดการตกตะกอน และควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับจุดเดือดของตัวทำละลาย [23]

ข้อดีของเทคนิคอัลตราโซนิคส์ไพโรไลซิส

1. ขั้นตอนกระบวนการทำงานง่ายและมีความต่อเนื่อง
2. อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม
3. มีความบริสุทธิ์สูง
4. การกระจายของขนาดอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ
5. สามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตรจนถึงอนุภาคที่มีขนาดต่ำกว่าระดับไมโครเมตร
6. สมบัติทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้ใกล้เคียงกัน

แต่มีข้อเสีย คือ โครงสร้างของอนุภาคสามารถเกิดการแตกหักได้

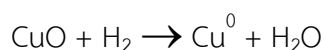
2.10 การทรีตเมนต์ (treatment)

2.10.1 การเผาหรือการแคลไซน์ (calcination)

การเผาหรือการแคลไซน์โดยใช้อากาศ เป็นการกำจัดสารที่ไม่ต้องการออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหลังจากผ่านกระบวนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราได้จากการสังเคราะห์จะมีสารปนเปื้อนเหลืออยู่ (ไนเตรต, อะซิเตต, คลอไรด์, ซัลเฟต)เมื่อนำไปผ่านกระบวนการเผาก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ โดยกระบวนการเผานี้จะมีปัจจัยที่ส่งผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ทั้งเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ [24]

2.10.2 การรีดิวซ์ (reduction)

เป็นการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในอากาศหรือบรรยากาศที่มีออกซิเจน (โลหะออกไซด์) ซึ่งความสามารถในการรีดักชันจะดูได้จากปริมาณการดูดซับของไฮโดรเจน โดยการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR โดยโปรไฟล์ที่ได้จะอยู่ในรูปของการรีดักชันของ Cu^{2+} ไปเป็น Cu^0 ซึ่งโดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Cu^+ และ Cu^0 ปนกัน เนื่องจากเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล สมการการรีดักชันของ Cu^{2+} ไปเป็น Cu^0 [17]แสดงดังนี้



2.11 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว

2.11.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการเกิดเมทานอล

2.11.1.1 โลหะว่องไว (active metal site)

ในส่วนนี้โลหะว่องไวนี้จะหมายถึง โลหะคอปเปอร์ซึ่งจะมีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน เพราะโมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับแบบแตกตัว (dissociative adsorption) บนตำแหน่งกัมมันต์ของโลหะ และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แข็งแรง โมเลกุลของไฮโดรเจนสามารถแตกตัวได้ ซึ่งการมีโลหะที่ว่องไวจะช่วยให้การทำปฏิกิริยา และมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อช่วยในเรื่องของการกระจายตัวของโลหะที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น นอกจากนี้แล้วสิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ อายุการใช้งานที่นาน รวมถึงความเสถียรต่อสภาวะต่างๆ [12]

2.11.1.2 ตัวรองรับ (supporter)

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับคือการมีพื้นที่ผิวที่สูงสำหรับโลหะที่ว่องไว แต่บางครั้งอาจจะทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วย ส่วนใหญ่ใส่ลงไปเพื่อต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับสมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับ มีดังนี้ [13]

- ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (attrition) หรือการบีบอัด (compression)
- มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- มีพื้นที่ผิวสูง และมีรูพรุน แต่จะขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการทำงานด้วย การมีรูพรุน รวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่เหมาะสม การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงการมีรูพรุนขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้
- ราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปใช้ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

ตัวรองรับที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลนั้นมีอยู่หลายชนิด คือ ซิงก์ออกไซด์ (ZnO)

2.11.1.3 ตัวส่งเสริม (promoter)

เป็นสารที่เติมลงไปในปริมาณน้อยๆในตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมตัวส่งเสริมจะช่วยให้เพิ่มประสิทธิภาพของตัวรองรับหรือองค์ประกอบกัมมันต์ ตัวอย่างเช่น อะลูมินา (Al_2O_3) จะช่วยลดการรวมตัวกันของโลหะว่องไว (คอปเปอร์) โดยจะทำให้คอปเปอร์เกิดการกระจายตัวได้อย่างสม่ำเสมอ อีกทั้งยังช่วยในการดูดซับและการทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ การเติมโครเมียม (Cr) ช่วยป้องกันการจัดเรียงตัวของโลหะคอปเปอร์ ทำให้ส่งผลต่อขนาดรูพรุนและช่วยเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา (วอเตอร์แก๊สชิฟต์) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น และช่วยให้คอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้น การเติมแพลเลเดียม (Pd) จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงของพันธะระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ การเติมเซอร์โคเนียม (Zr) ช่วยทำให้โลหะคอปเปอร์กระจายตัวได้ดีขึ้น [13]

2.11.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ซีโอไลต์

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวมีปฏิกิริยาหลักคือการเกิดดีไฮเดรชันของเมทานอล ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากรดเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลวขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ ในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่นิยมนำมาใช้ คือตัวอะลูมินาเป็นหลักแต่ต่อมาได้มีการนำซีโอไลต์ชนิดต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติทั่วไป

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูปลูกหลายแบบ (crystalline aluminosilicates) ซีโอไลต์ประกอบด้วยโครงสร้างอะลูมินาและซิลิกา (SiO_4 หรือ AlO_4) โครงสร้างของอะลูมินาและซิลิกาถูกเชื่อมโยงเข้าด้วยกัน โดยอะตอมของออกซิเจนซึ่งเป็นอะตอมอยู่ตรงมุมของโครงสร้างเตตระฮีดรอน (tetrahedron) ทำให้เกิดซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร) นอกจากซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆ และยังมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถต้มให้เดือดระเหยออกไปได้

การจัดประเภทของซีโอไลต์ กำหนดจากลักษณะองค์ประกอบของโพรงและช่องว่างเหล่านั้น จากโครงสร้างที่เฉพาะตัวของซีโอไลต์ จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายอย่าง ซึ่งแต่เดิมมักจะถูกนำไปใช้เพียงในด้านสมบัติ molecular sieve ปัจจุบันพบว่าซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ซีโอไลต์ ประเภทที่มีการแทนที่ตำแหน่งของอะตอม Si ด้วย Al หรือธาตุอื่นๆ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์ มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด ลักษณะและขนาดของโพรงและช่องว่างต่างๆ ที่มีอยู่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในโพรงซีโอไลต์มีสัดส่วนการเลือกเกิดสูง ทำให้สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์มีความเฉพาะตัวและเป็นที่น่าสนใจ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ นอกจากจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการยึดจับ และการถ่ายเทโปรตอนแล้วยังขึ้นกับความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลในโพรงของซีโอไลต์อีกด้วยนอกจากนี้ยังพบอีกว่าเมื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยไอออนของโลหะจะทำให้ซีโอไลต์ มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาพิเศษมากขึ้น ซึ่งไอออนโลหะที่ใส่เข้าไปจะเป็นชนิดเดียวหรือหลายชนิดที่เรียกว่า cocation ก็ได้

จากโครงสร้างที่เฉพาะตัวของซีโอไลต์จึงทำให้ซีโอไลต์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการคัดขนาดในระดับโมเลกุลและได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ซีโอไลต์ชนิดเอ จะมีขนาดรูพรุนประมาณ 0.5 นาโนเมตร ซึ่งจะยอมให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เส้นตรงที่ไม่มีกิ่งก้านสาขาผ่านได้ จึงถูกนำมาใช้ในการแย่งนมอัลเคน ออกจากไอโซอัลเคน ซีโอไลต์ชนิดเอกซ์หรือวาย มีขนาดรูพรุนประมาณ 0.74 นาโนเมตร ซีโอไลต์ชนิดเอกซ์หรือวายจะยอมให้สารประกอบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นผ่านได้ เช่น $(C_4H_9)_3N$ เป็นต้น นอกจากนั้นแล้วซีโอไลต์ยังนิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยซึ่งซีโอไลต์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมักมีรูพรุนขนาดกลางไปถึงใหญ่ที่ประกอบไปด้วยวงแหวนแก๊สออกซิเจน 10 ถึง 12 อะตอมและมีสัดส่วนของ Si/Al สูง ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 นิยมนำมาใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการสังเคราะห์น้ำมันแก๊สโซลีนทั้งนี้เนื่องจากค่าสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงนั่นเองที่เป็นเหตุให้ ZSM-5 มีประสิทธิภาพที่ดีในกระบวนการดังกล่าว [13]

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Qingjie Ge. และคณะ [25] ศึกษาการสังเคราะห์ LPG จากแก๊สสังเคราะห์โดยการเกิดปฏิกิริยาผ่านเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ และเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Zn-Cr , Pd-β และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม Pd-Zn-Cr/ Pd-βพบว่า อัตราส่วน SiO_2/Al_2O_3 มีอิทธิพลอย่างมากต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมนี้ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ของ C_3 และ C_4 เพิ่มขึ้นจากเดิมถึง 79.2 เปอร์เซ็นต์

Fang C. และคณะ [26] ศึกษาการสังเคราะห์ LPG จากแก๊สสังเคราะห์ในบรรยากาศของมีเทน เจือจางโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมซึ่งประกอบด้วยสารสังเคราะห์เมทานอลและ LPG บน Pd-zeolite Y ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมมีความว่องไวและความจำเพาะต่อ LPG สูงกว่า 73 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คือ 265°C และ 3-4 MPa จะให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด และได้ LPG สูงสุด

Xiangang M. และคณะ [27] ศึกษาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวผ่านไดเมทิลอีเทอร์ จากแก๊สสังเคราะห์ในระบบเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน โดยแก๊สสังเคราะห์เปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ในขั้นแรกบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al/ZSM-5 แล้วเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนในขั้นที่ 2 บนตัวเร่ง Pd-Y เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และความจำเพาะต่อการเกิด LPG คูได้จากขั้นที่ 1 และ 2 ตามลำดับ LPG ซึ่งเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 250°C และไดเมทิลอีเทอร์จะเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนได้ดีที่อุณหภูมิ 335°C - 405°C ซึ่ง LPG เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่มีความเหมาะสมกับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์

Gurmen S. และคณะ [28] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีอนุภาคทรงกลมระดับนาโนเมตรด้วยการอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส ขนาดอนุภาคของผงโคบอลต์สามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายในช่วงอุณหภูมิ 700°C - 900°C และได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตา โดยใช้ความถี่ของเครื่องอัลตราซาวนด์ที่ 800 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700°C 800°C และ 900°C ให้ผลที่เหมือนกัน คือพบเฉพาะโลหะโคบอลต์ ไม่พบสิ่งเจือปนอื่นๆ และเมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย พบว่ารูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นผงทรงกลมที่มีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน และเมื่อความเข้มข้นของโคบอลต์ในสารละลายลดลง ขนาดของอนุภาคก็จะมีขนาดลดลงไปด้วย

Mirosław B. และคณะ [29] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียม/เซอร์โคเนียมออกไซด์ ด้วยการอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้อัตราส่วนของ Ba:Zr = 1:1 ที่ความเข้มข้น 0.01 และ 0.001 M ความถี่ของเครื่องอัลตราซาวนด์เป็น 2.6 เมกะเฮิร์ต และอุณหภูมิที่ 800 1000 และ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 90-500 นาโนเมตรเมื่อเตรียมสารละลายความเข้มข้น 0.001 M ที่ 1200 องศาเซลเซียส และความเข้มข้น 0.01 M ที่ 800 องศาเซลเซียส และอนุภาคประกอบด้วยผลึกขนาด 25-60 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดของอนุภาคขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการไฟโรไลซิส

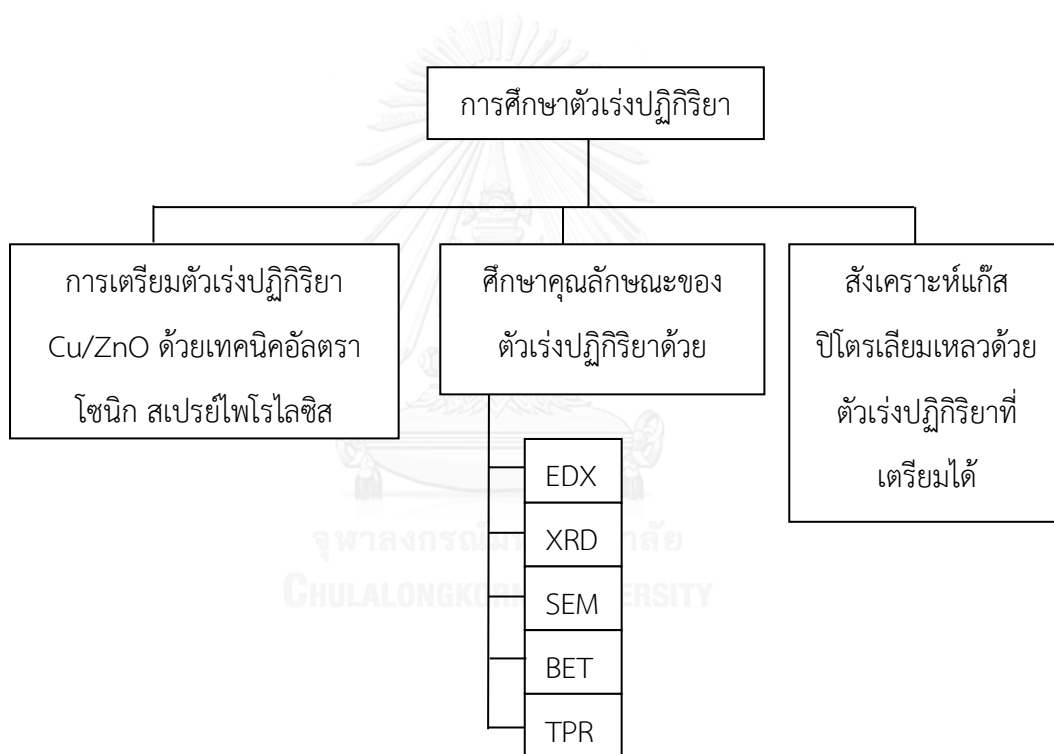
Kim K. H. และคณะ [30] ศึกษาการเตรียมซีเรียที่มีทรงกลมขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารละลายซีเรียอะซิเตทซึ่งละลายในน้ำกลั่นผสมกับเอทานอลในอัตราส่วน 1:2 ภายใต้การทำงานของเครื่องอัลตราซาวด์ที่มีความถี่ 1.65 เมกะเฮิร์ต แล้วใส่อาร์กอน/ออกซิเจนด้วยอัตราการไหล 2 ลิตร/นาที่ภายในท่อควอทซ์ที่มีอุณหภูมิสูง ความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์คือ 1,000 มิลลิเมตร และ 70 มิลลิเมตร พบว่าที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคที่เตรียมได้จะอยู่ในช่วง 100-1000 นาโนเมตรซึ่งขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 300 นาโนเมตร และเมื่อลองศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งแต่ 1.5% - 0.5 % พบว่าไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคเพราะการหลอมรวมระหว่างอนุภาคหลักจะถูกกำหนดในขั้นตอนการทำให้แห้ง

Gurmen S. และคณะ [31] ศึกษาการเตรียมโคบอลต์-เหล็กที่มีผลึกขนาดนาโนเมตรด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสของสารละลายคลอไรด์ ที่มีความเข้มข้นในช่วง 0.05 M 0.1 M 0.2 M และ 0.4 M ภายใต้เงื่อนไขของเวลาการทำงาน 1.5 ชั่วโมง 800 องศาเซลเซียสและใส่ก๊าซไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 1.0 ลิตรต่อนาที่ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าขนาดผลึกที่ได้แตกต่างกันอยู่ในช่วงระหว่าง 25 นาโนเมตร และ 27 นาโนเมตร และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าผลของความเข้มข้นของสารละลายมีอิทธิพลมากต่อขนาดอนุภาคของ โคบอลต์-เหล็ก

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ และกระบวนการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว การเตรียมและศึกษาคุณลักษณะต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้ในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว การทดลองสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน ดังนี้



3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

บริษัท

- | | |
|--|---------------|
| 1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) | Ajax Finechem |
| 2. คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) | Ajax Finechem |
| 3. คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | Ajax Finechem |

4. คอปเปอร์ (II) อะซิเตต ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
5. ซิงค์ (II) ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	LOBA Chemie
6. ซิงค์ (II) ซัลเฟต ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
7. ซิงค์ (II) คลอไรด์ (ZnCl_2)	Ajax Finechem
8. ซิงค์ (II) อะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
9. แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_2\text{COONH}_4$)	LOBA Chemie
10. ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 (NH_3 - ZSM-5 Si/Al = 20)	Tosoh Corporation
11. แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ (Pd/β -zeolite)	

3.1.2 แก๊ส

	บริษัท
1. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.9%โดยโมล)	BIG
2. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.9%โดยโมล)	BIG
3. แก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน (Hydrogen, 5%โดยโมล in N_2)	BIG
4. อากาศปราศจากความชื้น (Air zero)	BIG
5. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas, $\text{CO}_2/\text{Ar}/\text{CO}/\text{H}_2$: 5/3/32/60 %โดยโมล)	TIG
6. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas, $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}$: 65/3/32 %โดยโมล)	BIG

3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องอัลตราโซนิกความถี่ 1.7 เมกะเฮิร์ตซ์
2. ท่อควอตซ์ยาว 70 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.2 เซนติเมตร
3. เต้าเผาปฏิกรณ์
4. ถังพลาสติก
5. ป้อนน้ำ
6. ชุดคอนเดนเซอร์
7. สายยางซิลิโคน
8. ชุดตัวกรอง (filter)
9. ขวดแก้วใส่สารตัวอย่าง

10. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว
11. เครื่องซึ่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
12. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
13. ตู้ควบคุมอุณหภูมิ
14. เตาเผาสาร
15. ตู้ดูดความชื้น
16. ชุดคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
17. ปีกเกอร์ ขนาด 250 600 1000 และ 2000 มิลลิลิตร
18. ขวดฉีดย้ำกลั่น
19. ซ้อนตักสาร
20. แท่งแก้วคนสาร
21. อลูมิเนียมฟอยล์
22. ถุงมือกันสารเคมี
23. ปีมสุญญากาศ
24. กระจาดขกรอง
25. ขวดสุญญากาศ
26. หลอดหยด
27. กรวยบुकเนอร์
28. อ่างให้ความร้อน
29. เครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน
30. กระจาดซึ่งสาร



เครื่องอัลตราโซนิก



เตาเผาปฏิกรณ์

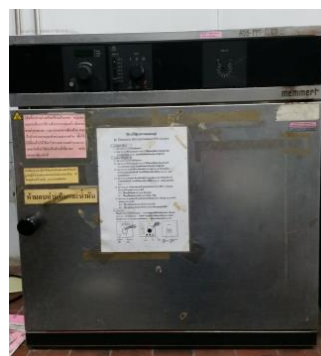
เครื่องปฏิกรณ์สำหรับ
สังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว



เครื่องชั่ง



เครื่องควบคุมอัตราการไหล



ตู้อบควบคุมอุณหภูมิ



เตาเผาสาร



ตู้ดูดความชื้น



ปั๊มสุญญากาศ

รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.3 อุปกรณ์สำหรับงานวิเคราะห์

1. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography; GC) Shimadzu GC-2014 A มีดีเทคเตอร์ชนิด flame ionization detector (FID) และ thermal conductivity detector (TCD)



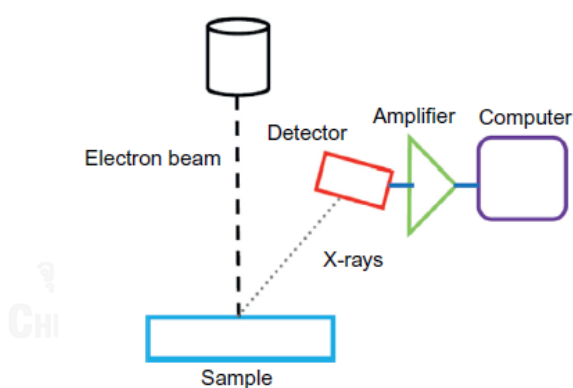
รูปที่ 3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

2. เครื่องบันทึกผล (data recorder)

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.4.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในชั้นพลังงาน ในชั้นของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกิน พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นพลังงาน จึงหลุดออกจากชั้นพลังงานและทำให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงาน จากนั้นอะตอมของชั้นพลังงานถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของระดับพลังงานที่เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอ็กซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้ เมื่อมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นระดับพลังงานของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะเรียกรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว



รูปที่ 3.3 หลักการทำงานของเทคนิค EDX [32]

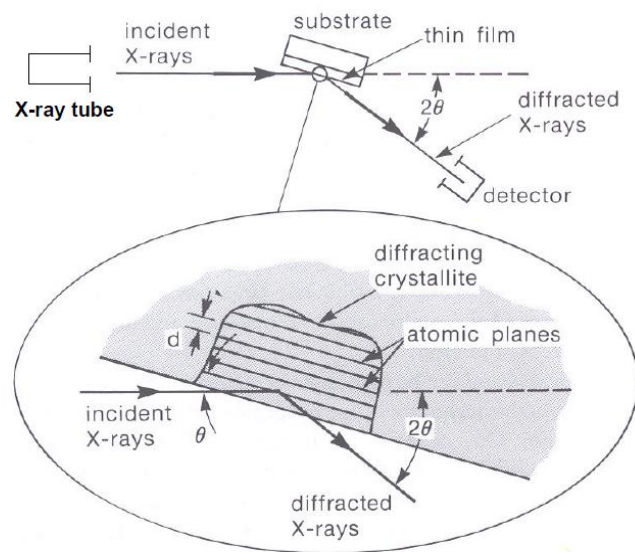


รูปที่ 3.4 เครื่อง EDX

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์แบบ EDX หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือหัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (high purity germanium, HPGe) ซึ่งสามารถรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอ็กซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป [32-34] งานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ SHIMADZU Model : EDX-720

3.4.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ ปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทดเพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกจากขั้วแคโทดแล้วพุ่งเข้าไปชนที่ขั้วแอโนดซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1 % ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (characteristic) ที่เป็น $K\alpha$ และ $K\beta$ จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาพีคของ $K\beta$ ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (x-ray diffractometer) แสดงดังรูปที่ 3.5 [34, 35]



รูปที่ 3.5 หลักการทำงานของเครื่อง (x-ray diffractometer) [36]



รูปที่ 3.6 เครื่อง x-ray diffractometer

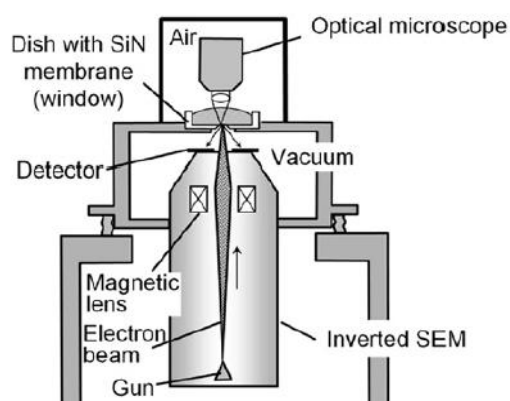
3.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

scanning electron microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของสารตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัญญาณและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของสาร

หลักการทำงานของเครื่อง SEM เมื่อจากการผ่านลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ภายใต้ภาวะสุญญากาศ ผ่านชุดเลนส์รวมแสง (condenser lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scanning coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออกมา

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูป 3.3 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

- 1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 2) เลนส์รวมแสง (condenser lens) ทำหน้าที่ทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนบังคับให้อิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนได้หากต้องการให้ได้ภาพชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ
- 3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (scanning coil) ทำหน้าที่ในการบังคับการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอน
- 4) เลนส์วัตถุ (objective lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้ลำอิเล็กตรอนเกิดภาพ ทำหน้าที่ในการขยายภาพ
- 5) ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (detector) เป็นตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ และจะปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ [37]



รูปที่ 3.7 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [38]

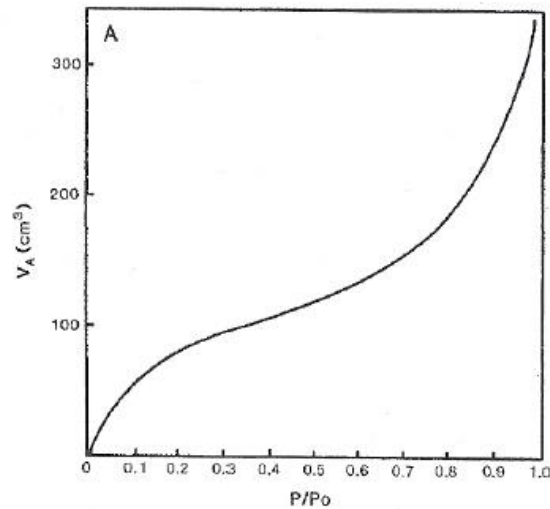


รูปที่ 3.8 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

3.4.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

พื้นที่ผิว (surface area) ของสาร เป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตราฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับการศึกษา โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N_2 ดังรูป จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว [39] งานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ Micromeritics Model : ASAP2020

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$



รูปที่ 3.9 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยป้อนี [40]

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการเป็นการดูดซับชั้นเดียว คือ สมการของป้อนี แสดงในสมการ

เมื่อ P คือ ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน

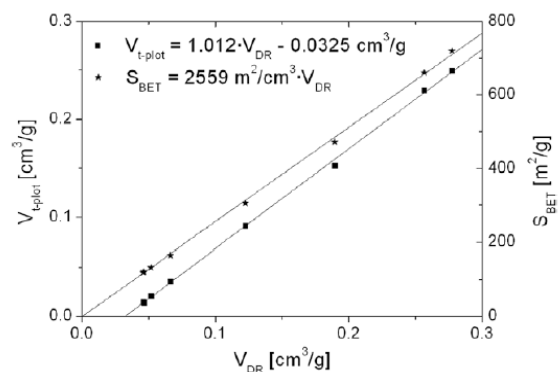
P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว

C คือ ค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bx$ เมื่อให้ X เป็น P/P_0 , Y เป็น $P/V(P_0 - P)$, a คือจุดตัดแกน Y เป็น $1/V_m C$ และเทอม b ความชัน เป็น $(C-1) / V_m C$ จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการป้อนี ดังรูป 3.5



รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง V_{DR} และ V_{t-plot} กับ V_{DR} และ S_{BET} [41]

จากสมการของบีอีที สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้สมการ ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_o / W$$

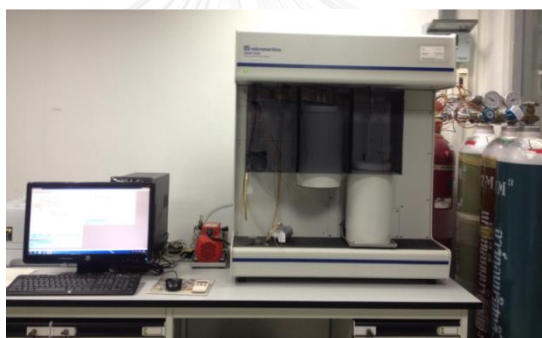
โดยที่ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23}) (โมเลกุลต่อกรัมโมล)

a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับแบบ 1 ชั้นโมเลกุล ($V_m/22414$)

S_o คือ พื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลแก๊สที่ถูกดูดซับ (1.62×10^{-20}) (ตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

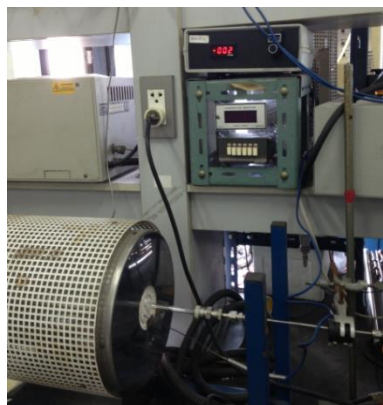


รูปที่ 3.11 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET)

3.4.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)

เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวัดความยากง่ายในการรีดิวซ์สารประกอบโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจบ่งบอกถึงอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างสารประกอบโลหะออกไซด์ที่เป็น active species กับตัวรองรับ support ซึ่งจะแสดงความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 100 มิลลิกรัม ทำการทดลองโดยการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้แก๊ส 5% H_2 ใน N_2 20 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สขาออกจะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 (GC-TCD) ซึ่งร้อยละการเกิดรีดักชันสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\text{ร้อยละการเกิดรีดักชัน} = 100 \times \frac{\text{โมลของแก๊สไฮโดรเจนจากการวัด}}{\text{โมลของแก๊สไฮโดรเจนจากการคำนวณ}}$$



รูปที่ 3.12 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)

3.4.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

แก๊สโครมาโตกราฟี (GC) เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์ ด้วยวิธี โครมาโตกราฟี ซึ่งนิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เพราะมีความสามารถแยกและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ และยังให้ผลที่แม่นยำและเที่ยงตรง แก๊สโครมาโตกราฟี มี เทคนิคในการวิเคราะห์ 2 วิธี คือ การใช้เฟสอยู่กับที่เป็นของแข็ง เรียกว่า “gas-solid chromatography” (GSC) และการใช้เฟสอยู่กับที่เป็นของเหลว เรียกว่า “gas-liquid chromatography” (GLC) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้มีเฟสเคลื่อนที่ได้เป็นแก๊ส

แก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography) เป็นเทคนิคในการแยกสารผสมออกจากกันมีข้อดีคือสามารถใช้กับสารที่มีคุณสมบัติพิเศษ คือ ระเหยกลายเป็น gas ได้เมื่อถูกความร้อน โดยอาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายและถูกดูดซับที่ต่างกัน จึงทำให้สารแต่ละประเภทแยกจากกันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ โดยการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 โดย thermal conductivity detector (TCD) จะวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอาร์กอน เป็นคอลัมน์ชนิด unibead C และ flame ionized detector (FID) จะสามารถวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน โดยใช้คอลัมน์ชนิด pora pak q

3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO)

3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation method)

เตรียมสารละลายตั้งต้นคอปเปอร์และซิงก์ (ไนเตรทและอะซิเตต) ที่อัตราส่วนความเข้มข้น 1:1 (0.1 โมลาร์) ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ปริมาตร 200 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 200 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์และสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่เตรียมไว้ มาทำการตกตะกอนร่วมกัน โดยค่อยๆหยดสารละลายทั้งสองพร้อมๆกันลงในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสและปั่นกวนตลอดเวลา โดยการหยดสารละลายจะต้องควบคุมค่า pH ให้มีค่าเท่ากับ 7 เมื่อหยดสารละลายจนหมดแล้ว ทำการปั่นกวนต่อไปประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นนำปิกเกอร์ออกจากอ่างให้ความร้อน ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 1 คืน จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนประมาณ 3-4 ครั้งและนำตะกอนที่ล้างเสร็จแล้วไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำไปตะกอนที่ผ่านการอบแห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 5 ชั่วโมง (ขึ้นกับสารละลายตั้งต้นที่ใช้) ก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ตามต้องการ

3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สกัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (ultrasonic spray pyrolysis technique)

เตรียมสารละลายคอปเปอร์และซิงก์โดยสารตั้งต้นต่างๆกัน (ไนเตรท อะซิเตต ซัลเฟตและคลอไรด์) ที่อัตราส่วนความเข้มข้น 1:1 (0.1 โมลาร์) ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์ที่เตรียม ใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิคเพื่อทำให้สารละลายฟุ้งละอองออกมาซึ่งจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำ จากนั้นละอองของสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์จะผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่ควบคุมอุณหภูมิไว้ต่างๆกัน (700 800 และ 900 องศาเซลเซียส) โดยในระหว่างที่สารเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์จะผ่านกระบวนการ ทำให้แห้ง (drying) การสลายตัวของสารละลาย (decomposition) และการรวมกันของอนุภาค (sintering) ตามลำดับ หลังจากนั้นอนุภาคของคอปเปอร์/ซิงก์จะถูกดึงให้ตกลงมาในขวดที่ดักจับไว้ด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นนำอนุภาคคอปเปอร์/ซิงก์ที่ได้ซึ่งจะมีน้ำที่เราใส่ลงในขวดเพื่อดักจับอนุภาคไว้ไปอบให้แห้งที่

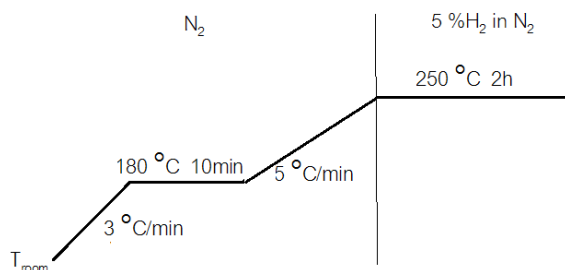
อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และนำไปเผาเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ขึ้นอยู่กับสารละลายตั้งต้นที่ใช้) ก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ซึ่งพร้อมสำหรับนำไปทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว

3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd/ β -zeolite

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส (Cu/ZnO) มาทำการตัดขนาดด้วยการหดยาสารละลายซิลิกาให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.3-0.7 มิลลิเมตร จากนั้นทำการบดซีโอไลต์ (Pd/ β -zeolite) ที่อัดเม็ดมาแล้วให้มีขนาดอนุภาคที่ต้องการแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองผสมกัน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปใช้ในการทดสอบการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว

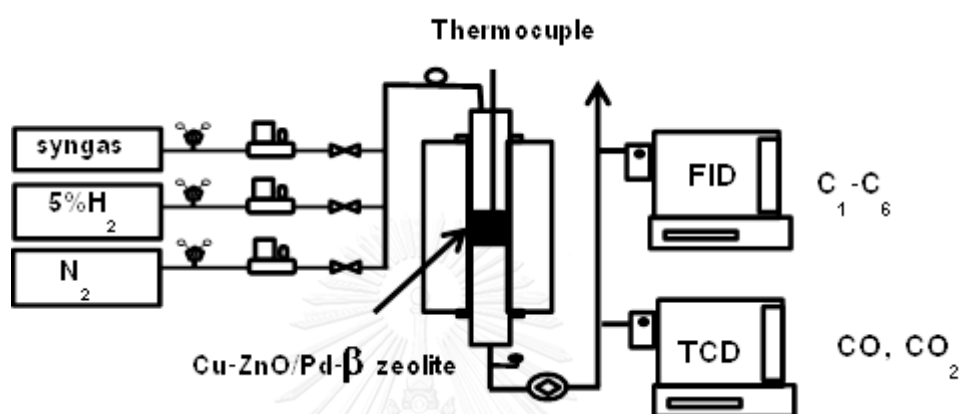
3.6 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่ทำการตัดขนาดแล้ว 0.125 กรัม และ Pd/ β -zeolite 0.125 กรัม ผสมกันแล้วใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกซ์เบด จากนั้นทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเริ่มจากการเปิดแก๊สไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที และปรับตั้งอุณหภูมิด้วยอัตรา 3 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จากนั้นให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 10 นาที และเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจน 5% ในแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.13 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 260 องศาเซลเซียส และเพิ่มความดันเป็น 3 เมกะปาสคาล ด้วยแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/Ar/CO/CO_2 : 60/3/32/5$ %โดยโมล) ด้วยอัตราการไหล เท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ โดยจะทำการวัดทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 30 นาที ซึ่งแสดงดังรูป



รูปที่ 3.14 ไดอะแกรมเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 3.15 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ปิโตรเลียมเหลว

3.7 ตัวแปรที่ศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว คือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

1. อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส
2. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ 1:1 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ สารตั้งต้นระหว่าง คอปเปอร์แอะซิเตต:ซิงก์แอะซิเตต คอปเปอร์ซัลเฟต:ซิงก์ซัลเฟต คอปเปอร์คลอไรด์:ซิงก์คลอไรด์ และ คอปเปอร์ไนเตรท:ซิงก์ไนเตรท

ตาราง แทนสัญลักษณ์ในการเรียกชื่อต่างๆ

สัญลักษณ์	ชื่อเรียก
COP	การตกตะกอนร่วม
USP	อัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส
A	อะซิเตต
N	ไนเตรท
C	คลอไรด์
S	ซัลเฟต

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

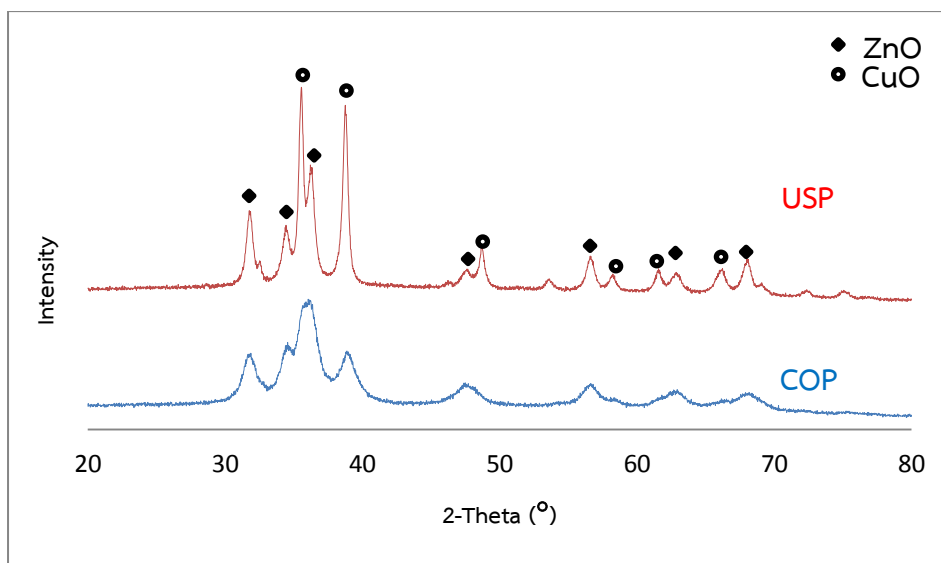
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ โดยใช้วิธีอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถนำไปใช้ในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ได้ โดยตัวแปรที่จะทำการศึกษาสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ได้แก่

1. วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (เทคนิคการตกตะกอนร่วม เทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิส)
2. ชนิดของสารตั้งต้น (อะซิเตต ไนเตรท คลอไรด์ ซัลเฟต)
3. อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา (700 800 และ 900 องศาเซลเซียส)

4.1 การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง จะพบว่าโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิส จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีนี้จะมีพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ จะอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน โดยพีคที่แสดงความเป็นผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์จะอยู่ในช่วงมุม 2-Theta ที่ตำแหน่ง 35.6° 38.8° 49.0° 58.0° 61.4° และ 65.8° ส่วนตำแหน่งพีคที่แสดงความเป็นผลึกของซิงก์ออกไซด์อยู่ในช่วงมุม 2-Theta ที่ตำแหน่ง 32.5° 34.5° 36.5° 47.5° 56.5° 63.0° และ 68.0° ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.1 จะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสจะแสดงพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.6° 38.8° 49.0° 58.0° 61.4° และ 65.8° ตามลำดับและแสดงพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 32.5° 34.5° 36.5° 47.5° 56.5° 63.0° และ 68.0° ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าพีคมีการแยกกันค่อนข้างชัดเจนและแต่ละพีคจะมีลักษณะที่สูงและแหลม (intensity) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสสามารถเตรียมแล้วได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความผลึกสูงเนื่องจากทั้งคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์จะแสดงความเป็นผลึกของตัวเองอย่างเห็นได้ชัดเจน แต่อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกที่เด่นชัดนี้อาจจะส่งผลเสียต่อการนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากความเป็นผลึกที่สูงจะทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่ การกระจายตัวของผลึกจะน้อยลงและส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดีด้วย แต่ในทางตรงกันข้ามกันจะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะไม่แยกกันชัดเจนระหว่างคอปเปอร์และซิงก์ออกไซด์เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาน่าจะมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซิงก์ออกไซด์ที่ดีจึงทำให้คอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เกิดการบดบังกันพีคที่ได้จึงไม่สูงและแหลม (intensity) แต่พีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองวิธีนี้จะพบพีคที่ตำแหน่งเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าเนื่องจากการกระจายตัวของคอปเปอร์และซิงก์ดีกว่า ส่งผลให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดได้ดีด้วย และความเป็นผลึกที่สูงของเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสอาจจะเป็นเพราะการใช้อุณหภูมิที่สูงใน

กระบวนการโพโรไลซิส และจากการศึกษางานวิจัยอื่นๆจะสังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์โพโรไลซิสจะให้พีคของ XRD ที่สูงและแหลมเช่นกัน [42]

ขนาดผลึกคำนวณได้จากค่าเฉลี่ยของการวัดเส้นรังสีเอ็กซ์ (x-rays) ซึ่งเป็นไปตามสมการ Scherrer ดังนี้

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ D = ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึก

λ = ความยาวคลื่น (1.540562×10^{-9} เมตร, เมื่อใช้ Cu K α)

β = ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุดของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ในหน่วยเรเดียน (radian)

θ = มุมการเลี้ยวเบน

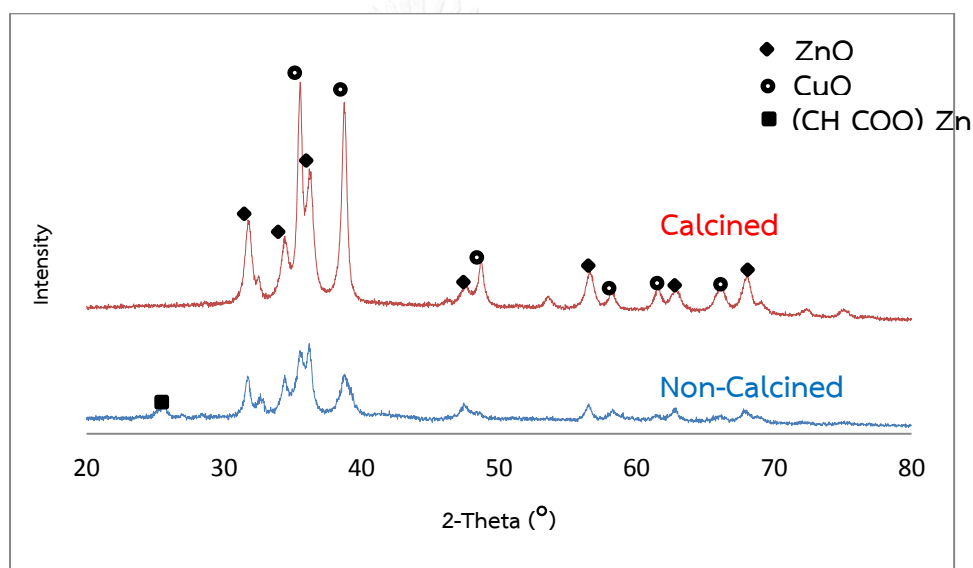
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์โพโรไลซิส วิเคราะห์ด้วย XRD

วิธีการเตรียม (Cu : Zn = 1:1)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
COP	9.47	17.18
USP	22.57	23.82

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิโพโรไลซิส 700 °C ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เเผาที่ 300 °C 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์โพโรไลซิส วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ขนาดผลึกที่ได้คำนวณจากค่าเฉลี่ยของการวัดเส้นรังสีเอ็กซ์ (x-rays) ตามสมการของ Scherrer จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 9.47 และ 17.18 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งจะเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์โพโรไลซิส คือ คอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์จะมีขนาดผลึกเท่ากับ 22.57 และ 23.82 นาโนเมตรตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดเนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีการกระจายของผลึกที่ตึกว่าดังเห็นได้จากลักษณะ

ของรูปแบบ XRD ที่แสดงค่าความเข้ม (intensity) ที่ต่ำ แต่การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นผลึกสูงกว่าสังเกตเห็นได้จากรูปแบบ XRD ที่แสดงค่าความเข้ม (intensity) ที่สูงและแหลมกว่า การที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสมีขนาดผลึกใหญ่กว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมอาจเกิดเนื่องจากการเตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสจะเป็นการสลายตัวของของคอปเปอร์และซิงก์แยกกันแต่การเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะเป็นการเจือจางของสารละลายคอปเปอร์และซิงก์ซึ่งอาจทำให้คอปเปอร์และซิงก์ออกไซด์อยู่เป็นกลุ่มก้อนเดียวกันและกระจายตัวกันดีส่งผลให้ขนาดผลึกที่ได้มีขนาดเล็ก

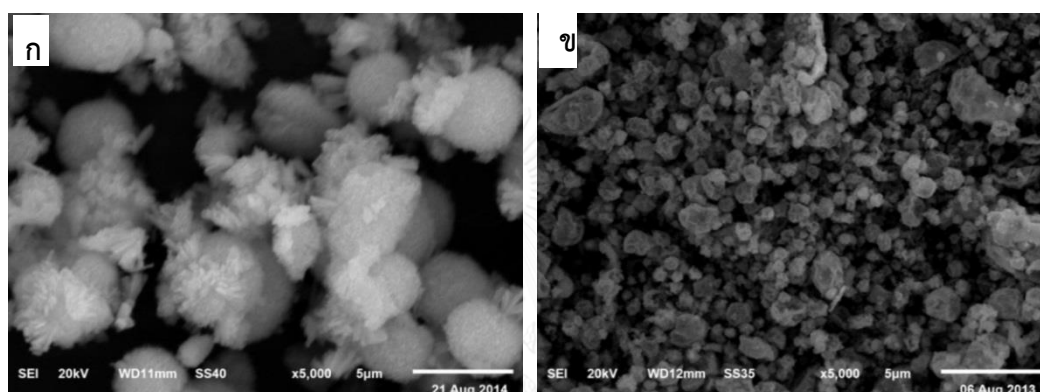


รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C โดยเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมงและไม่ผ่านการเผา (สารตั้งต้นอะซิเตดอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1)

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบของ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วและที่ยังไม่ได้ผ่านการเผา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการเผาจะพบพีคมีลักษณะไม่คมชัดและจะมีพีคของซิงก์อะซิเตดปรากฏอยู่ ซึ่งอาจจะเกิดเนื่องจากหยดของสารละลายตั้งต้นมีระยะเวลาในขั้นตอนการสลายตัวของสารตั้งต้นน้อยจึงทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนของหยดละอองได้ไม่

สมบูรณ์ จึงต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสไปเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง หลังการเผาจะพบว่าพีคของสารตั้งต้นจะหายไป และจะสังเกตเห็นว่าความคมชัดของพีค (intensity) ก็จะเปลี่ยนไปด้วยโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาแล้วจะมีพีคที่สูงและแหลมกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการเผา

4.1.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม(ก) และเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C (ข) (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300°C 5 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM จะเห็นสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 สารตั้งต้นอะซิเตตและผ่านการเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่เป็นแฉกๆ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคไฟโรไลซิส จะพบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน บางส่วนมีการแตกบริเวณพื้นผิวและบางส่วนก็มีการเกาะตัวรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซึ่งอาจเกิดจากการโตขึ้นของเกรนภายใน

อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสของสารละลายที่ออกจากเครื่องอัลตราโซนิคมีขนาดไม่เท่ากันทุกหยด และเมื่อผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จะมีปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อลักษณะของอนุภาคทั้งเรื่องของอุณหภูมิ ความดัน ซึ่งถ้าอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสสูงเกินไปก็จะส่งผลให้ภายในอนุภาคมีความดันสูงด้วยจึงทำให้เกิดการแตกออกบริเวณพื้นผิว ความเร็วในการเคลื่อนที่ของหยดสารละลายถ้าเร็วเกินไปก็จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารตั้งต้นได้ไม่สมบูรณ์ อัตราการระเหยถ้าต่ำจะทำให้อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมตัน [43] และเหตุผลที่อนุภาคที่ได้จากการอัลตราโซนิคมีลักษณะกลมเนื่องจากในขั้นตอนของการระเหยน้ำจากบริเวณพื้นผิวของหยดสารละลายและความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายที่พื้นผิวของหยดสารละลายจะสูงกว่าภายในของหยดสารละลาย เมื่อสารละลายอิมตัวจึงเกิดการฟอร์มตัวเป็นผลึกที่บริเวณผิว [44]

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

วิธีการเตรียม (Cu : Zn = 1:1)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา (μm)
COP	2.191
USP	0.641

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เเผาที่ 300 °C 5 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.2 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ซึ่งหาได้จากโปรแกรม Semafore จะพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีขนาดอนุภาคเท่ากับ 2.191 ไมโครเมตร ซึ่งจะใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสซึ่งมีขนาดอนุภาคเท่ากับ 0.641 ไมโครเมตร ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเนื่องจากในขั้นตอนของการระเหยน้ำจากบริเวณพื้นผิวของหยดสารละลายและความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายที่พื้นผิวของหยด

สารละลายจะสูงกว่าภายในของหยดสารละลาย เมื่อสารละลายอิมัลชันตัวจึงเกิดการฟอร์มตัวเป็นผลึกที่บริเวณผิว [44] โดยการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดภายในแต่ละอนุภาคซึ่งอนุภาคที่ได้จะขนาดเล็กหรือใหญ่จะขึ้นกับความถี่ที่ให้แก่เครื่องอัลตราโซนิก [44, 45] แต่การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าเนื่องจากอนุภาคเกิดการจับกันของสารละลายกรดกับเกลือเบสแล้วเกิดการตกตะกอน ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาที่ละอนุภาคจึงทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีลักษณะเป็นแฉกรวมกันดังแสดงในรูปที่ทดสอบด้วยเทคนิค SEM

4.1.3 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

วิธีการเตรียม	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
	CuO*	ZnO*
CuO : ZnO = 1:1		
COP	56.72	44.18
USP	51.81	48.03

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เมาที่ 300 °C 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ใช้สารตั้งต้นอะซิเตต จะพบว่าองค์ประกอบของอัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีคอปเปอร์ออกไซด์ 56.72 % และซิงก์ออกไซด์ 44.18 % และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส จะมีอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 51.81 % และ 48.03% ตามลำดับ ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสจะพบคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่เตรียมจริง (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม เป็นเช่นนี้เนื่องจากเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสมีการใช้อุณหภูมิใน

การโฟโวลติสที่สูงจะทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายตัวได้ค่อนข้างสมบูรณ์และจะเห็นว่าในส่วนของซิงก์ออกไซด์จะหายไปแสดงว่าเกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ อาจจะมีสารละลายซิงก์บางส่วนตกค้างอยู่ตั้งเห็นได้จากพีคที่ปรากฏของXRD ในรูปที่ 4.2 แต่เทคนิคการตกตะกอนร่วมจะเป็นการตกตะกอนของสารละลายกรดและเกลือเบสการที่จะตกตะกอนได้สมบูรณ์แสดงว่าหมู่ของสารตั้งต้น (อะซิเตต) จะต้องหมดแต่ในการทดลองนี้อาจจะมีซิงก์อะซิเตตเหลืออยู่ซึ่งเห็นได้จากอัตราส่วนที่ได้ คือซิงก์ออกไซด์จะหายไป

4.1.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.4 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคเพรย์โฟโวลติส (สารตั้งต้นอะซิเตต) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

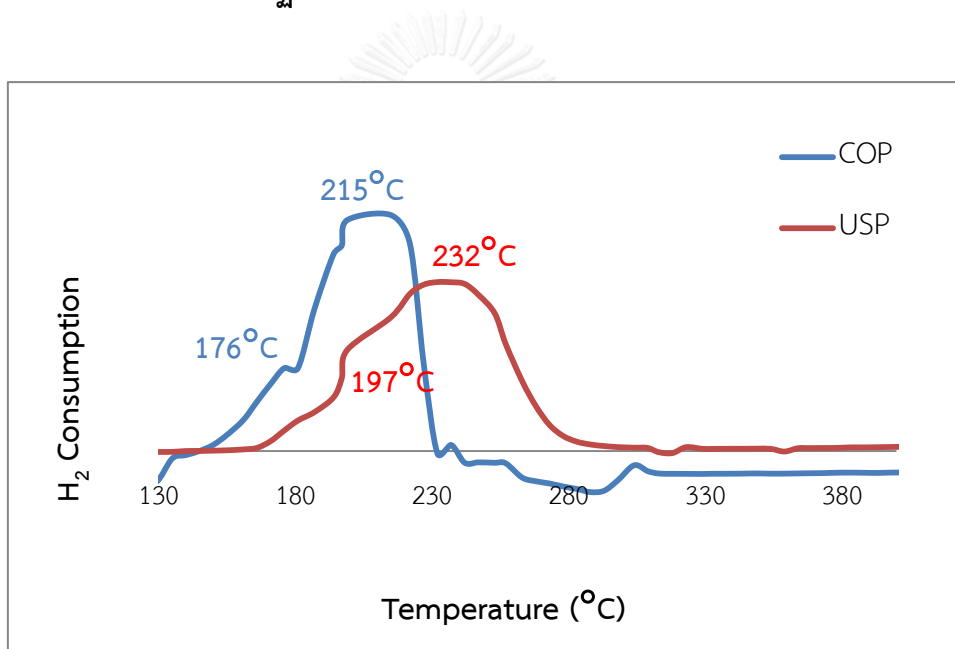
วิธีการเตรียม	พื้นที่ผิว BET	ปริมาตรรูพรุน	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย
CuO : ZnO = 1:1	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(Å)
COP	54.69	0.097	71.38
USP	30.50	0.049	65.11

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิโฟโวลติส 700 °C ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เผาที่ 300 °C 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 แสดงถึงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกัน คือ เทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคเพรย์โฟโวลติสโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต จะพบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะให้พื้นที่ผิวมากกว่า คือ 54.69 m²/g ส่วนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคเพรย์โฟโวลติส จะให้พื้นที่ผิวน้อยกว่า คือ 30.50 m²/g และปริมาตรของรูพรุนของการสังเคราะห์ด้วยด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมก็จะมีค่าสูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคเพรย์โฟโวลติส โดยจะมีปริมาตรรูพรุน เท่ากับ 0.097 cm³/g และ 0.049 cm³/g ตามลำดับ ส่วนขนาดของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคเพรย์โฟโวลติส โดยมีขนาดเท่ากับ 71.38 Å^o และ 65.11 Å^o ตามลำดับ จากข้อมูลในตารางจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคเพรย์โฟโวลติสจะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าซึ่งอาจเป็นผลมาจากในกระบวนการอัล

ตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสอาจจะมีการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กไปเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น [46] และจากรูปแบบของXRD จากที่กล่าวมาก็จะพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซิงก์ออกไซด์ที่ดีกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส และจากข้อมูลดังกล่าวมาสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะสามารถนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส เนื่องจากพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาจะสัมพันธ์กับประสิทธิภาพของควมว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งการมีพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ที่มากจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ [9]

4.1.5 การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR



รูปที่ 4.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (อุณหภูมิ 700°C ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

รูปที่ 4.4 แสดงการทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ทดสอบด้วยเทคนิค temperature programmed reduction (TPR) เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตรา

โซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส โดยจะพบว่าจะเกิดพีคของการเกิดรีดักชัน 2 ช่วงอุณหภูมิคือ ช่วงระหว่าง 150°C - 180°C เป็นการรีดักชันของ Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{+} และช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 210°C จะเป็นการรีดักชันของ Cu^{+} ไปเป็น Cu^0 [47]

จากการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันเท่ากับ 176°C และ 215°C ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวเร่งด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมขนาดผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าซึ่งเห็นได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD โดยจะพบว่าขนาดผลึกของคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าซึ่งส่งผลให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ดีกว่า และมีพื้นที่ผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า จึงส่งผลให้เกิดการรีดักชันได้ง่ายและเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันเท่ากับ 197°C และ 232°C ตามลำดับซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม [47]

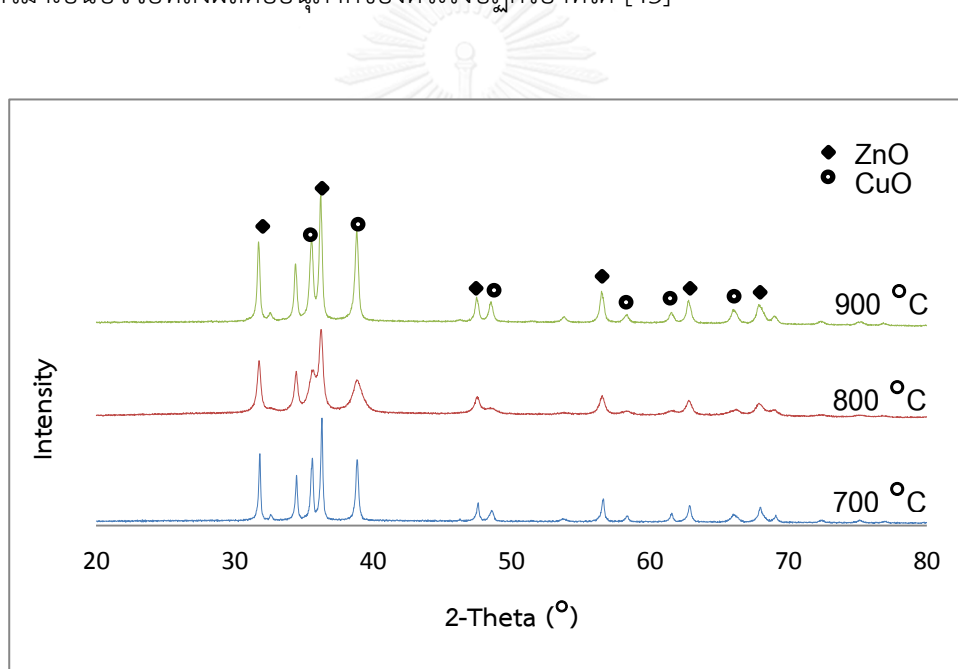
4.2 การศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการไฟโรไลซิส

4.2.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

4.2.1.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นไนเตรท) ด้วยเทคนิค XRD

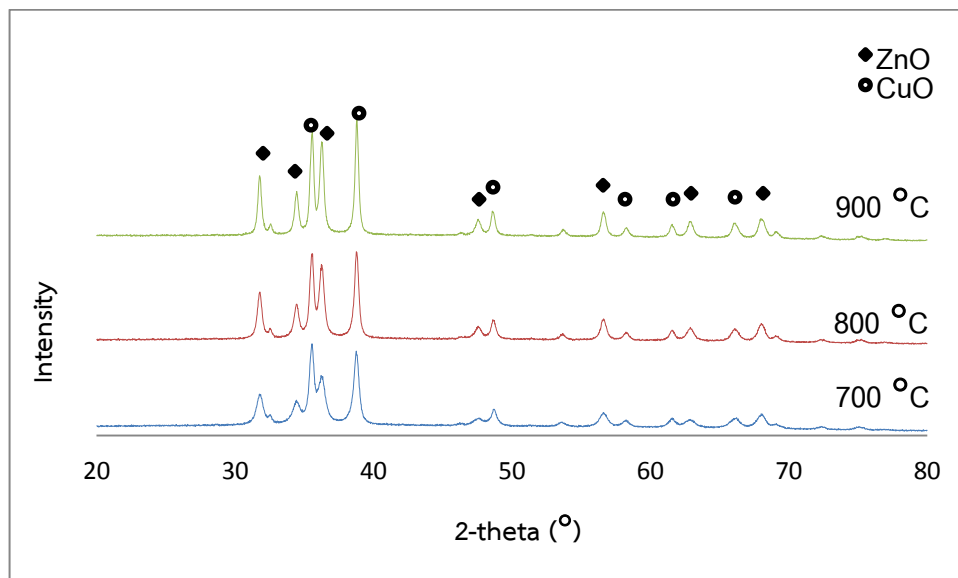
รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ใช้สารตั้งต้นไนเตรท ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผที่ 300° 1 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆจะให้ตำแหน่งของพีคที่เหมือนกันคือ พีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.6° 38.8° 49.0° 58.0° 61.4° และ 65.8° ตามลำดับและแสดงพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 32.5° 34.5° 36.5° 47.5° 56.5° 63.0° และ 68.0° ตามลำดับ โดยจะพบว่าจะให้พีคที่สูงและแหลม (intensity) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสสามารถเตรียมแล้วได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นผลึกสูงเนื่องจากทั้งคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์จะแสดงความเป็นผลึกของตัวเองอย่างเห็นได้ชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบการใช้อุณหภูมิการไฟโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900°C จะพบว่าเมื่อเพิ่ม

อุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 700 °C ไปเป็น 900 °C พีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีความคมชัดที่เพิ่มขึ้น นั้นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการซินเทอริงของอนุภาคขนาดเล็กไปเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งอาจส่งผลเสียต่อการนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่และการกระจายตัวของผลึกจะน้อยลงด้วย [42] แต่จะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C จะมีลักษณะของพีคที่มีความคมชัดน้อยที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าและมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่ดีกว่า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารตั้งต้นไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เนื่องจากเป็นภาวะที่พอดีกับทั้งความถี่ อัตราการไหลและระยะเวลาที่ป้อนสารเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งทั้งหมดที่กล่าวมาเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ [43]



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิค สเปรย์ไพโรไลซิส (สารตั้งต้นไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 300 °C 1 ชั่วโมง)

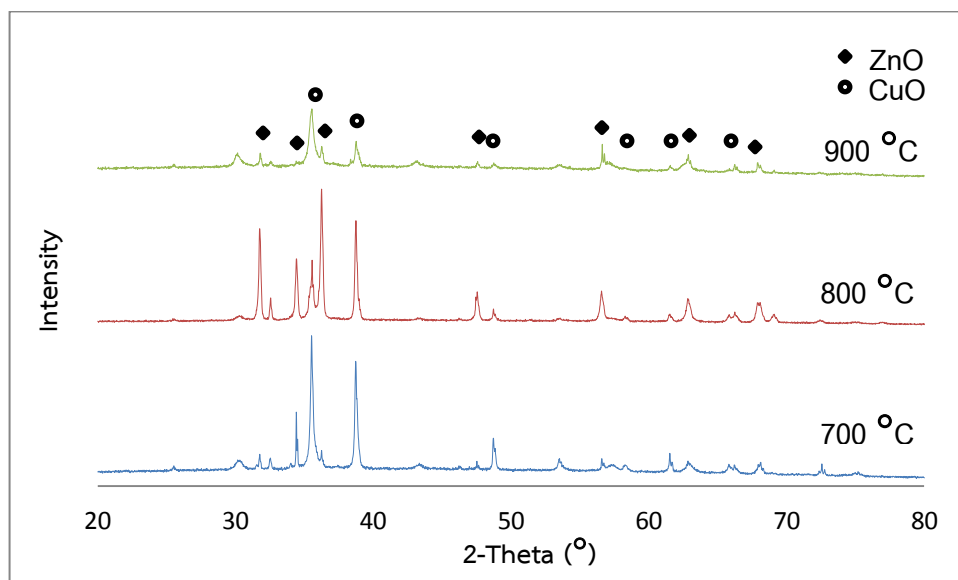
4.2.1.2 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นอะซิเตต) ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิก สเปรย์ไพโรไลซิส (สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมงจะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆจะให้ตำแหน่งของพีคที่เหมือนกันคือ พีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.6° 38.8° 49.0° 58.0° 61.4° และ 65.8° ตามลำดับและแสดงพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 32.5° 34.5° 36.5° 47.5° 56.5° 63.0° และ 68.0° ตามลำดับ โดยจะให้พีคในลักษณะที่สูงและแหลม (intensity) เมื่อเปรียบเทียบการเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นจะพบว่าพีคจะสูงและแหลม (intensity) ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้เกิดการชินเทอริงของผลึกขนาดเล็กไปเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และส่งผลให้การกระจายตัวของผลึกจะน้อยลงด้วย[42]

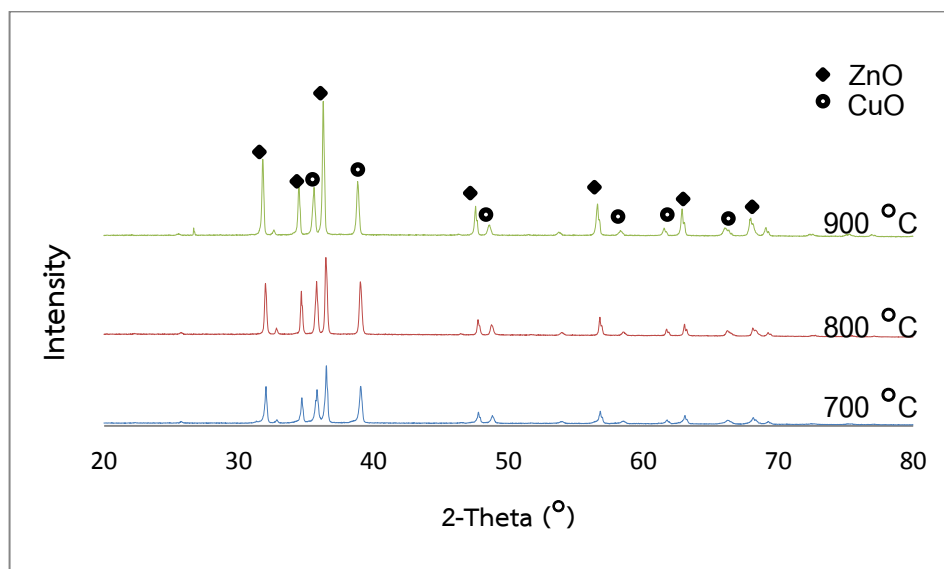
4.2.1.3 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นคลอไรด์) ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิค สเปรย์ไพโรไลซิส (สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เผาที่ 600°C 2 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เผาที่ 600°C 2 ชั่วโมงจะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์จะมีลักษณะของพีคที่สูงและแหลมขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิในการไพโรไลซิสลง นั่นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะความเป็นผลึกลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิส ซึ่งอาจเกิดจากขั้นตอนในการสลายตัวของสารตั้งต้นเนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นจะทำให้อนุภาคเกิดการหดตัวและเกิดการฟอร์มตัวเป็นผลึกที่มีขนาดเล็กลงซึ่งการสลายตัวของสารละลายจะขึ้นกับจุดเดือดของสารละลาย [43] สารละลายคลอไรด์ต้องใช้อุณหภูมิประมาณ 1243 องศาเซลเซียส ในการระเหย

4.2.1.4 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นซัลเฟต) ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิก สเปรย์ไพโรไลซิส (ใช้สารตั้งต้นซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 1000 °C 2 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 เเผาที่ 1000 °C 2 ชั่วโมงจะสังเกตเห็นว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟตจะมีลักษณะของพีคที่สูงและแหลมขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้น ซึ่งสามารถระบุได้ว่าการที่พีคมีลักษณะแหลมขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งการโตขึ้นของขนาดผลึกน่าจะเกิดจากขั้นตอนการซินเทอริง และจากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ก็จะมีผลต่อขนาดผลึกด้วย โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จะทำให้ขนาดผลึกโตขึ้นด้วย [24] และในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายซัลเฟตจะต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูง เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีซัลเฟตปนเปื้อนออกมา

จากรูปแบบของ XRD ที่แสดงมาจะสามารถหาขนาดผลึกได้ดังแสดงในตารางที่ 4.5 จากการคำนวณค่าเฉลี่ยของการวัดเส้นรังสีเอกซ์ (x-rays) ซึ่งเป็นไปตามสมการ Scherrer ดังนี้

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ D = ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึก

λ = ความยาวคลื่น (1.540562×10^{-9} เมตร เมื่อใช้ Cu K α)

β = ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุดของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ในหน่วยเรเดียน (radian)

θ = มุมการเลี้ยวเบน

จากตารางที่ 4.5 แสดงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 °C 800 °C และ 900°C ใช้สารตั้งต้นไนเตรทอะซิเตต คลอไรด์ และ ซัลเฟต จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีแนวโน้มของขนาดผลึกที่ต่างกันและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นก็จะทำให้ขนาดผลึกที่ได้เปลี่ยนแปลงไป เมื่อสังเกตุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเตรทเป็นสารตั้งต้นจะพบว่าที่ 700 °C ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้เท่ากับ 41.30 และ 56.65 นาโนเมตรตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 800 °C จะพบว่าขนาดผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็กลง โดยที่คอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้เท่ากับ 12.68 และ 33.79 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 900 °C จะพบว่าขนาดผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้นโดยจะมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้เท่ากับ 31.79 และ 40.49 นาโนเมตร แต่เมื่อใช้สารตั้งต้นอะซิเตตจะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นจาก 700 °C ไปถึง 900 °C ขนาดผลึกที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป ส่วนสารตั้งต้นคลอไรด์และซัลเฟตขนาดผลึกที่ได้จะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่เปลี่ยนไป ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากสารตั้งต้นแต่ละชนิดจะมีอุณหภูมิที่สลายตัวได้แตกต่างกันจึงทำให้การก่อผลึกต่างกันและจะสังเกตว่าการใช้สารตั้งต้นซัลเฟตต้องใช้อุณหภูมิที่สูงเพื่อสลายสารตั้งต้นและจากการศึกษาก็สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิในการไพโรไลซิสและสารตั้งต้นจะส่งผลต่อขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา

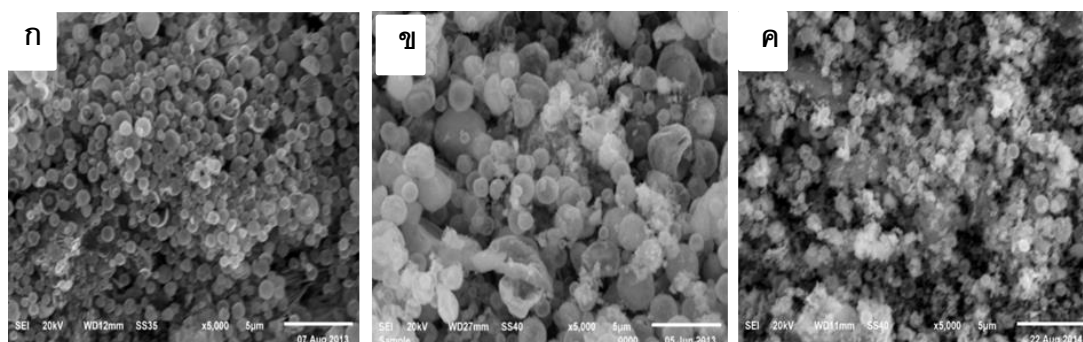
โซนิก สเปร์ย์ไพโรไลซิส โดยการใช้สารตั้งต้นต่างกัน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

วิธีการเตรียม	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดผลึก (nm)	
			CuO	ZnO
COP	N	65	8.04	17.76
USP		700	41.30	56.65
		800	12.68	33.79
		900	31.79	40.49
COP	A	65	9.47	17.18
USP		700	22.52	23.82
		800	26.46	26.96
		900	31.69	29.53
USP	C	700	45.62	44.79
		800	44.97	48.52
		900	41.22	71.64
USP	S	700	44.44	48.54
		800	45.77	55.32
		900	45.67	55.01

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C 800 °C และ 900 °C สารตั้งต้น ไนเตรท (N) อะซิเตต (A) คลอไรด์ (C) และ ซัลเฟต (S) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

4.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

4.2.2.1 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นไนเตรท) ด้วยเทคนิค SEM

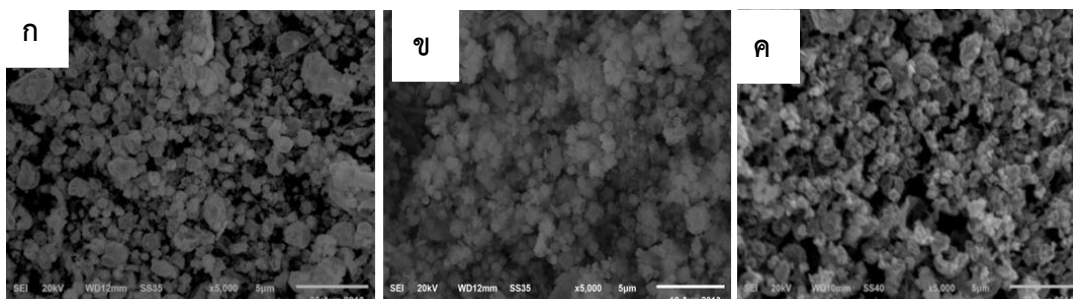


รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM($\times 5000$) สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 300 °C 1 ชั่วโมง) (ก) 700 °C (ข) 800 °C และ (ค) 900 °C

จากรูปที่ 4.9 แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่างกัน จะเห็นว่าลักษณะของอนุภาคที่ได้จะแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 700 °C จะได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กค่อนข้างสม่ำเสมอ ที่อุณหภูมิ 800 °C จะได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการแตกบริเวณพื้นผิว แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 900 °C จะเห็นได้ชัดว่าอนุภาคส่วนใหญ่จะเกิดการแตกและเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 700 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการขั้นตอนของการระเหยน้ำและการสลายตัวของสารละลาย จึงส่งผลให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดเล็กและสม่ำเสมอและจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นก็จะทำให้ขั้นตอนของการระเหยน้ำและการสลายตัวของสารละลาย เกิดเร็วเกินไปจึงทำให้ขนาดของอนุภาคบางส่วนใหญ่ขึ้น [43] และพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคเกิดการแตกและมีการรวมกลุ่มกันทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากละอองของสารละลายที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เมื่อได้รับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปก็จะทำให้เกิดการขยายตัวของแก๊สภายในอนุภาคจึงทำให้เกิดการแตกออกทำให้สูญเสียความเป็นทรงกลม [42] และบางส่วนจะเกิดการจับรวมตัวกันของอนุภาคคอปเปอร์จากอนุภาคขนาดเล็กไปเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น [48]

4.2.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นอะซิเตต) ด้วยเทคนิค

SEM



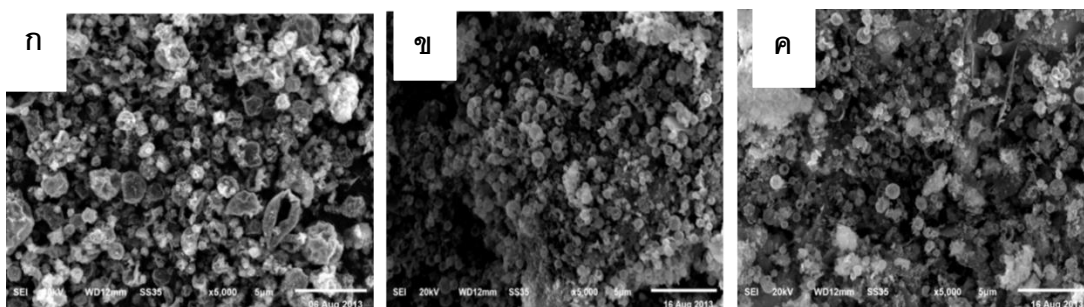
รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง) (ก) 700°C (ข) 800°C และ (ค) 900°C

จากรูปที่ 4.10 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่างกันโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน จะพบว่าลักษณะของอนุภาคและขนาดของอนุภาคที่ได้ไม่ต่างกัน โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 700°C จะได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปะปนกัน ที่ อุณหภูมิไพโรไลซิส 800°C จะได้อนุภาคขนาดเล็กที่มีลักษณะการเกาะรวมกันเป็นกลุ่ม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสไปที่ 900°C จะเห็นได้ชัดว่าอนุภาคส่วนใหญ่เกิดการแตกออกของบริเวณพื้นผิว ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 700°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมกับขั้นตอนการระเหยของน้ำและการสลายตัวของสารละลาย โดยจะมีอัตราการระเหยที่ไม่ค่อยสม่ำเสมอ ทำให้อนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน แต่ที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 800°C อาจจะเป็นอุณหภูมิที่สูงไปจึงทำให้อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะมาเกาะรวมกลุ่มกันแต่อัตราการระเหยอาจจะพอดีกับการใช้อุณหภูมิที่ 800°C จึงทำให้อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิสเป็น 900°C จะทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่และแตกออก ทั้งนี้เนื่องจากที่ 900°C เป็นอุณหภูมิที่สูงเกินไปจึงทำให้เกิดความดันขึ้นภายในอนุภาคจึงเกิดการแตกออก และจะเห็นว่าพื้นผิวของอนุภาคจะมีลักษณะผิวขรุขระเป็นเพราะสามารถในการละลายของสารตั้งต้น โดยที่สารตั้งต้นอะซิเตตมีความสามารถในการละลายน้ำได้น้อยประมาณ 0.79 g/L ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้

เกิดความอึดตัวและภาวะสมดุลของสารซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ [43]

4.2.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นคลอไรด์) ด้วยเทคนิค

SEM

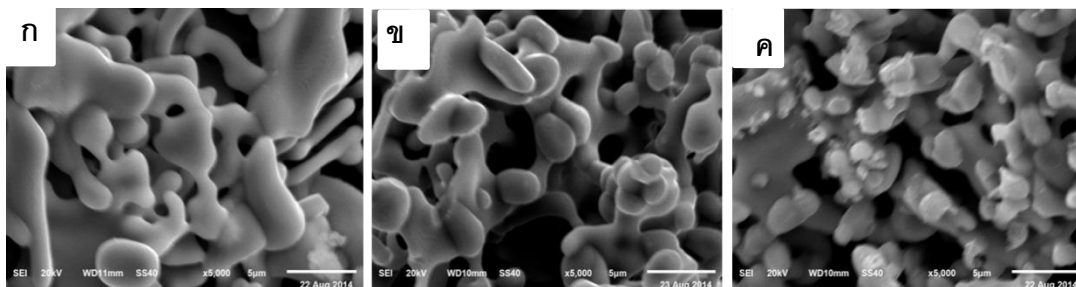


รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์รี่ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 600°C 2 ชั่วโมง) (ก) 700°C (ข) 800°C และ (ค) 900°C

จากรูปที่ 4.11 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่างกัน โดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 จะพบว่าให้ลักษณะอนุภาคและขนาดของอนุภาคที่ไม่เหมือนกัน โดยที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 700°C จะได้อนุภาคที่มีลักษณะขรุขระและขนาดของอนุภาคเล็กและใหญ่ปะปนกัน และที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 800°C จะได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กลง อนุภาคที่ได้ค่อนข้างกลมและมีพื้นผิวที่เรียบ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 900°C อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะกลมและมีการแตกออกของอนุภาคและมีบางส่วนเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน สรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น รูปร่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นทรงกลมขึ้น ขนาดของอนุภาคจะเล็กลง ที่เป็นเช่นนี้อาจมีสาเหตุมาจากละอองของสารละลายที่ประกอบด้วยคลอไรด์จะต้องใช้อุณหภูมิในขั้นตอนการสลายตัวสูง ดังนั้นจะเห็นว่าที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิส 700°C จะมีอนุภาคทั้งส่วนที่ละอองของสารละลายสลายตัวได้หมดและไม่หมดเมื่อนำไปแคลไซน์จะทำให้อนุภาคของส่วนที่มีละอองสารละลายคลอไรด์เหลืออยู่เกิดการหดตัว ทำให้มีลักษณะไม่สม่ำเสมอ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิใน

การไพโรไลซิสสูงขึ้นจะทำให้การสลายตัวเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้นกว่าที่ใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสต่ำ จึงได้อนุภาคที่มีลักษณะค่อนข้างกลม

4.2.2.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (สารตั้งต้นซัลเฟต) ด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM(x5000) สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส โดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 M อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน (และเผาที่ 1000°C 2 ชั่วโมง) (ก) 700°C (ข) 800°C และ (ค) 900°C

รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟตจะเห็นว่ามีความลักษณะของการหลอมเหลวของอนุภาคเชื่อมกัน เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ละอองของสารตั้งต้นจะมีช่วงเวลาในการสลายตัวภายในเครื่องปฏิกรณ์สั้นจึงเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ไม่สมบูรณ์ จึงต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงเพื่อกำจัดซัลเฟตออก จึงทำให้เกิดลักษณะของการหลอมรวมกันดังภาพ ซึ่งจากลักษณะสัณฐานวิทยาที่เห็นเป็นปัจจัยที่เกิดจากอุณหภูมิการแคลไซน์ ซึ่งไม่ได้เกิดจากการเตรียมด้วยเทคนิค อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

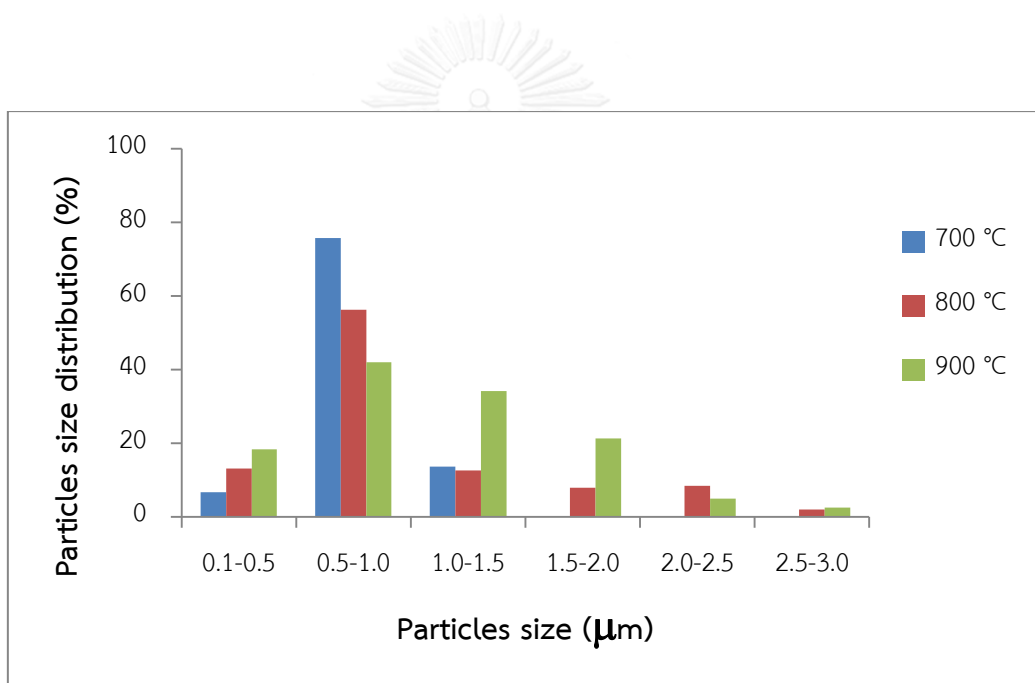
ตารางที่ 4.6 อนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

วิธีการเตรียม	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา (µm)
COP	N	65	2.191
USP		700	0.79
		800	0.94
		900	0.96
COP	A	65	2.478
USP		700	0.64
		800	0.68
		900	0.98
USP	C	700	0.95
		800	0.68
		900	0.51

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 ไฟโรไลซิสที่ 700 °C 800 °C และ 900°C สารตั้งต้น ไนเตรท (N) อะซิเตต (A) คลอไรด์ (C) และ ซัลเฟต (S) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

จากตารางที่ 4.6 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ซึ่งหาได้จากโปรแกรม Semafore โดยจะพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นไนเตรท จะมีขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสจาก 700 °C 800 °C และ 900 °C โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะเท่ากับ 0.79 0.94 และ 0.96 ไมโครเมตร ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นอะซิเตต ขนาดของอนุภาคก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิไฟโรไลซิสสูงขึ้นจาก 700 °C 800 °C และ 900 °C ขนาดอนุภาคเฉลี่ยก็จะเท่ากับ 0.64 0.68 และ 0.98 ไมโครเมตร ตามลำดับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นคลอไรด์จะมีแนวโน้มตรงข้ามกันโดยเมื่ออุณหภูมิไฟโรไลซิสสูงขึ้น ขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กลง โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสจาก 700 °C 800 °C และ 900 °C ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะได้เท่ากับ 0.95 0.68 และ 0.51 ไมโครเมตร ตามลำดับ ที่เป็นแบบนี้

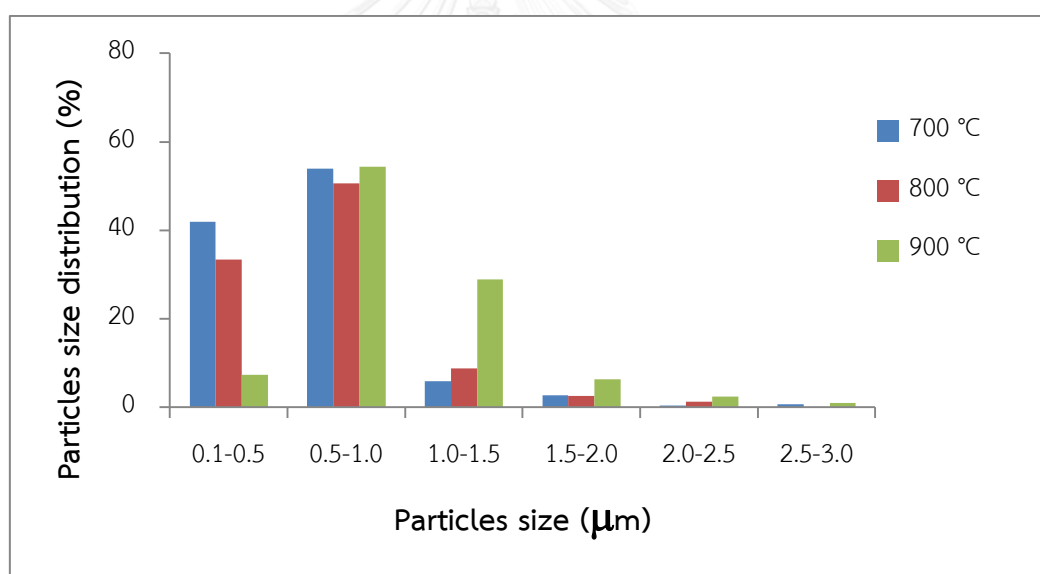
เนื่องจากสารตั้งต้นไนเตรทและสารตั้งต้นอะซิเตตสามารถสลายตัวได้ง่าย ดังนั้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสสูงจะทำให้เกิดการระเหยได้เร็วจึงเกิดการอิมพัลส์ที่ต่ำทำให้เกิดการตกตะกอนบริเวณพื้นผิวอนุภาคที่ได้จึงมีลักษณะกลวง นั่นคือถ้ายังเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสสูงขึ้นจะทำให้เกิดการระเหยได้เร็วอนุภาคจึงมีลักษณะกลวงและมีขนาดใหญ่ [43] ส่วนเมื่อใช้สารตั้งต้นคลอไรด์แล้วทำให้ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิส เป็นเพราะกลไกของอนุภาคออกไซด์ที่เกิดจากสารละลายคลอไรด์ที่ได้จากเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส จะเกิดจาก $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เปลี่ยนไปเป็น CuCl_2 และจะเกิดการออกซิเดชันของ CuCl_2 ไปเป็น CuO ซึ่ง CuCl_2 สามารถละลายได้ในน้ำและจะระเหยง่ายที่อุณหภูมิประมาณ 1243 องศาเซลเซียส การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงจะส่งผลให้ความดันไอสูงทำให้อนุภาคเกิดการหดตัวและมีขนาดเล็กลง [49]



รูปที่ 4.13 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ 700 °C 800 °C และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้นไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 M ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 1 (เผาที่ 300 °C 1 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.13 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 โดยใช้อุณหภูมิการไพโรไล

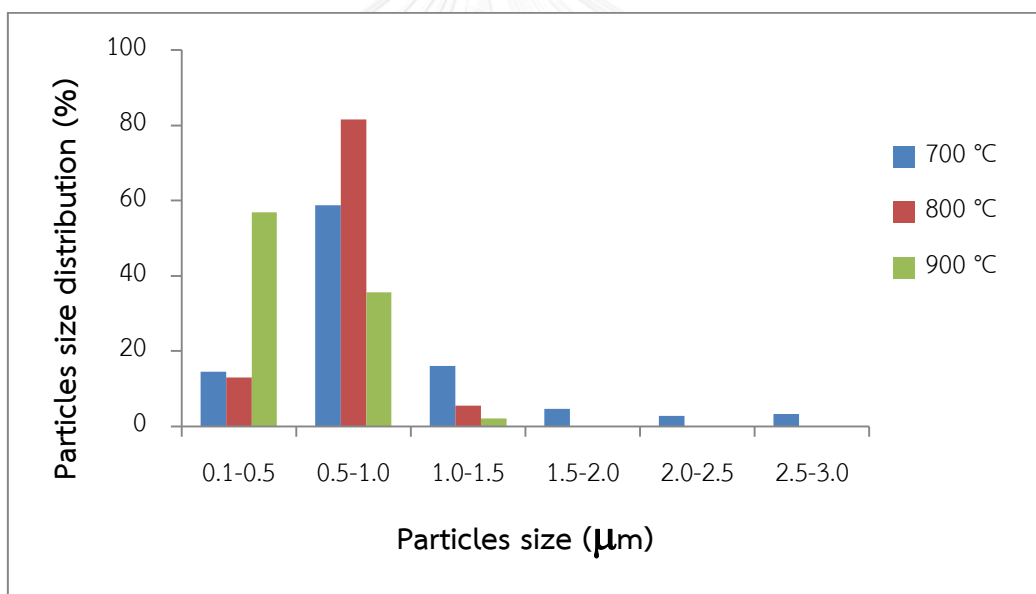
ซิสต่างกัน จะพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิการไพโรไลซิสที่ 700°C ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายอยู่ในช่วงประมาณ 0.1 – 1.5 ไมโครเมตรโดยอนุภาคที่ได้ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 0.5 – 1.0 ไมโครเมตร อนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุดคือ 0.409 ไมโครเมตร และขนาดที่ใหญ่ที่สุดคือ 1.7 ไมโครเมตร ส่วนที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 800°C ขนาดอนุภาคจะกระจายอยู่ในช่วงกว้างตั้งแต่ 0.1 – 3 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้อุณหภูมิการไพโรไลซิสที่ 700°C และ 800°C ขนาดอนุภาคส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 0.5 – 1 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 900°C จะพบว่าช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วงที่มีขนาดใหญ่เพิ่มมากขึ้น โดยจะเห็นว่าในช่วงระหว่าง 1 – 1.5 และ 1.5 – 2 จะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นนั้นแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคและมีอนุภาคบางส่วนเกิดการแตกออกเนื่องจากมีความดันภายในอนุภาค [24]



รูปที่ 4.14 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900°C โดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต ความเข้มข้น 0.1 M ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 1 (เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.14 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โม

ลาร์ อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1: 1 โดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตต อุณหภูมิการไพโรไลซิสต่างกัน จะพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิการไพโรไลซิสที่ 700 °C ขนาดอนุภาคของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายส่วนใหญ่อยู่ในช่วงประมาณ 0.1 – 1 ไมโครเมตร โดย อนุภาคจะอยู่ในช่วง 0.5 – 1 ไมโครเมตร มากที่สุด ส่วนที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C ขนาดอนุภาค จะกระจายอยู่ในช่วงเดียวกับที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิส 700 °C และขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ที่ สังเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วง 0.5 – 1 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 900 °C จะพบว่า ช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วงที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ประมาณ 0.5 – 1.5 ไมโครเมตร แต่ ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 0.5 – 1 ไมโครเมตร จากข้อมูลที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นจะทำให้ได้ขนาดของอนุภาคกระจายอยู่ในช่วงที่ใหญ่ขึ้นเนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค [24]



รูปที่ 4.15 การกระจายของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C โดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (เผาที่ 600°C 2 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.15 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โม

ลาร์ อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1: 1 โดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ อุนทุมิการไฟโรไลซิสต่างกัน จะพบว่าเมื่อใช้อุนทุมิการไฟโรไลซิสที่ 700°C ขนาดอนุภาคของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายส่วนใหญ่อยู่ในช่วงประมาณ 0.1 – 1.5 ไมโครเมตร โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วง 0.5 – 1 ไมโครเมตร มากที่สุด ส่วนที่อุนทุมิไฟโรไลซิส 800°C ขนาดอนุภาคจะกระจายอยู่ในช่วงเดียวกับที่อุนทุมิในการไฟโรไลซิส 700°C และขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วง 0.5 – 1 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มอุนทุมิไฟโรไลซิสเป็น 900°C จะพบว่าช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วงที่มีขนาดเล็กลง โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 0.1 – 0.5 ไมโครเมตร จากข้อมูลที่กำลังกล่าวมาแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุนทุมิไฟโรไลซิสสูงขึ้นจะทำให้ได้ขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้เล็กลง เนื่องจากเกิดการสารตั้งต้นคลอไรด์ต้องใช้อุนทุมิในขั้นตอนการสลายตัวสูง ดังนั้นอนุภาคจึงเกิดการหดตัวในขณะการเกิดผลึก [49]

4.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

จากตารางที่ 4.7 เป็นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคEDX จะพบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกส์ สเปรย์ไฟโรไลซิสจะให้คอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่เตรียมจริง (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50) โดยเมื่อสังเกตจากการใช้สารตั้งต้นในเตาที่อุนทุมิไฟโรไลซิส 700°C จะพบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 52.35% และ 47.65% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุนทุมิไฟโรไลซิสเป็น 800°C จะให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 51.75% และ 48.25% และเมื่อเพิ่มอุนทุมิไปถึง 900°C ก็ยังคงให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 51.10 และ 48.74 ซึ่งอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้จะค่อนข้างใกล้เคียง 50:50 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าอุนทุมิในการไฟโรไลซิสไม่ได้ส่งผลต่ออัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ และเมื่อใช้สารตั้งต้นที่ต่างกัน (อะซิเตตคลอไรด์และซัลเฟต) ในการเตรียม ก็พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ก็ยังคงให้อัตราส่วนระหว่าง $\text{CuO} : \text{ZnO}$ ที่ใกล้เคียงกัน คือ $\text{CuO} : \text{ZnO}$ เท่ากับ 50:50 แต่จะเห็นว่าสารตั้งต้นคลอไรด์จะยังมีคลอไรด์เหลืออยู่เล็กน้อยซึ่งเกิดจากสารตั้งต้นสลายตัวได้ไม่หมด การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับที่เตรียมจริงถือเป็นข้อดีอีกอย่างหนึ่งของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกส์สเปรย์ไฟโรไลซิส

ตารางที่ 4.7 ปริมาณองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค การอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

วิธีการเตรียม	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละโดยน้ำหนัก		สารปนเปื้อน
			CuO (50%)*	ZnO (50%)*	
COP	N	65	50.34	49.66	-
USP		700	52.35	47.65	-
		800	51.75	48.25	-
	900	51.10	48.74	-	
COP	A	65	56.72	44.18	-
USP		700	48.03	51.81	-
		800	52.29	47.577	-
		900	51.56	47.54	-
	C	700	50.63	47.86	Cl = 1.51
		800	51.02	48.13	Cl = 0.85
		900	50.77	49.23	-
	S	700	51.04	48.68	-
		800	40.56	59.34	-
		900	44.14	55.34	-

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 ไฟโรไลซิสที่ 700 °C 800 °C และ 900°C สารตั้งต้น ไนเตรท (N) อะซิเตต (A) คลอไรด์ (C) และ ซัลเฟต (S) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

4.2.4 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET โดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.8 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

วิธีการเตรียม	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Å)
COP	N	65	50.84	0.078	61.75
USP		700	5.27	0.0031	29.22
		800	19.12	0.0256	54.76
USP หยดซิลิกา โซลูชัน		800	27.99	0.0414	61.71
COP	A	65	55.93	0.0976	71.38
USP		700	30.50	0.0493	65.11
		800	27.59	0.0356	54.00
USP	C	700	7.43	0.0080	47.54
		900	14.31	0.0244	69.39
	S	900	2.45	-	-
Pd/ β -zeolite			318.08	0.2068	26.60

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 ไฟโรไลซิสที่ 700 °C 800 °C และ 900°C สารตั้งต้น ไนเตรท (N) อะซิเตต (A) คลอไรด์ (C) และ ซัลเฟต (S) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

จากตารางที่ 4.8 แสดงถึงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นที่ต่างกัน จะพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีความแตกต่างกันเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ โดยจะเห็นว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นไนเตรทจะพบว่าที่อุณหภูมิในการไฟโรไลซิส 900°C จะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุด เมื่อใช้สารตั้งต้นอะซิเตตจะพบว่าที่อุณหภูมิในการไฟโรไลซิส 700°C จะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ส่วนเมื่อใช้สาร

ตั้งต้นคลอไรด์จะพบว่าที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิส 900°C จะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุด จากข้อมูลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิจะมีผลต่อชนิดของสารตั้งต้นที่เลือกใช้ในการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส เนื่องจากในกระบวนการอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสจะต้องผ่านกระบวนการทำให้แห้ง การสลายตัวของสารตั้งต้นและการหลอมรวมของอนุภาค ซึ่งในขั้นตอนการสลายตัวของสารตั้งต้นจะต้องใช้อุณหภูมิที่ต่างกันโดยถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้เกิดการหลอมรวมกันของอนุภาคขนาดเล็กไปเป็นขนาดใหญ่ แต่ถ้าใช้อุณหภูมิที่พอดีก็จะมีมีการกระจายตัวที่ดี [43] และเมื่อทำการเปรียบเทียบชนิดของสารตั้งต้นจะพบว่าตัวที่มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อย คือ อะซิเตต ไนเตรท คลอไรด์และซัลเฟต ตามลำดับ และจากตารางจะพบว่าในขั้นตอนของการคัดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการหยดซิลิกาโซลูชัน เพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลวเมื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิค BET จะพบว่ามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องจากการหยดซิลิกาลงไปเป็นการเชื่อมประสานของอนุภาคทำให้มีพื้นที่ผิวที่เป็นของซิลิกาอยู่ด้วยส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น

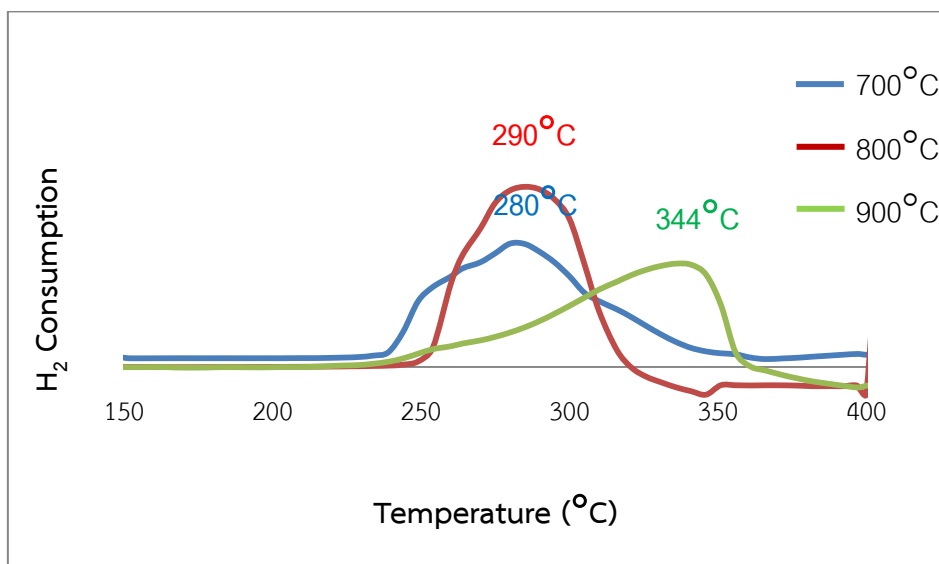
4.2.5 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

เป็นการทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส โดยจะพบว่าจะเกิดพีคของการเกิดรีดักชันของ Cu^{2+} ไปเป็น [47] ซึ่งในงานวิจัยนี้เราจะศึกษาการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ โดยไม่ได้ศึกษาการรีดักชันของซิงก์ออกไซด์

4.2.5.1 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นไนเตรท วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

จากรูปที่ 4.16 แสดงการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ใช้สารตั้งต้นไนเตรทและใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700°C จะมีช่วงอุณหภูมิในการเริ่มเกิดรีดักชันที่ประมาณ 237°C สามารถรีดักชันได้สูงสุดที่ 280°C และรีดักชันได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 359°C ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 800°C และ 900°C ก็จะมีลักษณะของกราฟเหมือนกันแต่จะสังเกตเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้น จะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันสูงขึ้นด้วย ซึ่งการเกิดรีดักชันจะขึ้นกับ ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวของคอปเปอร์และพื้นที่ผิวที่ว่างไว้ใน

การทำปฏิกิริยา [9, 47] โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ดี มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากก็จะส่งผลให้เกิดการรีดักชันได้ง่ายและเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ



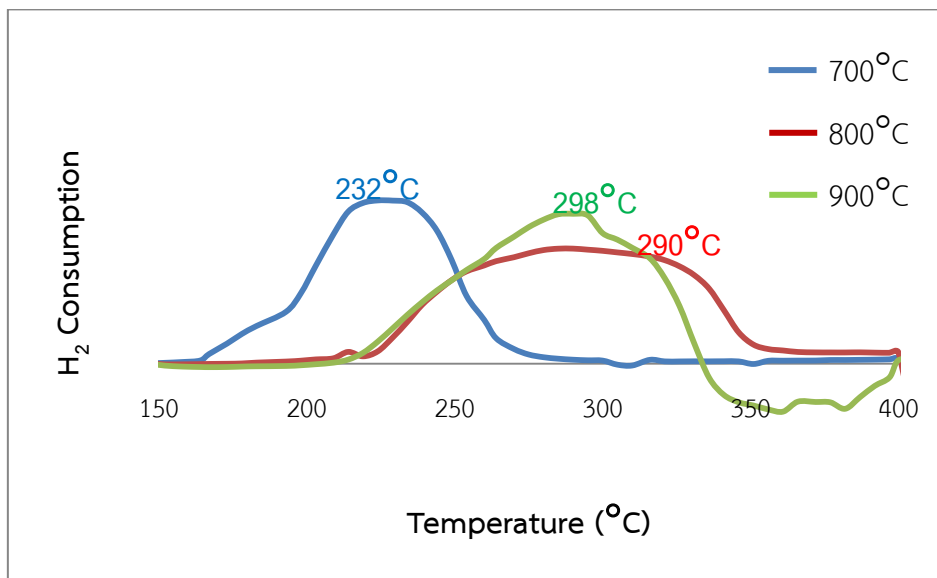
รูปที่ 4.16 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา

โซนิค สเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (ไฟโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C ใช้สารตั้งต้นไนเตรทและผ่านการเผาที่ 300°C 1 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

4.2.5.2 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นอะซิเตต วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

จากรูปที่ 4.17 เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและใช้อุณหภูมิในการไฟโรไลซิสที่ต่างกัน จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีแนวโน้มเหมือนกับการใช้สารตั้งต้นไนเตรท จากรูปจะเห็นว่าที่อุณหภูมิในการไฟโรไลซิส 700 °C จะมีช่วงอุณหภูมิในการเริ่มเกิดรีดักชันที่ประมาณ 150 °C สามารถรีดักชันได้สูงสุดที่ 232 °C และรีดักชันได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 304 °C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสขึ้นจาก 700°C ไปจนถึง 900°C ช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันก็มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นแต่ลักษณะของพีคจะเหมือนเดิม ที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสขึ้นจะทำให้อนุภาคที่ได้เกิดการเกาะรวมตัวกันจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น [24] ซึ่งเห็นได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM ซึ่งจะมีอนุภาคที่เกาะรวมกันเมื่ออุณหภูมิในการ

ไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้การกระจายตัวของคอปเปอร์เกิดได้น้อยและส่งผลให้พื้นที่ผิวที่ว่างไวในการทำปฏิกิริยาลดลงด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จึงเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นและยากขึ้น

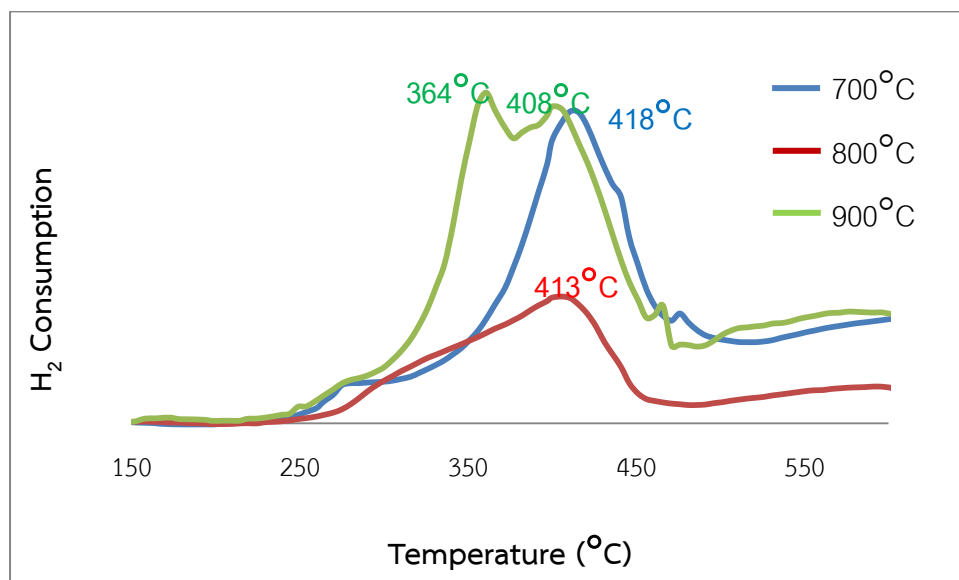


รูปที่ 4.17 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิก สเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C ใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและผ่านการเผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

4.2.5.3 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นคลอไรด์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

จากรูปที่ 4.18 เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ใช้สารตั้งต้นคลอไรด์และใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่ต่างกัน จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีแนวโน้มตรงข้ามกับการใช้สารตั้งต้นไนเตรตและอะซิเตต เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสจะต้องผ่านกระบวนการสลายตัวของสารตั้งต้นซึ่งสารตั้งต้นคลอไรด์จะต้องใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่สูงถึงจะสลายตัวได้ โดยสารตั้งต้นคลอไรด์สามารถระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิประมาณ 1243 องศาเซลเซียส [49] ดังนั้นการใช้อุณหภูมิที่สูงจะทำให้เกิดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ มีขนาดเล็กเนื่องจากการหดตัวของอนุภาค ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีขนาดผลึกที่เล็กสุด นั่นแสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดี และจากการทดสอบด้วยเทคนิค BET ก็พบว่าที่อุณหภูมิ 900°C จะมีพื้นที่ผิวที่ว่างไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุด [9, 47] ซึ่งปัจจัยดังกล่าวทำให้สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิสสูงจะทำให้มีความสามารถในการเกิดรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิสต่ำ

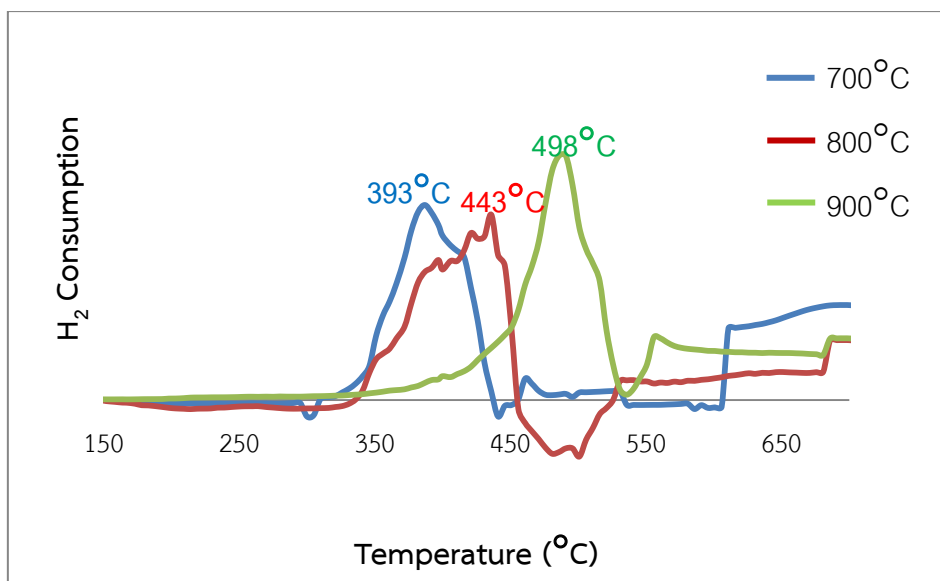


รูปที่ 4.18 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตรา

โซนิค สเปรย์ไพโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (ไพโรไลซิสที่ 700°C 800°C และ 900 °C ใช้สารตั้งต้นคลอไรด์และผ่านการเผาที่ 600°C 2 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

4.2.5.4 ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นซัลเฟต วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

จากรูปที่ 4.19 เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ใช้สารตั้งต้นซัลเฟตและใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่ต่างกัน จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันที่สูง เนื่องจากสารตั้งต้นซัลเฟตต้องใช้อุณหภูมิในการสลายตัวที่สูง จึงทำให้ไม่สามารถกำจัดสารตั้งต้นซัลเฟตออกได้หมด จึงต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงเพื่อกำจัดซัลเฟตออก เมื่อใช้อุณหภูมิสูงจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดการเชื่อมติดกันดังเห็นได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM และส่งผลให้พื้นที่ผิวที่ว่างไวในการทำปฏิกิริยาลดลงด้วยดังแสดงในเทคนิค BET



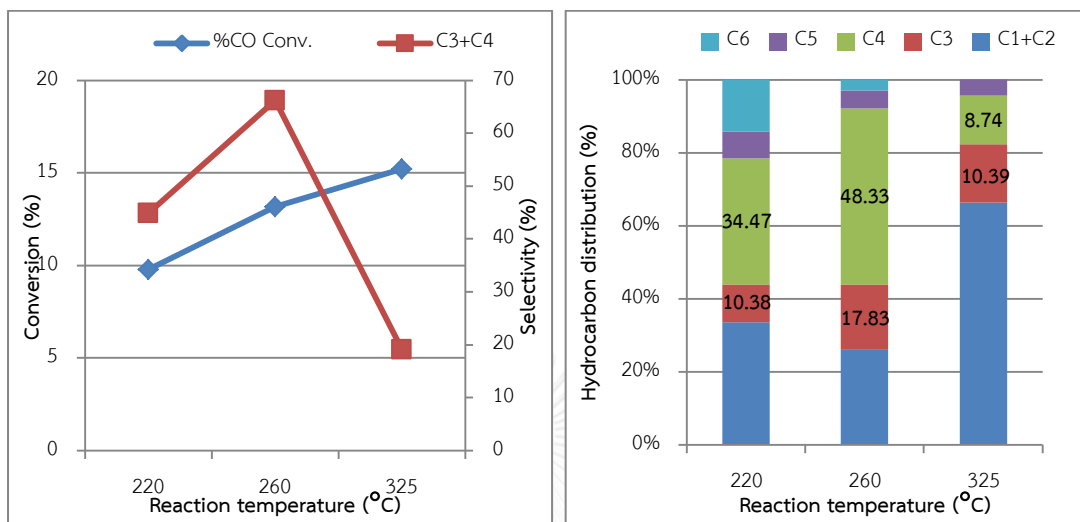
รูปที่ 4.19 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิค สเปรย์ไฟโรไลซิสที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 (อุณหภูมิ 700 800 และ 900 °C ใช้สารตั้งต้นซัลเฟตและผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR

4.3 ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

กระบวนการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจะสังเคราะห์ได้โดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาที่สำคัญ 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์หรือปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์, ปฏิกิริยาไฮโดรคอนเดนเซชันของไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ($C_1 - C_6$) และปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟท์ ซึ่งเป้าหมายหลักจะศึกษาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะเน้นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_3 และ C_4 พาราฟินโดยจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ผสมกับ Pd/ β -zeolite เพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งจะเป็นหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไฮโดรคอนเดนเซชันของไดเมทิลอีเทอร์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งเป็นหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลต์ (Pd/ β -zeolite) [50]

4.3.1 ผลของสถานะในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์

4.3.1.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว



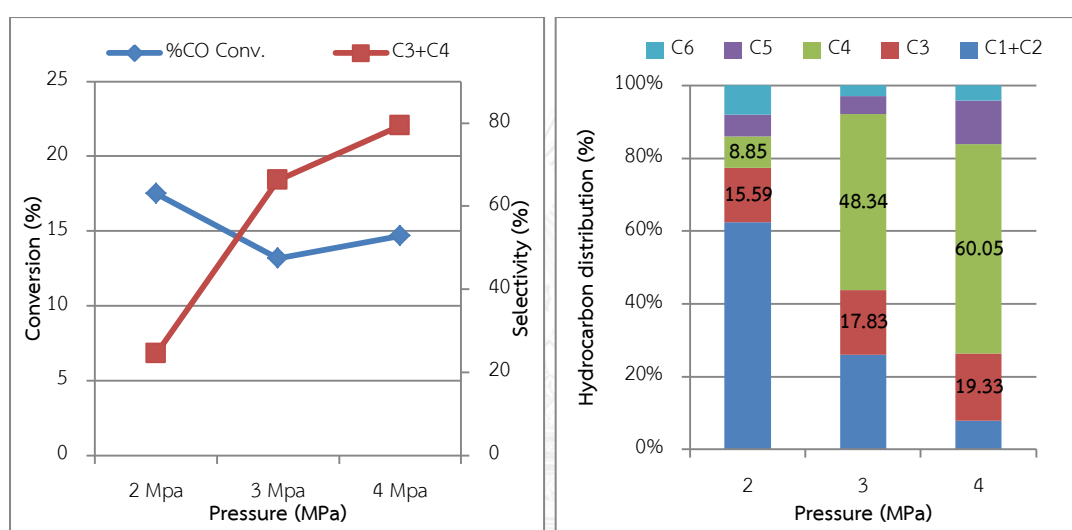
รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียม

เหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและPd/ β -zeolite (ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.20 แสดงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีความสำคัญต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.20 แสดงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยจะแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจะแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 220 °C ไปถึง 325 °C ส่วนการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สปิโตรเลียมเหลวต่ำ แต่ให้มีเทนและอีเทน (C₁ และ C₂) เพิ่มขึ้น ในขณะที่เพนเทนและเฮกเซน (C₅₊) ลดลง และจะเห็นว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 260 °C จะให้โพรเพนและบิวเทนสูงสุดซึ่งเป็นตัวที่เราต้องการ (C₃ และ C₄) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงไปจะไม่เหมาะสมกับปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์เพราะปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและอัตราการเกิดของเมทานอลจะควบคุมอัตราการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากแก๊สสังเคราะห์และตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแบบไฮบริด [51] สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ในขณะที่ปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะขึ้นกับความเหมาะสมของซีโอไลต์ โดยทั่วไปซีโอไลต์จะมีความว่องไวมากที่อุณหภูมิสูง [50] ในขณะที่การสังเคราะห์เมทานอลจะเหมาะสมกับอุณหภูมิต่ำ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองด้วยกัน อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญ ดังนั้นจากรูปที่ 4.20 จึงคิดว่าที่ 260 °C จะให้ความว่องไวสูงและให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวสูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

4.3.1.2 ผลของความดันในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว



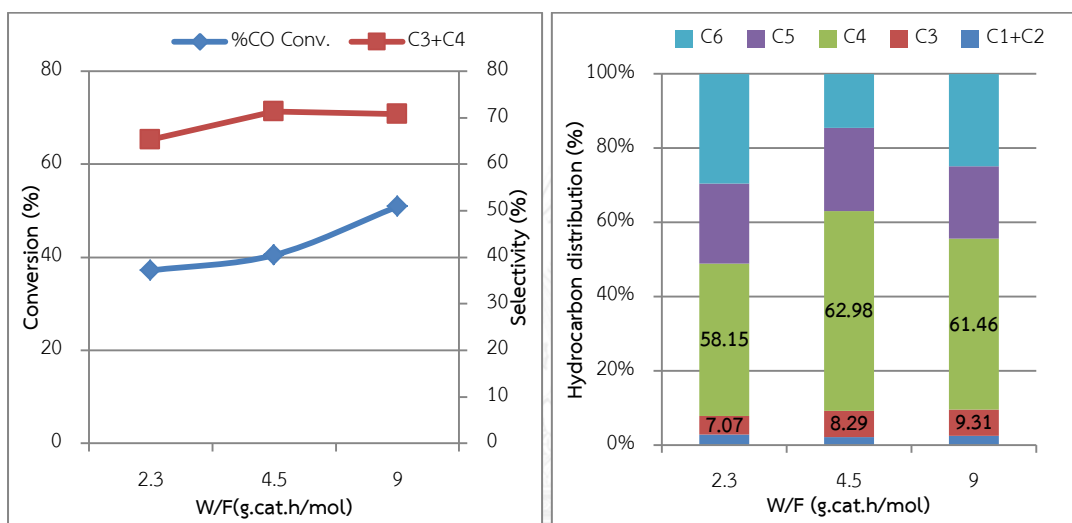
รูปที่ 4.21 ผลของความดันต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียม

เหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและPd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

ผลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 4.21 จะสังเกตเห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะสูงสุดที่ 2 เมกะปาสกาล ส่วนการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะพบว่าส่วนใหญ่จะให้มีเทนและอีเทน (C₁ และ C₂) และเมื่อเพิ่มความดันขึ้นเป็น 3 และ 4 เมกะปาสกาล ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์

ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะค่อนข้างใกล้เคียงกัน ส่วนการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่ก็จะได้โพรเพนและบิวเทน ซึ่งที่ความดัน 3 และ 4 เมกะปาสคาล จะให้แก๊สปิโตรเลียมเหลวที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นเราจึงเลือกใช้ที่ความดัน 3 เมกะปาสคาล เนื่องจากการเพิ่มความดันจะเป็นการเพิ่มความต้องการด้านพลังงานในกระบวนการ [51] ดังนั้นจึงเลือกศึกษาความดันสำหรับการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวคือ 3 เมกะปาสคาล

4.3.1.3 ผลของอัตราการผลิตของแก๊สสังเคราะห์ในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 4.22 ผลของน้ำหนัก/อัตราการผลิต (W/F) ต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อ

เปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลว บนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสและ Pd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.22 แสดงผลของอัตราการผลิตของแก๊ส (W/F) ต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ จะพบว่าเมื่อเพิ่มค่า W/F จาก 2.3 กรัม.ชั่วโมง/โมลไปถึง 9 กรัม.ชั่วโมง/โมล ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่การกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเห็นว่าที่ W/F เท่ากับ 4.5 จะให้โพรเพนและบิวเทน (C₃ และ C₄) สูงสุด ในขณะที่ W/F เท่ากับ 2.3 และ 9 จะพบว่าจะให้โพรเพนและบิวเทน (C₃ และ C₄) ลดลง แต่ให้เพนเทนและเฮกเซน (C₅₊)

เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ W/F เท่ากับ 4.5 ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากระยะเวลาที่แก๊สสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยถ้ามีระยะเวลาในการสัมผัสมากจะทำให้ไฮโดรคาร์บอนตัวใหญ่ๆ (C_{5+}) เกิดการแตกเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลง ที่ W/F ต่ำจะทำให้คาร์บอนเกิดการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราการเกิดเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน และถ้า W/F สูงเกินไปจะทำให้ระยะเวลาที่แก๊สสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกออกของไฮโดรคาร์บอนทำให้ได้มีเทนและอีเทน (C_1 และ C_2) มากและจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวลดลง ดังนั้น W/F ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวคือ 4.5 กรัม.ชั่วโมง/โมล [51]

จากการศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจะพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ที่ดีที่สุดคือ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, ความดันเท่ากับ 3 เมกะปาสคาลและแก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}_2$ เท่ากับ 32/60/3/5 ที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที (W/F เท่ากับ 4.5) ดังนั้นเราจึงนำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการทดสอบการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

4.3.2 ผลของวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

การสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส โดยใช้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส, ความดัน 3.0 เมกะปาสคาล, แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}_2$ เท่ากับ 32/60/3/5 ที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที (W/F เท่ากับ 4.5), อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed-bed reactor)

ตารางที่ 4.9 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ (yield) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมน่าจะสามารถเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เมทานอลได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส [50, 52]

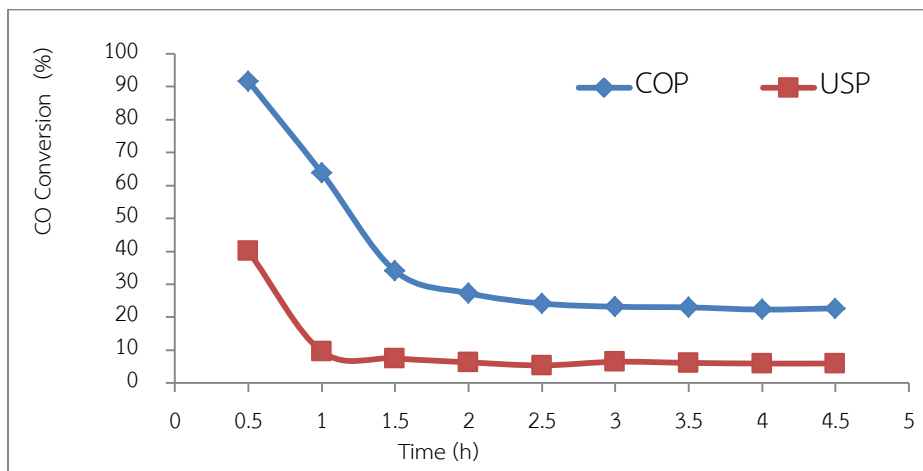
ตารางที่ 4.9 ปฏิกริยาCO₂ ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกริยาชนิดไฮบริด

Catalysts	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา	
	เทคนิคการตกตะกอน	เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส
H.C. yield (%)	32.52	17.34
CO conv. (%)	36.90	10.40
C ₁	0.30	1.21
C ₂	3.16	10.94
C ₃	10.79	19.47
C ₄	63.31	57.51
C ₅	22.44	10.87
C ₆	13.33	-
LPG Sel. (%)	74.11	76.98

จากรูปที่ 4.23 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคที่ต่างกันและแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าเมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิกริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีค่าร้อยละการ เปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วย เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสทั้งนี้อาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคการ ตกตะกอนร่วมน่าจะสามารรถเกิดปฏิกริยาการสังเคราะห์เมทานอลและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เมทานอลได้ มากกว่า [50, 52] ซึ่งสังเกตได้จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกริยา โดยจะเห็นว่าตัวเร่ง ปฏิกริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ที่เล็กกว่า ทำให้สามารถ กระจายตัวได้ดีกว่าและส่งผลให้มีพื้นที่ว่างไวในการเกิดปฏิกริยามากด้วยดังจะเห็นได้จากการทดสอบ ด้วยเทคนิค BET

จากการพิจารณาค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์และแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.23 จะพบว่า ค่าร้อยละการ เปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกริยาทั้งสองจะมีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่เวลา 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกริยาและจะลดลงอย่างรวดเร็ว และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาในการทำ ปฏิกริยาผ่านไป 2 ชม ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วนี้จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกริยาเกิดการเสื่อมสภาพ อย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจจะมีสาเหตุจากการเกิดน้ำที่ได้มาจากปฏิกริยาการดัดน้ำออก ทำให้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่ในการเกิดเมทานอลมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงและน้ำที่เกิดขึ้นอาจจะไปปกคลุมตำแหน่งกรดบนซีโอไลต์ทำให้ซีโอไลต์ทำหน้าที่ได้น้อยลง [9]



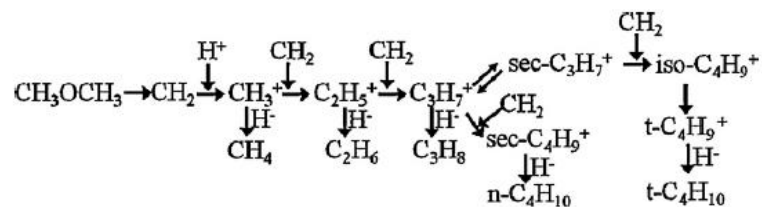
รูปที่ 4.23 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่

เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและPd/ β -zeolite ที่มีผลต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ = 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

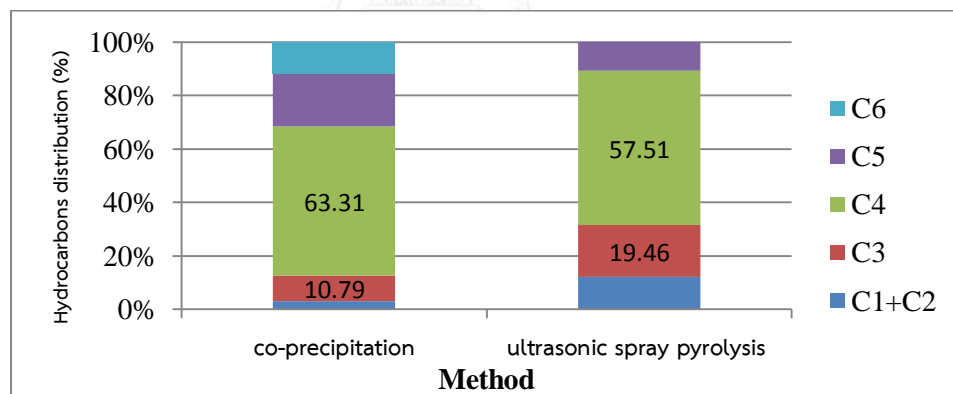
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากรูปที่ 4.25 แสดงถึงการกระจายตัวในการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมจะได้มีเทน อีเทน (C₁ C₂) ที่ต่ำ ส่วนเพนเทนและเฮกเซน (C₅₊) จะได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสซึ่งเป้าหมายในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวคือต้องการโพรเพนและบิวเทน (C₃ C₄) มากแต่มีเทนและอีเทนน้อย (C₁ C₂) ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะสามารถเกิดเมทานอลได้มากกว่าซึ่งเมทานอลจะเป็นผลิตภัณฑ์หลักของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ ซึ่งสังเกตได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค BET ที่มีพื้นที่ว่างในการทำปฏิกิริยามากกว่า ในขณะที่การเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะขึ้นกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ ซึ่งจากรูปที่ 4.24 จะแสดงให้เห็นว่าการทำงานร่วมกันของคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ได้ดี โดย

คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์จะแสดงการเกิดเมทานอลที่ดีในขณะที่แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์จะกระตุ้นปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตำแหน่งกรด [25] แต่ในทางตรงข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสน่าจะมีความสามารถในการเกิดเมทานอลได้น้อยแต่แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์จะกระตุ้นปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตำแหน่งกรดได้ดีจึงทำให้ได้มีเทนและอีเทน (C₁-C₂) มากและจะเกิดไฮโดรคาร์บอนตัวใหญ่ (C₅₊) น้อยลงเนื่องจากอัตราการเกิดเมทานอลเกิดได้น้อยจึงทำให้ซีโอไลต์สามารถทำหน้าที่เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนตัวเล็กได้มากขึ้นเพราะทำให้มีระยะเวลาที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกออกของไฮโดรคาร์บอน [51]



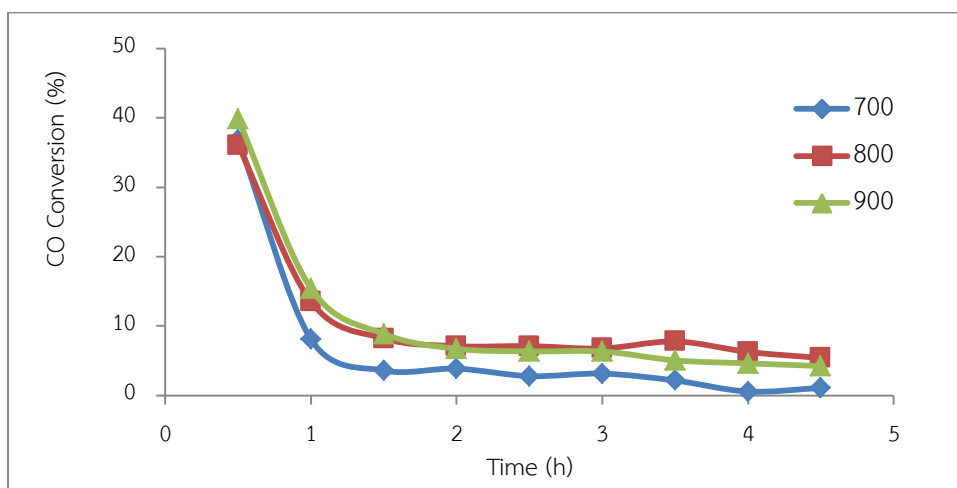
รูปที่ 4.24 กลไกของการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ [50]



รูปที่ 4.25 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมและเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสและPd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

4.3.3 ผลของสารตั้งต้นแต่ละชนิดและอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว

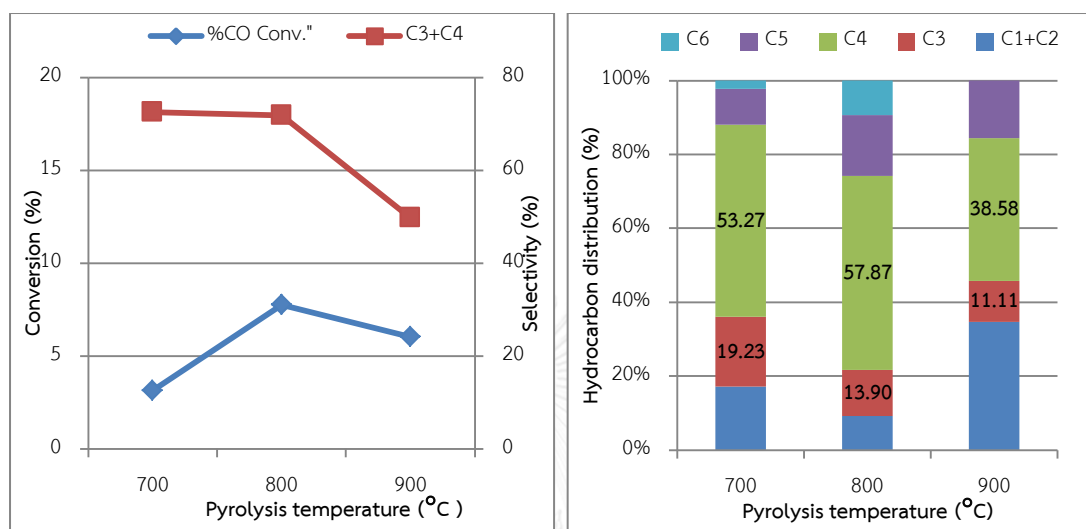
4.3.3.1 ผลของการใช้สารตั้งต้นไนเตรทที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว



รูปที่ 4.26 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นไนเตรทและอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน และ Pd/ β -zeolite ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ = 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.26 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นไนเตรทที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C ผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่เวลา 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาและจะลดลงอย่างรวดเร็ว และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชม ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วนี้จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์อาจเกิดการชินเทอริงในระหว่างการทำ

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นผลึกที่สูงและการกระจายตัวของคอปเปอร์น้อยดังเห็นได้จากเทคนิค XRD และ TPR ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงและส่งผลทำให้เปลี่ยนเป็นเมทานอลได้น้อยลงทำให้การเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลดลงเช่นกันเนื่องจากขั้นตอนการเกิดเมทานอลเป็นขั้นกำหนดในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน [50, 51]

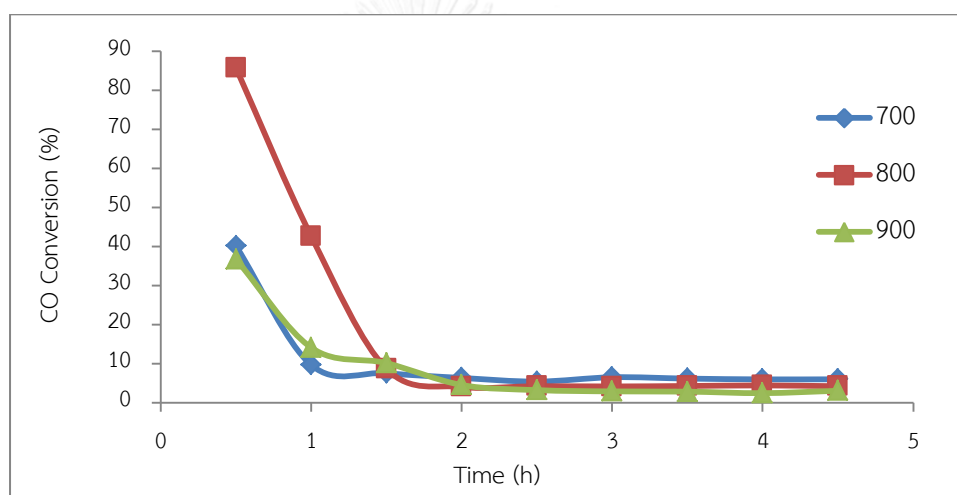


รูปที่ 4.27 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นในเตาและอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่างกันและPd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.27 แสดงถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นในเตาด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่อุณหภูมิในการไฟโรไลซิส 800 °C จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดและรองลงมาคือ 900 °C และ 700 °C ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเกิดเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยอุณหภูมิ 800 °C จะมีพื้นที่ที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาสูงสุด ดังแสดงในส่วนของ การทดสอบด้วยเทคนิค BET ดังนั้นการเกิดเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 °C จึงน่าจะเกิดได้ดีที่สุด ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.27 โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิไฟ

โรไลซิสสูง 900 °C จะเกิดมีเทนและอีเทน (C_1 C_2) สูงขึ้นและจะเกิดบิวเทน (C_4) ลดลงและเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 800 °C จะให้บิวเทน (C_4) สูงสุด เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงในการเกิดปฏิกิริยามากจะสามารถเกิดเมทานอลได้มากขึ้นจึงทำให้การทำงานร่วมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์และแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์สมดุลกันเนื่องจากแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์จะมีความว่องไวมากในการการดึงน้ำออกจากเมทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปีโตรเลียมเหลว ดังนั้นการเกิดเมทานอลมากจึงส่งผลให้ซีโอไลต์สามารถทำหน้าที่ในการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นแก๊สปีโตรเลียมเหลวได้มากขึ้น [51]

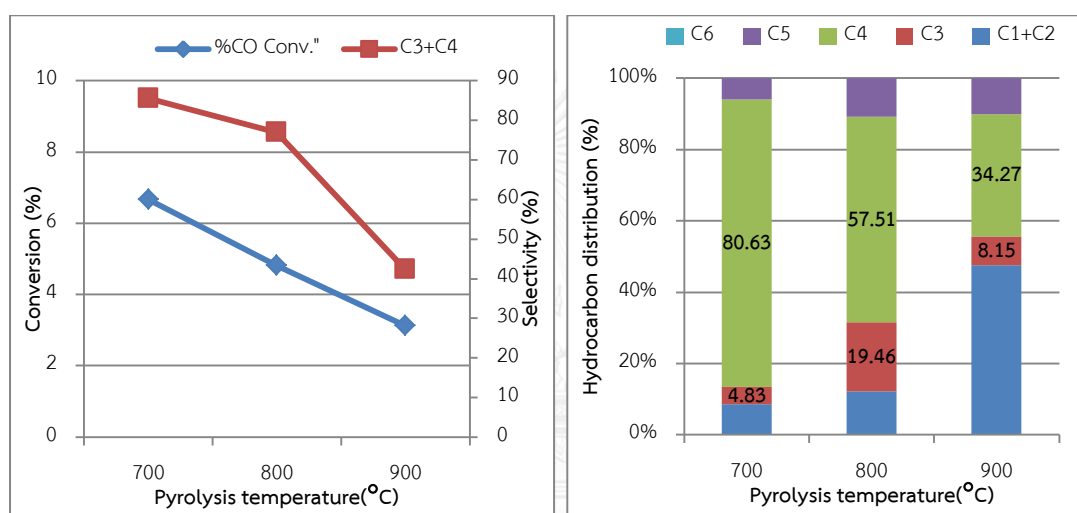
4.3.3.2 ผลของการใช้สารตั้งต้นอะซิเตตที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลว



รูปที่ 4.28 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปีโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน และ Pd/ β -zeolite ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ $CO/H_2/Ar/CO_2 = 32/60/3/5$ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.28 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C ผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะ

มีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่เวลา 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยา และจะลดลงอย่างรวดเร็ว และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชม ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วนี้จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์อาจเกิดการซินเทอริงในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นผลึกที่สูงและการกระจายตัวของคอปเปอร์น้อยดังเห็นได้จากเทคนิค XRD และ TPR ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงและส่งผลทำให้เปลี่ยนไปเป็นเมทานอลได้น้อยลงทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลดลงเช่นกันเนื่องจากขั้นตอนการเกิดเมทานอลเป็นขั้นกำหนดในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน [50, 51]



รูปที่ 4.29 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตตและอนุกรมไพโรไลซิสต่างกันและPd/ β -zeolite (อนุกรม 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

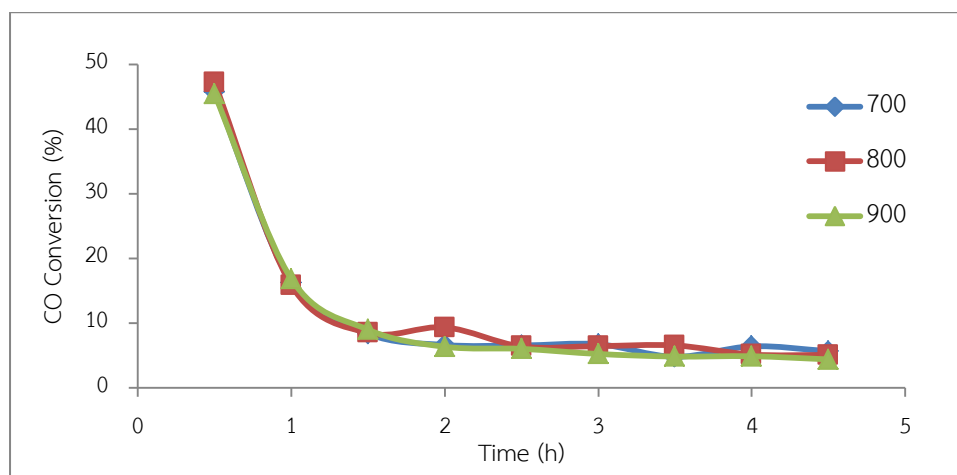
จากรูปที่ 4.29 แสดงถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นอะซิเตตด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อนุกรมต่างกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนนอกไซด์และการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอนุกรมในการไพโรไลซิสขึ้นจาก 700 °C ไปถึง 900 °C ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเกิดเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

จะมีพื้นที่ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสดังแสดงในส่วนของการทดสอบด้วยเทคนิค BET, การกระจายตัวของคอปเปอร์ก็จะน้อยลงดังแสดงในส่วนของการทดสอบด้วยเทคนิค TPR โดยจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นอุณหภูมิในการรีดักชันก็จะเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวของคอปเปอร์ลดลงและจากเทคนิค SEM ก็จะทำให้ลักษณะของอนุภาคจะมีการหลอมรวมและการแตกออกของอนุภาคเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น ดังนั้นการเกิดเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจึงน่าจะเกิดได้น้อยลง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.29 โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงจะเกิดมีเทนและอีเทน (C_1 C_2) สูงขึ้นและจะเกิดบิวเทน (C_4) ลดลง เนื่องจาก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะมีพื้นที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ต่ำจึงสามารถเกิดเมทานอลได้น้อยลงจึงทำให้การทำงานร่วมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์และแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ไม่สมดุลกันเนื่องจากแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์จะมีความว่องไวมากในการการดึงน้ำออกจากเมทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว ตัวซีโอไลต์จะมีแพลเลเดียมอยู่ซึ่งสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ภายในเบต้าซีโอไลต์จะหลุดออกจากตำแหน่งว่องไวได้ง่ายและจะแพร่ออกสู่พื้นผิว ซึ่งมีแพลเลเดียมอยู่จึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของพวกโอเลฟินซึ่งจะหยุดการโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนและลดการเกิดไฮโดรคาร์บอนตัวใหญ่ๆ [25] ดังนั้นการเกิดเมทานอลน้อยจึงส่งผลให้ซีโอไลต์สามารถเกิดการแตกของไฮโดรคาร์บอนได้มากขึ้น [51]

4.3.3.3 ผลของการใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

จากรูปที่ 4.30 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C ผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่เวลา 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาและจะลดลงอย่างรวดเร็ว และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชม ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วนี้จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำซึ่งส่งผลให้เห็นว่าการกระจายตัวของคอปเปอร์ต่ำดังเห็นได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET และ TPR และอาจเกิดภาวะพอยซันนิ่งจากสารตั้งต้นคลอไรด์ซึ่งภาวะคลอไรด์พอยซันนิ่งซึ่งสังเกตได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX สามารถทำให้คอปเปอร์เกิดการซินเทอริงได้ [53] จากผลดังกล่าวจึงอาจส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยน

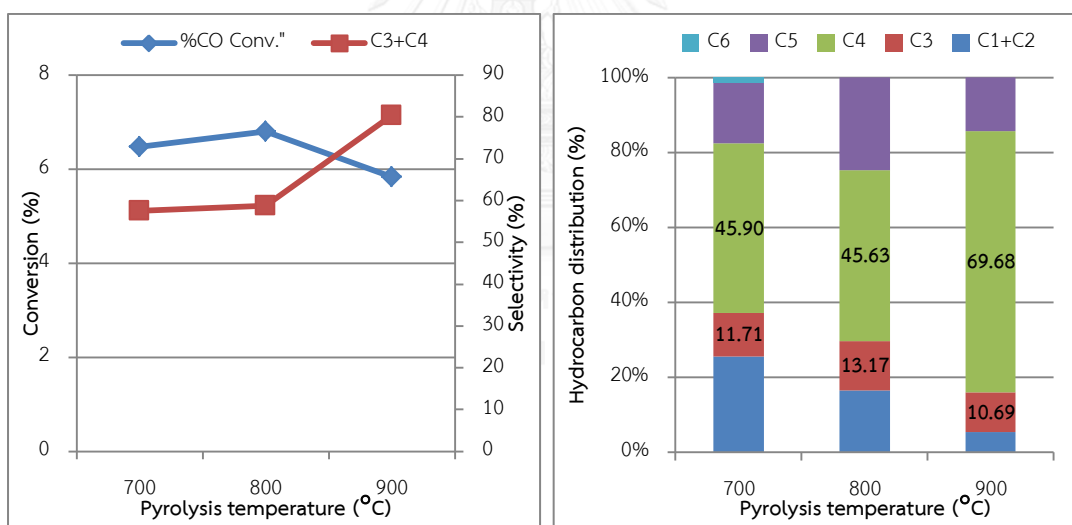
ของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเพราะความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากมีสารพิษไปปกปิดตำแหน่งว่องไวหรืออาจจะเกิดเนื่องจากเกิดน้ำขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ [52]



รูปที่ 4.30 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์และอนุกรมไพโรไลซิสต่างกัน และ Pd/ β -zeolite ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}_2 = 32/60/3/5$ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

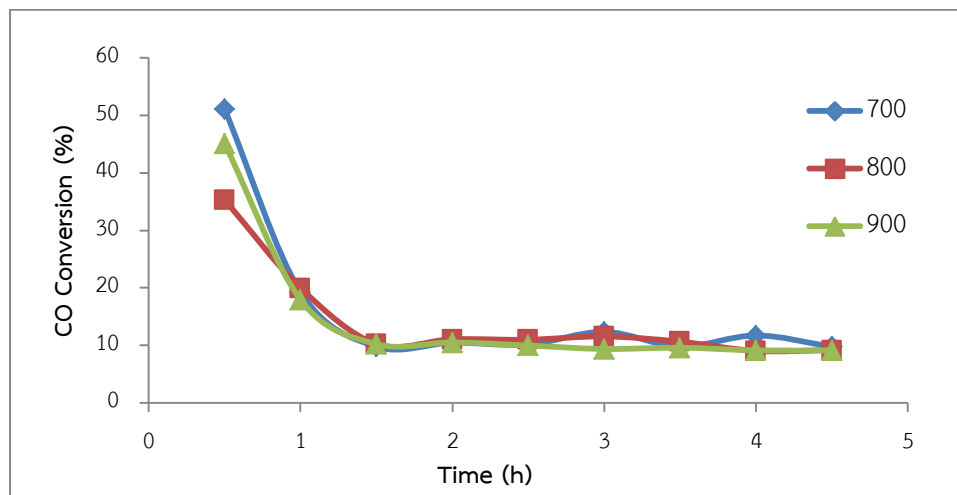
จากรูปที่ 4.31 แสดงถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นคลอไรด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นจาก 700 °C ไปถึง 900 °C แต่จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจะค่อนข้างใกล้เคียงกันเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิส และจากรูปแสดงการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเห็นว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น จะเกิดมีเทนและอีเทน (C_1 C_2) ต่ำลงและจะเกิดบิวเทน (C_4)มากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะมีพื้นที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นดังสังเกตได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET โดยจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิในการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวที่ว่องไวมากขึ้น และจากเทคนิค TPR ก็

จะเห็นว่าตัวเร่งที่ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงจะสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่านั้นแสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวของคอปเปอร์ดีกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงจึงน่าจะ สามารถเกิดเมทานอลได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่ำส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 °C สามารถทำงานร่วมกันกับ แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ได้ดีเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์จะสามารถเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอลได้มากกว่าส่วนแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ก็จะมีควมว่องไวมากในการการดึงน้ำออกจากเมทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งการทำงานที่สมดุลกันนี้ จะสามารถผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้มาก โดยตัวซีโอไลต์จะมีแพลเลเดียมอยู่ซึ่งแพลเลเดียมจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของพวกโอเลฟินเพื่อเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบพาราฟิน [25] ซึ่งเบต้าซีโอไลต์จะมีความสามารถในการเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมสูงเพราะเบต้าซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดใหญ่ (7.4 ; 7.6x6.4 องศาอังสตรอม) [54] ดังนั้นในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ มีพื้นที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำจึงสามารถเกิดเมทานอลได้น้อยส่งผลให้ซีโอไลต์สามารถเกิดการแตกของไฮโดรคาร์บอนได้มากขึ้นจึงทำให้ได้สารประกอบมีเทนและอีเทนมาก [51]



รูปที่ 4.31 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นคอลลอยด์และอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันและ Pd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

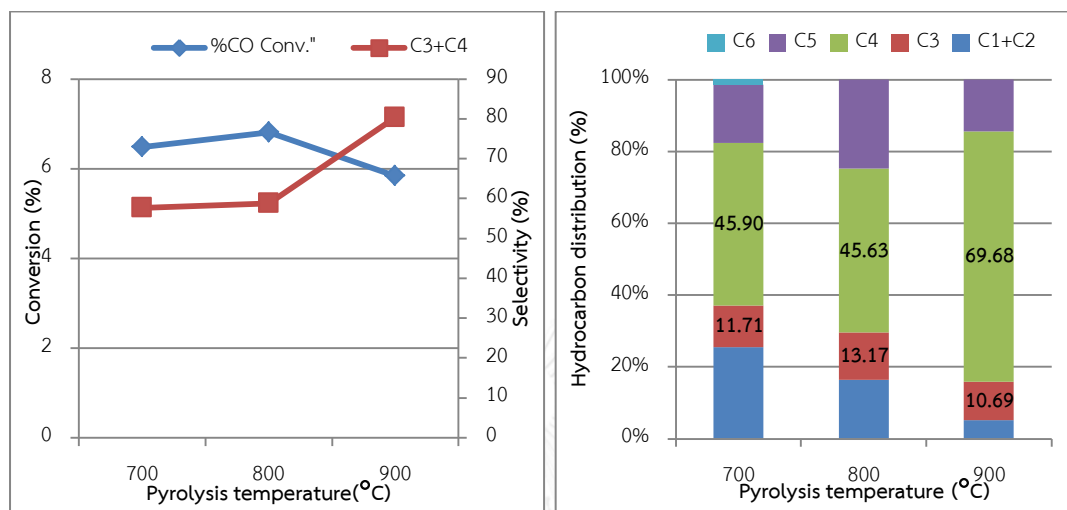
4.3.3.4 ผลของการใช้สารตั้งต้นซัลเฟตที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 4.32 ผลของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟตและอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกัน และ Pd/ β -zeolite ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}_2 = 32/60/3/5$ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.32 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟตที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C ผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่เวลา 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาและจะลดลงอย่างรวดเร็ว และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชม ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วนี้จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำดังเห็นได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET และเกิดการหลอมรวมกันของอนุภาคเนื่องจากในขั้นตอนการกำจัดสารตั้งต้นซัลเฟตออกจะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมาก (1000 °C) ดังแสดงในการทดสอบด้วยเทคนิค SEM จากผลดังกล่าวจึงอาจส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของ

คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงหรืออาจจะเกิดเนื่องจากเกิดน้ำขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ [52]

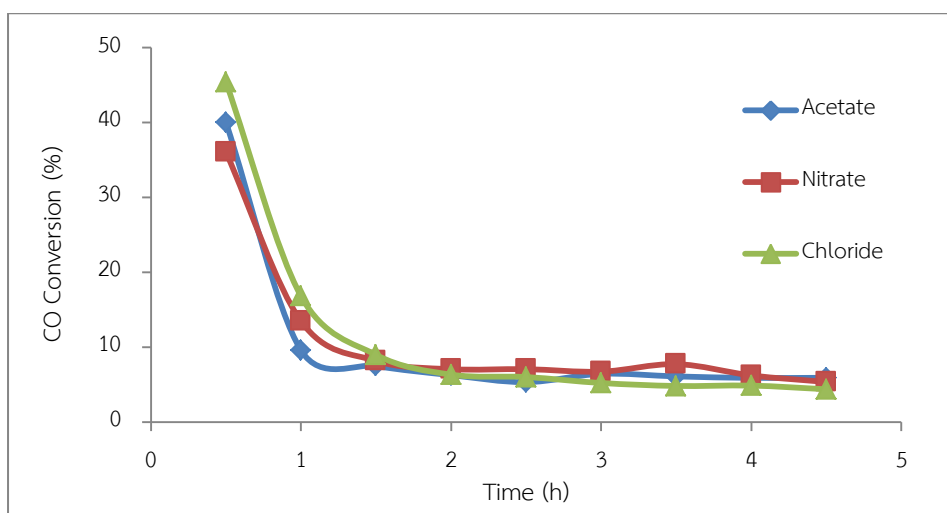


รูปที่ 4.33 ผลของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟตและอนุกรมไพโรไลซิสต่างกันและPd/ β -zeolite (อนุกรม 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.33 แสดงถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นซัลเฟตด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะค่อนข้างใกล้เคียงกันเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสขึ้นจาก 700 °C ไปถึง 900 °C และจากรูปแสดงการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเห็นว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นจะเกิดมีเทนและอีเทน (C₁ C₂) ต่ำลงและจะเกิดบิวเทน (C₄)มากขึ้น แต่เราจะไม่นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆที่กล่าวมา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากซัลเฟตต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการเปลี่ยนรูปแบบไปโดย

เป็นปัจจัยที่เกิดจากอุณหภูมิการแคลไซน์ ซึ่งไม่ได้เกิดจากการเตรียมด้วยเทคนิค อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

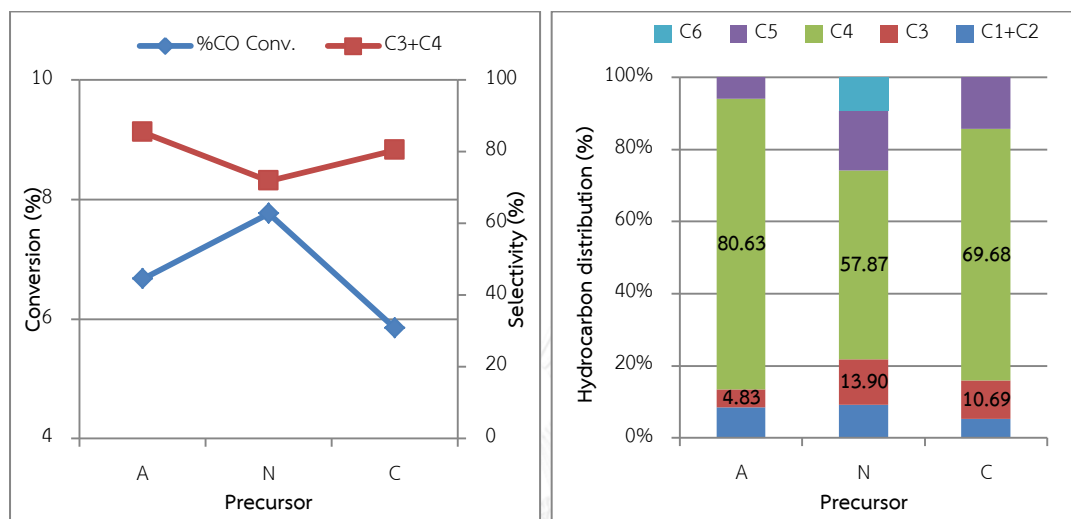
4.3.4 ผลของสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 4.34 ผลการเปรียบเทียบของการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นและอุณหภูมิไพโรไลซิสต่างกันและPd/ β -zeolite ที่มีผลต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 เมกะปาสคาล แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ = 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.34 แสดงการเปรียบเทียบคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นคนละชนิดกัน ผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ จะพบว่าคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือจะมีคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่เวลา 0.5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาและจะลดลงอย่างรวดเร็ว และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชม ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วนี้จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์อาจเกิดการซินเทอริงในระหว่าง

ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นผลึกที่สูงและการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่น้อย ดังเห็นได้จากเทคนิค XRD และ TPR ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 4.35 ผลการเปรียบเทียบของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสโดยใช้สารตั้งต้นและอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่างกันและPd/ β -zeolite (อุณหภูมิ 260 °C แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ เท่ากับ 32/60/3/5 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อ นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.25 กรัม อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd/เบต้าซีโอไลต์ เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก)

จากรูปที่ 4.35 แสดงถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกันด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะค่อนข้างใกล้เคียงกัน ส่วนผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้ก็ไม่ต่างกันมากโดยสารตั้งต้นอะซิเตตจะให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมากที่สุด รองลงมาจะเป็นคลอไรด์และไนเตรทซึ่งต่างกันเพียงเล็กน้อย และจากรูปแสดงการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเห็นว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นอะซิเตตจะให้ปิวเทน (C₄) สูงสุด รองลงมาจะเป็นคลอไรด์และไนเตรท ซึ่งไนเตรทจะให้ เพนเทนและเฮกเซน (C₅₊) ค่อนข้างมาก การที่มีค่าการเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลวสูงเนื่องความว่องไวในการเกิดเมทานอลและโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดเบต้าซึ่งมีขนาดรูพรุนใหญ่ ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดอยู่ภายในซี

โอไลต์จะสามารถหลุดออกจากตำแหน่งว่องไวได้ง่ายและแพร่ไปยังพื้นผิวของแพลเลเดียมเพื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของโอเลฟินจะสามารถหยุดการโตของสายไฮโดรคาร์บอนและลดการเกิดไฮโดรคาร์บอนตัวใหญ่ (C_{5+}) และลดการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [25] ส่วนการที่มีไฮโดรคาร์บอนตัวโตๆ (C_{5+}) มากอาจเกิดเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอลเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการเกิดน้ำขึ้นในปฏิกิริยาส่งผลให้ซีโอไลต์สูญเสียความว่องไวลงเพราะพื้นผิวที่ว่องไวถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของน้ำจึงทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดแก๊สปีโตรเลียมเหลวลดลง [54] จากการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้นที่ต่างกันพบว่าการใช้สารตั้งต้นอะซิเตตจะสามารถเลือกเกิดแก๊สปีโตรเลียมเหลวได้สูงสุด



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส โดยศึกษาผลของการใช้สารตั้งต้น (ไนเตรท อะซิเตต คลอไรด์และซัลเฟต) และการใช้อุณหภูมิในการไฟโรไลซิสที่ต่างกัน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทำการทดสอบประสิทธิภาพด้วยการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจากแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล (Cu-ZnO) และ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Pd/ β -zeolite) ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสจะมีความเป็นผลึกที่มากกว่าและขนาดของอนุภาคที่ได้จะเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม
- ร้อยละองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ ประกอบด้วย คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และ ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักใกล้เคียงกับ 1:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมจริง
- ปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะของอนุภาคที่เตรียมด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ประกอบด้วย อุณหภูมิในการสลายตัวของสารตั้งต้น ชนิดสารตั้งต้น ระยะเวลาที่อนุภาคอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ความถี่ของเครื่องอัลตราโซนิค อัตราการระเหยและความสามารถในการละลายของสารละลาย
- ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่ต่างกันจะได้ขนาดอนุภาคที่ต่างกันซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM สามารถหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เล็กที่สุดของแต่ละสารตั้งต้นได้ดังนี้ ไนเตรท อะซิเตต คลอไรด์ เท่ากับ 0.79 0.64 และ 0.51 ไมโครเมตร ตามลำดับ

- ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะของอนุภาคคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิในการไฟโรไลซิสเปลี่ยนไป

5.1.2 การสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

- ในการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวที่อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 MPa และอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar/CO₂ อัตราส่วน 32/60/3/5 %โดยโมล เท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที จะให้ค่าการเลือกเกิดของแก๊สปิโตรเลียมเหลวสูงสุด

- การสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลวจะขึ้นกับพื้นที่ผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ซึ่งใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล และการใช้แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์จะสามารถเปลี่ยนไปเป็นโพรเพนและบิวเทน (C₃ – C₄) ได้มาก

- ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นอะซิเตตจะให้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลวสูงกว่าการใช้สารตั้งต้นไนเตรทและคลอไรด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์

- ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ซึ่งมีสาเหตุมาจากการหลอมรวมกันของอนุภาคคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและมีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ให้มีความเหมาะสมกับการนำไปใช้ในการสังเคราะห์ปฏิกิริยาแก๊สปิโตรเลียมเหลวมากขึ้น อาจจะลองโดยการเปลี่ยนระบบของเครื่องปฏิกรณ์ในขณะที่ทำการไฟโรไลซิส การควบคุมอัตราการผ่านเข้าออกเครื่องปฏิกรณ์ของละอองสารละลาย

รายการอ้างอิง

1. Flores, J.H., D.P.B. Peixoto., L.G. Appel, and R.R. de Avillez, *The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas*. Catalysis Today, 2011. 172: p. 218–225.
2. Vitulli, G., M. Bernini, and S. Bertozzi, *Nanoscale Copper Particles Derived from Solvated Cu Atoms in the Activation of Molecular Oxygen*. Chem. Mater, 2002. 14: p. 118301186.
3. Park, S., R.J. Gorte, and J.M. Vohs, *Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*. Applied Catalysis A: General, 2000. 200: p. 55-61.
4. Stopic, S., S. Gurmen, and B. Friedrich, *Mechanism of synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of Metallurgy 2005. 11: p. 65-73.
5. Pingali, K.C., D.A. Rockstraw, and S. Deng, *Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate* Aerosol Science and Technology, 2005. 39(10): p. 1010-1014.
6. Yates, I.C. and C.N. Satterfield, *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*. Energy Fuels, 1991. 5(1): p. 168-173.
7. Rastlavičius, L., Keršys, A., Mockus, S. and Keršienė, N., *Liquefied petroleum gas (LPG) as a medium-term option in the transition to sustainable fuels and transport*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 32(0): p. 513-525.
8. Zhang, Q., Li, X., Asami, K., and Asaoka, S., *Synthesis of LPG from synthesis gas*. Fuel Processing Technology, 2004. 85(8–10): p. 1139-1150.
9. Jung, J.W., Lee, Y. J., Um, S. H., and Lee, D. H., *Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 126(0): p. 1-8.

10. Tao, X., Wang, J., Li, Z., and Ye, Q., *Theoretical study on the reaction mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol*. Computational and Theoretical Chemistry, 2013. 1023(0): p. 59-64.
11. Hosseini, S.Y. and M.R. Khosravi Nikou, *Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ -Al₂O₃ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. 20(6): p. 4421-4428.
12. เรื่องพรวิสุทธิ, วิทยา., เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง. 2554, กทม.: บริษัทสำนักพิมพ์ท็อปจำกัด. 304.
13. วิทยาคุณ, จตุพร., การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. 2547, กทม.: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
14. D, R., D. D, and F. M, *A multi-faceted concept for green chemistry*. Chem. Soc. Rev., 2009. 38(7): p. 1999-2001.
15. นพิตา ทิณชีระนันท์, ช.ง., เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา *Catalyst Technology*, ed. 1. 2556, โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 364.
16. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. 212(1-2): p. 17-60.
17. Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., and Melián-Cabrera, I., *Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 2003. 219(2): p. 389-403.
18. Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, ed. 2. 2006: John Wiley & Sons. 996.
19. คงคาอุยฉาย, ไพศาล., กระบวนการสังเคราะห์เซรามิกชั้นสูง. 2542.
20. Kurosawa, M., Watanabe, T., Akira F., and Toshiro H., *Surface acoustic wave atomizer*. Sensors and Actuators A 5, 1995. 50: p. 69-74.
21. Messing, G.L., S.-C. Zhang, and G.V. Jayanthi, *Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. 76(11): p. 2707-2726.
22. Iskandar, F., *Nanoparticle processing for optical applications*. Advanced Powder Technology 2009. 20(4): p. 283-292.

23. Song, Y.L., Tsai, S.C., Chen, C.Y., and Tseng, T.K., *Ultrasonic Spray Pyrolysis for Synthesis of Spherical Zirconia Particles*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. 87(10): p. 1864-1871.
24. Oh, S.W., Bang, H. J., Bae, Y. C., and Sun, Y-K., *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, 2007. 173(1): p. 502-509.
25. Ge, Q., Li, X., Kaneko, H., and Fujimoto, K., *Direct synthesis of LPG from synthesis gas over Pd-Zn-Cr/Pd-β hybrid catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. 278(1-2): p. 215-219.
26. Ma, X., Ge, Q., Fang, C., Ma, J., and Xu, H., *Direct synthesis of LPG from syngas derived from air-POM*. Fuel, 2011. 90(5): p. 2051-2054.
27. MA Xian-gang, G.Q.-j., XU Heng-yong, *Direct synthesis of liquefied petroleum gas from syngas over hybrid catalyst*. J Fuel Chem Technol, 2013. 41(08): p. 1010-1014.
28. Gurmen, S., S. Stopic, and B. Friedrich, *Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis*. Materials Research Bulletin, 2006. 41: p. 1882-1890.
29. Bućko, M.M. and J. Obłąkowski, *Preparation of BaZrO₃ nanopowders by spray pyrolysis method*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. 27(13-15): p. 3625-3628.
30. Kim, K.H., Park, J. K., Kim, C. H., and Park, H. D., *Synthesis of SrTiO₃:Pr,Al by ultrasonic spray pyrolysis*. Ceramics International, 2002. 28(1): p. 29-36.
31. Gurmen, S., Guven, A., Ebin, B., and Stopić, S., *Synthesis of nano-crystalline spherical cobalt-iron (Co-Fe) alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 481(1-2): p. 600-604.
32. Zoukel, A. and L. Khouchaf, *The secondary X-ray fluorescence and absorption near the interface of multi-material: Case of EDS microanalysis*. Micron, 2014. 67(0): p. 81-89.

33. Aubry, C., Khan, M. T., Behzad, A. R., and Anjum, D. H., *Cross-sectional analysis of fouled SWRO membranes by STEM-EDS*. *Desalination*, 2014. 333(1): p. 118-125.
34. Kodigala, S.R., *The Role of Characterization Techniques in the Thin Film Analysis*. *Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials 2014*: p. 67-140.
35. <http://www.slri.or.th/th/beamlines/SAXS>, คู่มือสถานีทดลองการกระเจิงรังสีเอ็กซ์. 2557, ศุภกร.
36. <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>, *Mineral Physics Institute SUNY Stony Brook 2557*, G. A. Richard.
37. <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>, เครื่องมือ. 2557, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
38. IE, M., Dennison C., Nishiyama H., and Suga M., *Atmospheric Scanning Electron Microscope for Correlative Microscopy*. *Ultramicroscopy*, 2012. 147: p. 86-97.
39. Sing, K.S.W., *Assessment of Surface Area by Gas Adsorption*. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2014: p. 237-268.
40. Trunschke, A., *Surface area and pore size determination*. *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*, 2013.
41. Scherdel, C., G. Reichenauer, and M. Wiener, *Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. 132(3): p. 572-575.
42. Ebin, B., Arig, E., Özkal, B., and Gürmen, S., *Production and characterization of ZnO nanoparticles and porous particles by ultrasonic spray pyrolysis using a zinc nitrate precursor*. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012. 19(7): p. 651-656.
43. Che, S., Sakurai, O., Shinozaki, K., and Mizutani, N., *Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis*. *Journal of Aerosol Science*, 1998. 29(3): p. 271-278.

44. Gürmen, S., S. Stopić, and B. Friedrich, *Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis*. *Materials Research Bulletin*, 2006. 41(10): p. 1882-1890.
45. Ozcelik, B.K. and C. Ergun, *Synthesis of ZnO nanoparticles by an aerosol process*. *Ceramics International*, 2014. 40(5): p. 7107-7116.
46. Zhao, C., Krall, A., Zhao, H., and Zhang, Q., *Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(13): p. 9967-9976.
47. Kowalik, P., Konkol, M., Kondracka, M., Próchniak, W., and Bicki, R., *The CuZnZrAl hydroxycarbonates as copper catalyst precursors—Structure, thermal decomposition and reduction studies*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. 452(0): p. 139-146.
48. Wang, W.-N., Purwanto, A., Lenggoro, I. W., and Okuyama, K., *Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. 47(5): p. 1650-1659.
49. Stopić, S., I. Ilić, and D. Uskoković, *Structural and morphological transformations during NiO and Ni particles generation from chloride precursor by ultrasonic spray pyrolysis*. *Materials Letters*, 1995. 24(6): p. 369-376.
50. Li, C., X. Yuan, and K. Fujimoto, *Direct synthesis of LPG from carbon dioxide over hybrid catalysts comprising modified methanol synthesis catalyst and β -type zeolite*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 475(0): p. 155-160.
51. Ge, Q., Lian, Y., Yuan, X., Li, X., and Fujimoto, K., *High performance Cu–ZnO/Pd- β catalysts for syngas to LPG*. *Catalysis Communications*, 2008. 9(2): p. 256-261.
52. Li, C., X. Yuan, and K. Fujimoto, *Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 469(0): p. 306-311.

53. Spencer, M.S., *The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction*. Topics in Catalysis, 1999. 8(3-4): p. 259-266.
54. Asami, K., Zhang, Q., Li, X., and Asaoka, S., *Semi-indirect synthesis of LPG from syngas: Conversion of DME into LPG*. Catalysis Today, 2005. 106(1-4): p. 247-251.



ภาคผนวก ก

1. การคำนวณการเตรียมความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์

- เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนไตรท (Cu(NO₃)₃·3H₂O) ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

(มวลโมเลกุลของ Cu(NO₃)₃·3H₂O เท่ากับ 241.59 กรัมต่อโมล)

1 โมล ของ Cu(NO₃)₃หนักเท่ากับ 187.59 กรัม

0.1 โมล ของ Cu(NO₃)₃หนักเท่ากับ 18.76 กรัม

ดังนั้น Cu(NO₃)₃ 18.76 กรัม จาก Cu(NO₃)₃·3H₂O 241.59 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ต้องการ Cu(NO}_3)_3 \text{ 18.76 กรัม} \quad \text{จาก Cu(NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= (18.76 \times 241.59) / 187.59 \\ &= 24.159 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ในการทดลอง เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนไตรทครั้งละ 100 มิลลิลิตรดังนั้นต้องใช้

Cu(NO₃)₃·3H₂O เท่ากับ 2.416 กรัม

- เตรียมสารละลายซิงก์ไนไตรท (Zn(NO₃)₃·6H₂O) ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

(มวลโมเลกุลของ Zn(NO₃)₃·6H₂O เท่ากับ 297.47 กรัมต่อโมล)

1 โมล ของ Zn(NO₃)₃หนักเท่ากับ 189.47 กรัม

0.1 โมล ของ Zn(NO₃)₃หนักเท่ากับ 18.95 กรัม

ดังนั้น Zn(NO₃)₃ 18.95 กรัม จาก Zn(NO₃)₃·6H₂O 297.47 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ต้องการ Zn(NO}_3)_3 \text{ 18.95 กรัม} \quad \text{จาก Zn(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= (18.95 \times 297.47) / 189.47 \\ &= 29.75 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ในการทดลอง เตรียมสารละลายซิงก์ไนไตรทครั้งละ 100 มิลลิลิตรดังนั้นต้องใช้

Zn(NO₃)₃·6H₂O เท่ากับ 2.975 กรัม

- เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH₄HCO₃NH₂COONH₄) ความเข้มข้น

0.2 โมลต่อลิตร

(มวลโมเลกุลของ NH₄HCO₃NH₂COONH₄ เท่ากับ 157.13 กรัมต่อโมล)

1 โมล ของ NH₄HCO₃NH₂COONH₄หนักเท่ากับ 157.13 กรัม

0.2 โมล ของ NH₄HCO₃NH₂COONH₄หนักเท่ากับ (0.2 × 157.13) / 1 = 31.426 กรัม

ดังนั้นถ้าต้องการ NH₄HCO₃NH₂COONH₄ 31.426 กรัม

ในการทดลอง เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตครั้งละ 100 มิลลิลิตรตั้งนั้นต้องใช้ $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_2\text{COONH}_4$ เท่ากับ 3.143 กรัม

2. สูตรการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\% \text{การเปลี่ยน CO} = \left(\frac{\text{พื้นที่ของ Ar/CO}_{\text{เข้า}} - \text{พื้นที่ของ Ar/CO}_{\text{ออก}}}{\text{พื้นที่ของ Ar/CO}_{\text{เข้า}}} \right) \times 100$$

$$\% \text{การเปลี่ยน CO}_2 = \left(\frac{\text{พื้นที่ของ Ar/CO}_2_{\text{เข้า}} - \text{พื้นที่ของ Ar/CO}_2_{\text{ออก}}}{\text{พื้นที่ของ Ar/CO}_2_{\text{เข้า}}} \right) \times 100$$

$$\% \text{การเลือกเกิด} = \left(\frac{\text{พื้นที่ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}}{\text{พื้นที่ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \right) \times 100$$

$$\text{ค่าการกระจายของไฮโดรคาร์บอน} = \left(\frac{\text{พื้นที่ไฮโดรคาร์บอนแต่ละตัว}}{\text{พื้นที่ไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด}} \right) \times 100$$

$$\% \text{การเกิดผลิตภัณฑ์ LPG} = \left(\frac{\text{ค่าร้อยละการเปลี่ยนของ CO} \times \text{ค่าการเลือกเกิด LPG}}{100} \right)$$

3. ตัวอย่างการคำนวณ

3.1 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\begin{aligned} \% \text{CO} &= \frac{(\text{CO/Ar})_{\text{เข้า}} - (\text{CO/Ar})_{\text{ออก}}}{(\text{CO/Ar})_{\text{เข้า}}} \times 100 \\ &= \frac{(29510.8/2628.2) - (25152.8/2897.9)}{(29510.8/2628.2)} \times 100 \quad \text{ชั่วโมงที่ 4.5} \end{aligned}$$

$$\% \text{CO} = 22.7$$

3.2 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนไดออกไซด์

$$\begin{aligned} \% \text{CO}_2 &= \frac{(\text{CO}_2/\text{Ar})_{\text{เข้า}} - (\text{CO}_2/\text{Ar})_{\text{ออก}}}{(\text{CO}_2/\text{Ar})_{\text{เข้า}}} \times 100 \\ &= \frac{(4610.0/2628.2) - (7754.2/2897.9)}{(4610.0/2628.2)} \times 100 \quad \text{ชั่วโมงที่ 4.5} \end{aligned}$$

$$\% \text{CO}_2 = -0.53$$

ภาคผนวก ข

ข้อมูลการสังเคราะห์แก๊สปิโตรเลียมเหลว

ตารางที่ ข1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรท อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4044.4	31587	36.80	33.30	0.89	56.59	11.40	21.90	9.19	5.60
1	2647.5	30081.3	8.06	69.05	2.41	20.75	21.24	47.81	7.77	0.31
1.5	2523.2	30065.6	3.58	74.00	4.03	10.80	22.17	51.83	11.15	0.99
2	2514.8	29883	3.85	72.51	1.58	10.86	21.82	50.68	15.04	0
2.5	2514.9	30218.4	2.77	76.92	3.05	9.07	23.89	53.03	10.94	0
3	2528.3	30267.3	3.13	75.17	2.98	8.17	22.47	52.70	13.66	6.38
3.5	2540	30718.6	2.14	77.36	3.59	8.53	22.10	55.25	10.51	5.71
4	2479	30467.7	0.55	95.58	0.78	1.50	4.08	91.50	2.12	1.49
4.5	2497.8	30539.9	1.06	78.63	4.09	9.02	23.90	54.73	8.24	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C สารตั้งต้นไนเตรท ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข2 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรท อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	3986.6	28778.9	36.08	72.93	3.15	8.00	18.29	54.64	15.90	25.28
1	2890.4	28233.1	13.52	79.94	1.27	4.61	15.11	64.82	14.17	5.97
1.5	2718.5	28184.5	8.21	76.18	1.78	4.73	13.65	62.52	17.29	6.61
2	2705.5	28388.1	7.10	73.53	2.62	5.155	13.13	60.40	18.68	8.32
2.5	2701.9	28351	7.10	71.45	3.62	5.65	13.07	58.37	19.26	7.921
3	2694	28369	6.76	70.11	4.59	6.02	13.01	57.10	19.25	11.51
3.5	2712.2	28253.2	7.77	68.69	5.52	6.35	12.91	55.77	19.42	8.94
4	2677.1	28342.6	6.26	66.95	6.57	6.80	13.09	53.86	19.66	8.59
4.5	2654.5	28366.9	5.38	66.14	7.35	6.97	12.83	53.30	19.52	10.36

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C สารตั้งต้นไนเตรท ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข3 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรท อุณหภูมิไพโรไลซิส 900 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4495.3	30997.3	39.83	41.09	15.50	34.91	11.85	29.23	8.48	0
1	2995.4	29043.6	15.39	49.68	16.81	22.00	12.52	37.16	11.48	0
1.5	2764.9	28880.7	8.86	53.39	18.02	15.6	12.94	40.44	12.90	0
2	2705.2	28922.2	6.71	53.08	19.43	13.58	11.72	41.35	13.89	0
2.5	2671.9	28679	6.34	52.284	19.92	13.31	11.20	41.07	14.47	0
3	2684.7	28823.6	6.32	51.51	19.77	11.58	10.24	41.26	17.12	0
3.5	2644.8	28781.6	5.04	48.82	19.50	10.72	9.75	39.06	20.95	0
4	2624.3	28688.4	4.61	48.80	20.03	10.65	9.33	39.47	20.49	0
4.5	2630.5	28873.6	4.22	48.52	20.40	10.71	10.41	38.10	20.35	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 900 °C สารตั้งต้นไนเตรท ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข4 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตด เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	21338.1	19911.5	91.7	91.12	0.55	3.90	19.35	71.77	4.41	0
1	5860.9	23808.2	63.8	80.51	0.29	3.15	11.89	68.61	16.03	2.53
1.5	3351.4	24815.5	34.1	73.76	0.25	3.18	10.08	63.68	22.79	5.96
2	3068	25044.4	27.3	71.10	0.25	3.15	9.52	61.57	25.49	10.52
2.5	2936.6	25006.4	24.2	70.35	0.26	3.11	9.38	60.97	26.26	14.45
3	2919.1	25174.4	23.2	69.92	0.26	3.04	9.251	60.67	26.76	17.65
3.5	2913.8	25196.2	23.0	69.85	0.27	2.98	9.18	60.67	26.88	20.54
4	2902.1	25311.8	22.3	70.11	0.28	2.95	9.22	60.89	26.65	23.36
4.5	2897.9	25152.8	22.7	70.17	0.28	2.91	9.25	60.92	26.62	24.94

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 สารตั้งต้นอะซิเตด ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข5 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตด อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4068.1	30012.4	40.06	40.96	9.35	6.14	9.95	31.00	43.52	0
1	2660.3	29594.9	9.62	93.45	0.74	2.26	1.75	91.69	3.53	0
1.5	2567.7	29228.8	7.52	92.91	0.55	2.23	0.81	92.09	4.29	0
2	2564.2	29574	6.30	97.91	0.03	0.94	0.56	97.35	1.10	0
2.5	2607.9	30377.5	5.37	92.05	2.25	5.19	4.31	87.74	0.49	0
3	2595	29873.6	6.47	92.11	2.84	5.03	4.28	87.83	0	0
3.5	2509.7	28997.3	6.13	92.21	3.18	4.60	4.28	87.92	0	0
4	2476.1	28669.8	5.93	87.18	5.56	7.2	7.11	80.06	0	0
4.5	2457.7	28451.3	5.95	80.40	8.47	10.15	10.4	69.98	0.9	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C สารตั้งต้นอะซิเตด ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข6 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตด อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	5567.6	24906.6	85.65	39.92	0.97	47.78	9.26	30.66	11.31	0
1	4424.7	28344.5	42.55	72.78	2.83	14.01	18.97	53.80	10.35	0
1.5	2843	28974.9	8.60	81.70	0.91	7.13	20.27	61.42	10.25	0
2	2689.6	28792.6	4.00	82.20	0.68	6.04	20.51	61.68	11.05	0
2.5	2711.4	28968.2	4.19	82.11	0.66	4.74	21.55	60.55	12.47	0
3	2705.3	28924.4	4.12	80.68	1.30	4.62	20.59	60.08	13.39	0
3.5	2717	29013.4	4.24	84.73	1.22	4.76	21.18	63.54	9.27	0
4	2726.9	29076.2	4.38	84.83	1.36	4.83	21.37	63.46	8.95	0
4.5	2722.9	29095.8	4.17	83.83	0.93	4.50	21.45	62.38	10.72	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C สารตั้งต้นอะซิเตด ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข7 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายอะซิเตต อุณหภูมิไฟโรไลซิส 900 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4053.2	29090.2	36.68	44.60	18.78	25.55	11.34	33.25	11.06	0
1	2929.4	28535.4	14.06	41.96	23.42	26.28	9.03	32.93	8.32	0
1.5	2816.8	28703.5	10.09	42.49	25.64	20.63	10.82	31.67	11.21	0
2	2735.5	29614.4	4.48	47.38	26.48	20.39	6.60	40.77	5.73	0
2.5	2691.1	29532.4	3.18	38.99	29.26	20.36	7.43	31.56	11.37	0
3	2680.1	29511.3	2.85	40.11	27.92	18.33	5.93	34.17	13.63	0
3.5	2677.3	29498.9	2.79	43.22	26.75	17.49	5.50	37.72	12.51	0
4	2710.2	29979.8	2.40	37.36	35.58	18.36	9.29	28.06	8.69	0
4.5	2691.2	29584.5	3.01	45.64	29.76	16.06	7.38	38.25	8.52	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไฟโรไลซิส 900 °C สารตั้งต้นอะซิเตต ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข8 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์ อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4584.9	28135.5	45.78	60.11	19.74	1.74	17.36	42.75	18.39	0
1	2979.2	28247.2	16.23	58.26	14.64	19.23	10.42	47.84	7.85	0
1.5	2757.8	28597.6	8.39	55.48	18.38	17.55	15.68	39.80	8.57	0
2	2708	28615.2	6.64	52.65	17.32	13.46	10.99	41.65	16.55	0
2.5	2713	28691.2	6.57	55.48	14.34	12.20	10.74	44.73	17.96	0
3	2817.9	29740	6.76	57.96	11.95	10.10	10.21	47.75	19.97	0
3.5	2682.2	28897.8	4.82	58.14	12.15	9.78	9.91	48.23	19.90	4.04
4	2726.5	28875.5	6.43	58.65	11.91	9.49	10.06	48.59	19.92	4.12
4.5	2707.2	28898.1	5.69	61.77	10.95	8.29	10.02	51.74	18.97	3.91

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700 °C สารตั้งต้นคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข9 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์ อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4852.8	28925	47.22	25.94	0.89	5.75	1.87	24.07	67.40	0
1	3012.1	28609.7	15.90	34.50	9.47	11.30	23.98	10.52	44.71	0
1.5	2777.2	28697.1	8.51	59.96	0.12	15.43	13.32	46.63	24.48	0
2	2805.5	28715.6	9.38	64.50	1.81	14.19	15.43	49.07	19.48	0
2.5	2721.5	28767.8	6.41	67.44	1.08	14.89	10.60	56.83	16.57	0
3	2729	28827.2	6.47	71.62	1.11	14.74	13.88	57.73	12.51	0
3.5	2737.1	28883.1	6.57	65.51	8.79	13.23	9.77	55.73	12.46	0
4	2679.6	28701.5	5.16	68.18	3.04	14.08	10.28	57.90	14.67	0
4.5	2680.2	28728.7	5.10	71.46	2.86	14.74	19.33	52.12	10.92	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C สารตั้งต้นคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข10 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์ อุณหภูมิไพโรไลซิส 900 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4707.9	29008.6	45.44	49.88	0.61	0.60	15.76	34.11	48.89	0
1	3024.5	28402.9	16.85	80.73	2.44	2.96	15.68	65.05	13.85	0
1.5	2777.3	28541	9.01	87.50	1.65	3.18	8.49	79.01	7.64	0
2	2711.3	28672.3	6.37	85.97	1.44	3.77	10.55	75.42	8.80	0
2.5	2649.1	28111.7	6.04	84.82	1.54	4.19	9.34	75.48	9.42	0
3	2677.7	28655	5.25	84.24	1.46	4.64	8.92	75.32	9.63	0
3.5	2624.9	28207.3	4.86	82.36	1.53	4.78	8.57	73.78	11.32	0
4	2693.7	28932.9	4.90	84.01	1.52	4.58	9.93	74.08	9.87	0
4.5	2708.9	29245	4.41	83.85	1.54	4.90	8.93	74.91	9.69	0

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 900 °C สารตั้งต้นคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข11 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟต อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4519.1	28186.5	51.06	53.81	0.50	4.90	13.25	40.55	40.78	15.09
1	2904.4	28304.3	19.27	87.74	0.30	4.39	12.26	75.48	7.55	2.20
1.5	2738.1	27901.2	9.78	79.46	0.22	4.34	9.40	70.05	15.96	6.07
2	2688.2	27184.9	10.46	74.76	0.22	4.54	8.77	65.99	20.46	6.47
2.5	2751.8	27921.3	10.16	75.31	0.20	4.73	8.61	66.69	19.74	6.94
3	2829.4	29009	12.35	72.32	0.20	4.17	7.60	64.72	23.29	9.93
3.5	2755.3	28069.7	9.80	70.75	0.21	4.33	8.03	62.71	24.70	11.90
4	2722.2	28138.3	11.72	70.42	0.24	4.37	8.17	62.24	24.95	13.09
4.5	2785.9	28390.8	9.77	70.22	0.29	4.25	8.05	62.17	25.22	14.61

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 700 °C สารตั้งต้นซัลเฟต ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข12 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟต อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	3853.6	28156	35.31	88.36	0.48	3.71	12.13	76.23	7.43	2.00
1	3084.5	27884.3	19.96	80.81	0.30	3.87	9.06	71.75	14.99	1.81
1.5	2922.1	29629.1	10.22	68.92	0.28	3.76	0.31	68.61	27.02	5.69
2	2832.8	28453.6	11.07	66.79	0.29	3.40	6.78	60.00	29.51	9.30
2.5	2969.2	29849.9	10.99	65.30	0.31	3.25	6.59	58.71	31.12	16.73
3	2857.7	28546	11.56	65.08	0.33	3.19	6.63	58.44	31.38	22.21
3.5	2968.3	29955.6	10.65	65.40	0.36	3.21	6.79	58.60	31.01	26.47
4	2915.2	29948.9	9.04	65.16	0.38	3.17	6.84	58.32	31.27	29.79
4.5	2873	29470.3	9.18	65.13	0.39	3.12	6.85	58.27	31.34	32.78

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 800 °C สารตั้งต้นซัลเฟต ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ตารางที่ ข13 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายซัลเฟต อุณหภูมิไพโรไลซิส 900 °C

Time (h)	Area Ar	Area CO	CO conv.	% C3+C4	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
0.5	4700.7	28649.3	45.08	85.92	0.45	10.74	20.52	65.39	2.87	0
1	3069	27952.6	17.93	86.19	0.26	4.28	12.75	73.43	9.26	0
1.5	2803	27924.9	10.23	79.11	0.20	4.50	10.33	68.77	16.17	1.68
2	2830.5	28108.9	10.51	75.29	0.19	4.28	9.56	65.73	20.22	4.31
2.5	2795.1	27926.3	9.97	72.76	0.16	4.30	8.85	63.91	22.76	6.70
3	2781.3	27971.6	9.38	71.80	0.20	4.21	9.00	62.80	23.77	6.00
3.5	2797.6	28069.4	9.59	70.93	0.21	4.21	8.48	62.44	24.63	10.48
4	2873	28970.3	9.14	65.12	0.38	3.11	6.86	58.25	31.38	29.89
4.5	2785.9	28090.8	9.14	70.27	0.29	4.13	8.07	62.20	25.29	14.65

* อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50:50 อุณหภูมิไพโรไลซิส 900 °C สารตั้งต้นซัลเฟต ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์



ตารางที่ ข14 ข้อมูลขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาจากโปรแกรม semafore

A 700	A 800	A 900	N 700	N 800	N 900	C 700	C 800	C 900
1.26	0.502	0.855	0.808	1.13	1.45	1.32	0.606	0.717
1.12	0.445	0.893	1.18	1.09	0.573	0.56	0.419	0.685
0.99	0.697	2.64	0.61	1.79	0.543	0.8	0.504	0.398
0.506	0.398	0.969	0.813	0.469	0.439	0.601	1.02	0.959
2.69	0.438	1.66	1.01	0.723	0.358	0.62	0.598	0.544
0.601	0.379	1.26	0.635	1.43	0.582	2.16	0.838	0.518
1.17	0.7	1.05	1.11	0.643	0.364	1.32	0.678	0.438
0.721	0.538	1.22	0.807	0.482	0.69	0.464	0.817	0.423
0.78	0.603	1.15	0.623	0.644	0.417	0.46	0.478	0.42
0.484	0.438	0.601	0.504	0.585	1.29	0.625	0.592	0.399
0.467	0.538	0.633	0.585	0.508	0.639	0.601	0.359	0.361
0.303	0.359	0.706	0.504	0.489	1.15	0.46	0.361	0.439
0.802	0.381	0.789	0.679	1.17	0.959	0.625	0.53	0.637
1.43	0.66	0.464	1.12	1.77	0.856	0.901	0.744	0.538
0.53	0.44	1.76	0.94	0.783	0.613	1.22	0.657	0.94
0.685	0.458	0.546	0.705	1.05	0.633	1.27	0.668	0.4
0.44	0.498	0.767	0.504	1.01	0.508	0.543	0.698	0.797
1.11	0.381	0.806	0.584	0.565	0.435	0.464	0.717	0.741
0.422	0.603	0.546	1.29	0.542	0.559	0.52	0.524	0.426
0.402	0.438	0.71	0.572	0.664	0.598	1.02	0.657	0.598
0.398	0.538	1.51	1.31	0.528	0.35	0.576	0.668	0.717
0.361	0.359	1.05	0.562	0.884	0.5	0.5	0.498	0.897
0.761	0.581	0.444	0.409	0.404	0.562	0.822	0.649	0.479
0.4	0.677	0.786	0.459	0.522	0.914	0.72	0.737	0.482
0.38	0.518	0.444	0.686	2.14	0.995	0.44	0.42	0.519
0.802	0.903	0.706	0.92	2.02	0.553	0.46	0.397	0.479
0.44	0.838	0.685	0.587	1.95	0.653	1.9	0.42	0.398
0.3	0.361	1.21	0.58	0.847	0.576	1.07	0.445	0.803
0.365	0.48	1.35	0.454	0.75	0.624	0.741	0.879	0.502
0.64	0.68	0.98	0.79	0.94	0.96	0.95	0.68	0.50

เฉลี่ย

ตารางที่ ข15 ข้อมูลร้อยละการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

catalyst	% reduction
Nitrate 700°C	114.5888
Nitrate 800°C	107.3232
Nitrate 900°C	82.4161
Acetate 700°C	83.4061
Acetate 800°C	86.3777
Acetate 900°C	98.6216
Sulphate 700°C	74.9440
Sulphate 800°C	76.7179
Sulphate 900°C	92.9167
Chloride 700°C	114.5917
Chloride 800°C	46.8428
Chloride 900°C	116.2416

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปานจิตต์ แซ่ปุ่น เกิดเมื่อวันที่ 5 ธันวาคม พ.ศ. 2532 ที่จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2557

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ "Effect of precursors on the structure and catalytic properties of nano-Cu/ZnO catalysts prepared by ultrasonic spray pyrolysis" ในงาน The 26th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2013) วันที่ 6-8 ธันวาคม พ.ศ. 2556 ที่เมืองปูซาน ประเทศเกาหลีใต้

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ "Cu/ZnO Nanoparticles Prepared By Ultrasonic Spray Pyrolysis Using Different Precursors" ในงาน The 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8) วันที่ 15-16 ธันวาคม พ.ศ. 2557 ณ โรงแรมสวิสโซเทล เลอคองคอร์ด กรุงเทพฯ