

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการสังเคราะห์
แบบไฮโดรเทอร์มัลสำหรับการผลิตแอลพีจี

นางสาวนฤมล ทองขาว



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

PREPARATION OF CuO/ZnO-ZSM-5 CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS AND
HYDROTHERMAL SYNTHESIS FOR LPG PRODUCTION

Miss Narumon Thongkhaw



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

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลสำหรับการผลิตแอลพีจี
โดย	นางสาวนฤมล ทองขาว
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

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

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

นฤมล ทองขาว : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสและการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลสำหรับการผลิตแอลพีจี (PREPARATION OF CuO/ZnO-ZSM-5 CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS AND HYDROTHERMAL SYNTHESIS FOR LPG PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 120 หน้า.

ในงานวิจัยนี้มีแนวคิดเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส การตกตะกอนร่วมและการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล โดยการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ที่เตรียมจากการอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม ลงในการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล แล้ววิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM XRD N₂-physisorption EDX และ NH₃-TPD ซึ่งทั้งเทคนิค XRD และ SEM บ่งบอกค่าความเป็นผลึกและขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก โดยที่เวลาและอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อขนาดและความเป็นผลึกของ ZSM-5 แต่อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลนั้นส่งผลให้ CuO/ZnO มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง การวิเคราะห์สัดส่วนของ Si/Al โดยเทคนิค EDX วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย N₂-physisorption และวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย NH₃-TPD ซึ่งความเป็นกรดจะสัมพันธ์กับปริมาณของ Al ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์ที่เกิดผ่านเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ อัตราการไหลของขาเข้า 20 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีมีค่าสูงสุดบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ปีการศึกษา	2557	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5572014523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: CUZNO/ZSM-5 CATALYST, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, 120 SYNGAS.

NARUMON THONGKHAW: PREPARATION OF CuO/ZnO-ZSM-5 CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS AND HYDROTHERMAL SYNTHESIS FOR LPG PRODUCTION. ADVISOR: PROF. THARAPONG VITIDSANT, Dr.de L'INPT, CO-ADVISOR: ASST. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., pp.

Chemical mixture of CuO/ZnO and ZSM-5 was prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrothermal synthesis. The CuO/ZnO catalysts were prepared in the first step by co-precipitation and ultrasonic spray pyrolysis of copper/zinc nitrate solution at 700°C. Then, the catalyst was transfer to the hydrothermal synthesis of zeolite to obtain the chemical mixture CuO/ZnO and ZSM-5 catalyst. The chemical mixture catalysts were characterized by SEM, XRD, BET, EDS and NH₃-TPD. Both SEM and XRD results showed that the crystallinity and particle size of the synthesised zeolite increase with increasing crystallization time .During this 24 h period the relative crystallinity of ZSM-5 increased when the crystallization temperature was increased. Also, the crystallization temperature had a strong effect on crystallinity and morphology; a highly crystalline ZSM-5 zeolite was synthesised at 180 °C. However, the intensity of CuO/ZnO from XRD peak was decreased after 6 h mixed in hydrothermal process. EDS analysis of ZSM-5 crystals showed that the Si/Al ratio of sample and NH₃-TPD measurements were performed to determine the acid strength and the content of acid site on catalyst surface. However, the relative values of the total acidities of the catalyst are correlated with the relative amount of aluminum in the bulk catalyst. The catalytic performance test with synthesis of liquefied petroleum gas (LPG) from syngas was investigated over CuO/ZnO-ZSM-5 in fixed bed reactor. The operating condition for the formation of C₃-C₄ hydrocarbons were identified by optimizing syngas flow rate and reaction temperature as well as feed partial pressure, 20 ml/min > 260°C, and > 3 MPa. LPG fractional hydrocarbon could be formed selectively from methanol, DME or a mixed feed. The highest of %CO conversion and %selectivity of C₃+C₄ were observed when the crystallization temperature at 160°C and crystallization time at 13 hour.

Department: Chemical Technology

Field of Study: Chemical Technology

Academic Year: 2014

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธีรพงษ์ วิทิตสานต์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษاطر ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาด เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ และขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงานที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูปภาพ.....	ถ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินการวิจัย (โดยละเอียด).....	2
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	4
2.1 แก๊สสังเคราะห์.....	4
2.2 แก๊สแอลพีจี (LPG).....	4
2.2.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาแก๊สแอลพีจี.....	4
2.2.2 การสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี.....	5
2.2.3 การใช้งานแก๊สแอลพีจีเป็นเชื้อเพลิง.....	6
2.2.4 โครงสร้างทางเคมีของแก๊สแอลพีจี.....	7
2.2.5 คุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สแอลพีจี.....	7
2.2.6 มาตรฐานคุณภาพของแก๊สแอลพีจี.....	9
2.2.7 ข้อควรระวังเกี่ยวกับแก๊สแอลพีจี.....	9
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12

2.3.1	นิยามและความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.3.1.5	อายุการใช้งาน (Lifetime).....	14
2.3.1.6	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation).....	14
2.3.2	ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.4	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	21
2.4.1	การตกตะกอน (Precipitation).....	21
2.4.2	อัลตราโซนิกสเปร์รี่โฟโรไลซิส.....	21
2.4.3	การเตรียมซีโอไลต์.....	23
2.5	การทรีตเมนต์ (Treatment)	29
2.5.1	การเผาหรือการแคลไซน์ (Calcination).....	29
2.5.2	การรีดิวซ์ (Reduction).....	29
2.6	ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี	30
2.6.1	ซีโอไลต์ (Zeolite).....	30
2.6.2	คอปเปอร์ออกไซด์/ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO).....	32
บทที่ 3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	33
3.1	สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย.....	33
3.1.1	สารเคมี.....	33
3.1.2	แก๊ส.....	33
3.2	เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	33
3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	36
3.3.1	วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)	36
3.3.2	วิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD).....	38
3.3.3	วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)...	39

3.3.4 วิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วย แก๊สไนโตรเจน (N ₂ -Physisorption).....	39
3.3.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคาย ชับ (temperature-programmed desorption; NH ₃ - TPD)	42
3.5.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography).....	43
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ในอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ZSM-5 1TEOS:0.25TPAOH:0.025Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O:80H ₂ O(Si/Al 40).....	44
3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี.....	44
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	46
4.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray diffraction (XRD).....	46
4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ด้วยการสังเคราะห์แบบ ไฮโดรเทอร์มัลเมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO จากเทคนิคอัลตราโซนิคสเปร์รี่ไพโรไลซิสใน อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก.....	46
4.1.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ ZSM-5 ด้วยการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล เมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO จากกระบวนการตกตะกอนร่วมในอัตราส่วน 1 ต่อ 1	50
4.2 การศึกษาสัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM).....	55
4.2.1 สัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5	56
4.2.2 สัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5.....	58
4.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N ₂ -Physisorption	63
4.3.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5	63
4.3.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5.....	64
4.4 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)	66

4.5 การหาตำแหน่งวงวงไวกรบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD).....	68
4.6 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.6.1 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ได้จากผสมแบบกายภาพเปรียบเทียบกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	70
4.6.2 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน	72
4.6.3 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากผสมแบบกายภาพเปรียบเทียบกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	74
4.6.4 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)ZSM-5 ได้จากไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน	76
4.6.5 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ	78
4.6.6 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ	80
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	84
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	84
5.2 ข้อเสนอแนะ	85
รายการอ้างอิง	86
ภาคผนวก ก.....	91
ข้อมูลการทดลอง.....	91
1.ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์	91
ภาคผนวก ข.....	118
ตัวอย่างการคำนวณ.....	118
1.การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาCuO/ZnO-ZSM-5.....	118

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 120



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวของแก๊สแอลพีจี [11]..... 10

ตารางที่ 2.2 ค่าความหนืดของแก๊สแอลพีจี [11] 11

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับบางชนิด ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุน 18

ตารางที่ 3.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 45

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore..... 58

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore..... 60

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore..... 61

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore 63

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂-Physisorption 64

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค N₂-Physisorption 65

- ตารางที่ 4.7** สัดส่วน Si/Al และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 หลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและเวลาในการเกิดผลึกต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX..... 67
- ตารางที่ 4.8** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 เปรียบเทียบการผสมแบบกายภาพกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)..... 71
- ตารางที่ 4.9** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)..... 73
- ตารางที่ 4.10** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)..... 75
- ตารางที่ 4.11** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)..... 77
- ตารางที่ 4.12** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)..... 79

ตารางที่ 4.13	ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม).....	81
ตารางที่ ก 1	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 ก่อนทำปฏิกิริยา	91
ตารางที่ ก 2	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ	92
ตารางที่ ก 3	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ	92
ตารางที่ ก 4	ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ .	93
ตารางที่ ก 5	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง.....	93
ตารางที่ ก 6	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง.....	94
ตารางที่ ก 7	ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง	94
ตารางที่ ก 8	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง.....	95

ตารางที่ ก 9 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง.....	95
ตารางที่ ก 10 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง.....	96
ตารางที่ ก 11 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง.....	96
ตารางที่ ก 12 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง.....	97
ตารางที่ ก 13 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง.....	97
ตารางที่ ก 14 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง.....	98
ตารางที่ ก 15 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง.....	98
ตารางที่ ก 16 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง.....	99
ตารางที่ ก 17 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ.....	99
ตารางที่ ก 18 แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ.....	100

ตารางที่ ก 19 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ.. 100

ตารางที่ ก 20 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง 101

ตารางที่ ก 21 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง 101

ตารางที่ ก 22 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง 102

ตารางที่ ก 23 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง 102

ตารางที่ ก 24 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง 103

ตารางที่ ก 25 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิการเกิดผลึกซีโอไลต์ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง 103

ตารางที่ ก 26 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง 104

ตารางที่ ก 27 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง 104

ตารางที่ ก 28	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง.....	105
ตารางที่ ก 29	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเวลา 6 ชั่วโมง.....	105
ตารางที่ ก 30	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง.....	106
ตารางที่ ก 31	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง.....	106
ตารางที่ ก 32	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเวลา 8 ชั่วโมง.....	107
ตารางที่ ก 33	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง.....	107
ตารางที่ ก 34	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง.....	108
ตารางที่ ก 35	แก๊สสารตั้งต้น Ar/H ₂ /CO/CO ₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเวลา 13 ชั่วโมง.....	108
ตารางที่ ก 36	แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง.....	109

ตารางที่ ก 37 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง..... 109

ตารางที่ ก 38 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง..... 110

ตารางที่ ก 39 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง..... 110

ตารางที่ ก 40 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง..... 111

ตารางที่ ก 41 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง..... 111

ตารางที่ ก 42 แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง..... 112

ตารางที่ ก 43 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง..... 112

ตารางที่ ก 44 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง..... 113

ตารางที่ ก 45 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง..... 113

ตารางที่ ก 46 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง 114

ตารางที่ ก 47 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง 114

ตารางที่ ก 48 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง 115

ตารางที่ ก 49 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง 115

ตารางที่ ก 50 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง 116

ตารางที่ ก 51 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง 116

ตารางที่ ก 52 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง 117

สารบัญรูปลูกภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	20
รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็นโมเลกุล B.....	20
รูปที่ 2.3 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Process).....	24
รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ [12]	25
รูปที่ 2.5 กราฟแสดงการเกิดผลึกซีโอไลต์ [12].....	25
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของซีโอไลต์ [12]	31
รูปที่ 2.7 ลักษณะการทำงานของซีโอไลต์ [12]	32
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ ZSM-5 (ก) และ ลักษณะโพรง ZSM-5 (ข) [12]	32
รูปที่ 3.1 เครื่องวิเคราะห์สัญญาณวิทยา SEM	36
รูปที่ 3.2 หลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์ SEM [16]	37
รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์เอกลักษณะ XRD [17].....	38
รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
รูปที่ 3.5 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [19].....	40
รูปที่ 3.6 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ [19]	40
รูปที่ 3.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [19]....	40
รูปที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน.....	41
รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์ตำแหน่งวงไวกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
รูปที่ 3.10 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี.....	45
รูปที่ 4.1 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5, CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จาก กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (6 ชั่วโมง 180 องศาเซลเซียส) และ CuO/ZnO (USP)	47

รูปที่ 4.2 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง.....	48
รูปที่ 4.3 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ.....	49
รูปที่ 4.4 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO (Co) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง	50
รูปที่ 4.5 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพเปรียบเทียบกับผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง	51
รูปที่ 4.6 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง.....	52
รูปที่ 4.7 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ.....	53
รูปที่ 4.8 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170° องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ	54
รูปที่ 4.9 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ.....	55
รูปที่ 4.10 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) CuO/ZnO(USP) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ (ข) ZSM-5 จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง.....	55
รูปที่ 4.11 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัล ก) 170 องศาเซลเซียส และ ข) 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง.....	56

- รูปที่ 4.12** ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมง และ ง) 24 ชั่วโมง..... 57
- รูปที่ 4.13** ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) CuO/ZnO(Co) (ข) CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง..... 58
- รูปที่ 4.14** ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมงและ ง) 24 ชั่วโมง..... 59
- รูปที่ 4.15** ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมงและ ง) 24 ชั่วโมง..... 61
- รูปที่ 4.16** ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมงและ ง) 24 ชั่วโมง..... 62
- รูปที่ 4.17** NH₃-TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและผ่าน กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส (8-24 ชั่วโมง) 170 องศาเซลเซียส (24 ชั่วโมง) และ 180 องศาเซลเซียส (24 ชั่วโมง)..... 68
- รูปที่ 4.18** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 70
- รูปที่ 4.19** ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยาCuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 72

รูปที่ 4.20 คำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และ CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากการผสมแบบกายภาพและผสมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 74

รูปที่ 4.21 คำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และ CuO/ZnO-ZSM-5 ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 76

รูปที่ 4.22 คำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 78

รูปที่ 4.23 คำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 80

รูปที่ 4.24 คำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส และเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 82

รูปที่ 4.25 ค่าการเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส และเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)..... 83

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

แก๊สแอลพีจีจัดเป็นเชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งที่มาจากซากดึกดำบรรพ์ [1] ประกอบด้วยส่วนผสมของไฮโดรคาร์บอน 2 ชนิด คือ โพรเพนและบิวเทน ไม่มีกลิ่น ไม่มีสี หนักกว่าอากาศ ติดไฟได้ในช่วงของการติดไฟที่ 2–15 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณในอากาศ และอุณหภูมิที่ติดไฟได้เองคือ 400 องศาเซลเซียส ในประเทศไทยแก๊สแอลพีจีหรือ แก๊สหุงต้มส่วนใหญ่ได้จากการกลั่นน้ำมัน โดยใช้อัตราส่วนผสมของโพรเพนและบิวเทนประมาณ 70:30 ซึ่งจะให้ค่าความร้อนที่สูง แอลพีจีมีคุณสมบัติเป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น เป็นแก๊สหุงต้มภายในครัวเรือน เชื้อเพลิงสำหรับการเกษตร การขนส่ง และเป็นเชื้อเพลิงสำคัญในกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆมากมาย รวมถึงการใช้เป็นเชื้อเพลิงของจรวด ในปัจจุบันแก๊สแอลพีจีมาจากสองแหล่งคือ ผลิตจากกระบวนการกลั่นน้ำมันในโรงกลั่นน้ำมันต่างๆ และผลิตจากกระบวนการแยกแก๊สของแก๊สธรรมชาติ ในแก๊สธรรมชาติประกอบด้วยแก๊สหลายชนิด ได้แก่ แก๊สมีเทน แก๊สอีเทน แก๊สโพรเพนและแก๊สบิวเทน เมื่อนำมาใช้ต้องแยกแก๊สออกจากกันเสียก่อน แต่ด้วยราคาที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง การสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ จึงเป็นทางเลือกที่สำคัญ โดยเปลี่ยนแก๊สธรรมชาติให้เป็นแก๊สแอลพีจี ในกระบวนการสังเคราะห์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม ผ่านการสังเคราะห์เมทานอลและเปลี่ยนไปเป็นโพรเพนกับบิวเทน ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงถือเป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีโดยไม่ต้องพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิล ดังนั้นการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ในงานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO โดยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีประโยชน์ในกระบวนการไฮโดรแครกกิง โซลีนโอโซเมอร์โรเซชัน เบนซีนแอลคิลเลชัน การเปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สโซลีน (MTG) และการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินส์ [2] จากงานวิจัยส่วนมากที่ผ่านมาเป็นการศึกษาเกี่ยวกับการให้ซีโอไลต์เปลี่ยนเมทานอลไปเป็นเชื้อเพลิงรถยนต์ เช่น แก๊สโซลีนหรือปิโตรเคมีชนิดอื่นๆ ส่วนการเปลี่ยนแก๊สธรรมชาติให้เป็นแก๊สแอลพีจีนั้นยังมีการวิจัยไม่มากนัก การผลิตแก๊สแอลพีจีโดยใช้ประโยชน์จากแก๊สธรรมชาติได้รับความสนใจเป็นอย่างมากอีกครั้ง ซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์จะมีเมทานอลหรือไดเมทิลอีเทอร์เกิดขึ้นเป็นสารมัธยันต์ โดยปฏิกิริยาเกิดผ่านเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์มีสามขั้นตอนดังนี้ [3]



ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO จากเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีประโยชน์ในกระบวนการไฮโดรแครกกิง ไฮลีนไอโซเมอร์ไรเซชัน เบนซินแอลคิลเลชัน การเปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สไฮลีน (MTG) และการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินส์

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยเทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล
2. เพื่อสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5

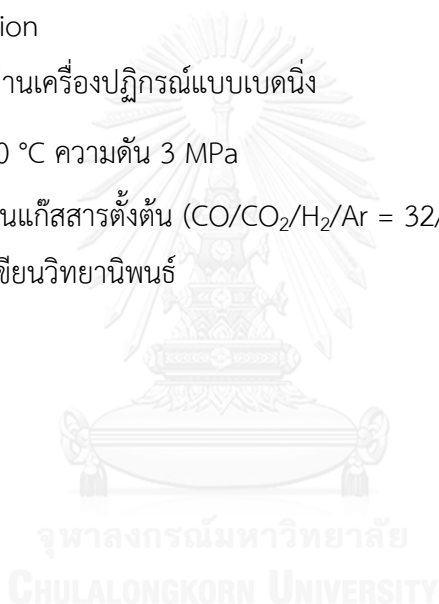
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 เพื่อใช้ในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี

1.4 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินการวิจัย (โดยละเอียด)

1. เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีสำหรับงานวิจัย
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO โดยการอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 °C และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. สังเคราะห์ ZSM-5 ด้วยวิธีโซลเจลที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อทำให้เกิดการผสมกันด้วยแรงทางเคมี โดยศึกษาตัวแปรที่มีผล ได้แก่
 - 3.1 เวลาที่ใช้สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (6 8 10 13 และ 24 ชั่วโมง)
 - 3.2 อุณหภูมิที่ใช้สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (160 170 และ 180 องศาเซลเซียส)
4. ศึกษาลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

- 4.1 วิเคราะห์ขนาดและรูปร่างโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)
 - 4.2 วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่องอีดีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)
 - 4.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray diffraction, XRD)
 - 4.4 วิเคราะห์ความเป็นกรดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการดูดซับและการคายซับแก๊สแอมโมเนีย (Temperature programmed desorption of ammonia, NH_3 -TPD)
 - 4.5 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค N_2 Physisorption
5. สั้เคราะห์แก๊สแอลพีจีผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
- อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 3 MPa
 - อัตราการป้อนแก๊สสารตั้งต้น ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$) 20 มิลลิลิตรต่อนาที
6. วิเคราะห์ สรุปลผล และเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 แก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์เป็นแก๊สเชื้อเพลิงผสม ส่วนผสมหลักประกอบด้วย ไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ชื่อนี้เพราะถูกใช้เป็นตัวกลางในการผลิต Synthetic natural gas (SNG) และแอมโมเนียหรือเมทานอล นอกจากนี้แก๊สสังเคราะห์ ยังใช้ผลิตปิโตรเลียมสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงและตัวหล่อลื่นในการผลิตแก๊สโซลีนอีกด้วย แก๊สสังเคราะห์เผาไหม้ได้ดี และถูกนำไปใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายในบ่อยๆแต่มีความหนาแน่นของพลังงานน้อยกว่าครึ่งหนึ่งของแก๊สธรรมชาติเท่านั้น วิธีการผลิตแก๊สสังเคราะห์ คือการใช้ขบวนการแปรสภาพเป็นแก๊ส (gasification) ของถ่านหินหรือมวลชีวภาพ หรือขบวนการเปลี่ยนสถานะจากพลังงานเหลือใช้ โดยใช้เทคนิคของ gasification หรือใช้ขบวนการเปลี่ยนรูปไอน้ำของแก๊สธรรมชาติหรือสารไฮโดรคาร์บอนเหลวให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน [4]

2.2 แก๊สแอลพีจี (LPG)

2.2.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาแก๊สแอลพีจี

แก๊ส LPG จัดเป็นเชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งที่มาจากซากดึกดำบรรพ์ ซึ่งประกอบด้วยส่วนผสมของไฮโดรคาร์บอน 2 ชนิด คือ โพรเพนและบิวเทน ไม่มีกลิ่น ไม่มีสี ปราศจากพิษ หนักกว่าอากาศ ติดไฟได้ในช่วงของการติดไฟที่ 2-15 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณในอากาศ และอุณหภูมิที่ติดไฟได้เองคือ 400 องศาเซลเซียส ในประเทศไทยแก๊สหุงต้มส่วนใหญ่ได้จากการกลั่นน้ำมัน โดยใช้อัตราส่วนผสมของโพรเพนและบิวเทนประมาณ 70:30 ซึ่งจะทำให้ค่าความร้อนที่สูง แก๊สแอลพีจีมีคุณสมบัติเป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น เป็นแก๊สหุงต้มภายในครัวเรือน เชื้อเพลิงสำหรับการเกษตร การขนส่ง และเป็นเชื้อเพลิงสำคัญในกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆมากมาย รวมถึงการใช้เป็นเชื้อเพลิงของจรวด แก๊สแอลพีจีมาจากสองแหล่งคือ 1.จากการกลั่นน้ำมันดิบ (Crude oil) เมื่อน้ำมันดิบมากลั่นในโรงกลั่นน้ำมัน แก๊สชนิดต่างๆ ซึ่งเป็นส่วนผสมที่มีจุดเดือดต่ำของน้ำมันดิบ จะเดือดเป็นไอแยกออกมาก่อน แก๊สที่ได้เอามาแยกแก๊สชนิดไม่ต้องการออกก็จะเหลือโพรเพนกับบิวเทนสำหรับทำแก๊สแอลพีจี 2. จากแก๊สธรรมชาติ (Natural Gas) แก๊สธรรมชาติที่ขุดเจาะขึ้นมาได้จากใต้ดิน มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแก๊ส

ไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดได้แก่ มีเทน (Methane) อีเทน (Ethane) โพรเพน (Propane) บิวเทน (Butane) และเพนเทน (Pentane) เมื่อผ่านกรรมวิธีการแยกในโรงแยกแก๊ส องค์ประกอบแต่ละชนิดจะถูกแยกออกจากกันเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ต่าง ๆ มีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิง อีเทนเป็นวัตถุดิบสำหรับทำพลาสติก ส่วนโพรเพนกับบิวเทนเอามาทำแก๊สแอลพีจี [5, 6]

2.2.2 การสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี

การผลิตแก๊สแอลพีจีในประเทศจะมาจากสองแหล่งคือ ผลิตจากการกลั่นน้ำมันดิบและจากกระบวนการแยกแก๊สธรรมชาติ ซึ่งมีต้นทุนในกระบวนการแยกสูง ดังนั้นในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยจึงพยายามคิดค้นวิธีการให้ได้มาซึ่งแก๊สแอลพีจีโดยอาศัยการเปลี่ยนแก๊สธรรมชาติ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญ จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการทดลองโดย Ma และคณะ [7] สังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยให้เกิดปฏิกิริยาผ่านไดเมทิลอีเทอร์ที่มี Cu-Zn-Al/ZSM-5 และซีโอไลต์ Y เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้มีการศึกษาอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี และวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่าที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียสทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นโพรเพนและบิวเทนในปริมาณมากที่สุด สำหรับช่วงความดันที่เหมาะสมคือ 1-2 MPa ซึ่งปริมาณของโพรเพนและบิวเทนที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

นอกจากนี้ Ge และคณะ [8] ทดลองสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์โดยมี Cu-ZnO/Pd- β เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลคือ ชนิดของซีโอไลต์ สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาใน Pd- β , ขนาดอนุภาคของ Pd- β , ปริมาณ Pd ใน Pd- β และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี พบว่าการสังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 325-350°C, ความดัน 2.1-3.6 MPa และมีอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์เข้า 4.5-9 gh/mol ส่งผลให้มีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 72.2 ค่าร้อยละผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 45.3 และมีค่าการเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีสูงถึง 78.0%

Khadecar และคณะ [9] สังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากเมทานอลผ่านไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งมีความจำเพาะต่อการเกิดแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ดี ทั้งนี้อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาก็มีผลต่อความจำเพาะของ ZSM-5 อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาที่ทำให้มีค่าร้อยละ

ละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดคือ 50 และ 90 ตามลำดับ ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการป้อนสารและการทำปฏิกิริยามีอัตราการป้อนแก๊ส 20,000-30,000 h⁻¹ อุณหภูมิมากกว่า 400 °C และความดันที่ใช้มากกว่า 450 KPa

2.2.3 การใช้งานแก๊สแอลพีจีเป็นเชื้อเพลิง

1. แก๊สมีเทนใช้ผลิตไฟฟ้า ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมและใช้กับรถยนต์ ซึ่งก็คือแก๊ส CNG หรือ NGV
2. แก๊สอีเทนกับโพรเพน ใช้เป็นวัตถุดิบในโรงงานปิโตรเคมี
3. แก๊สโพรเพนกับบิวเทน ใช้ในโรงงานปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมอื่นๆ และใช้เป็นแก๊สหุงต้ม (LPG)
4. ตัวแก๊สแอลพีจีเองไม่เป็นพิษ แต่ถ้าเกิดเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ก็จะเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และหากมีการสูดดมมาก แก๊สจะเข้าไปแทนที่ออกซิเจนในร่างกาย จะทำให้มีมึนงง เวียนศีรษะ และอาจเสียชีวิตได้
5. ติดไฟง่าย มีอุณหภูมิของเปลวไฟสูง ประมาณ 1,900 องศาเซลเซียส เป็นเชื้อเพลิงที่ดีเหมาะกับงานที่ต้องการความร้อนสูงเช่น การหลอมโลหะ
6. แก๊สแอลพีจีเป็นแก๊สที่หนักกว่าอากาศ เมื่อเกิดแก๊สรั่วจะลอยต่ำลงสู่พื้นทำให้เกิดการสะสม และลุกไหม้ได้ง่าย เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด ไม่มีเขม่าและซัลเฟอร์ ติดไฟง่าย ดับได้รวดเร็ว ให้เปลวไฟความร้อนสูง สะดวกในการหุงต้มอาหารหุงต้ม

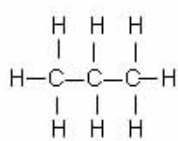
ข้อดีของแก๊สแอลพีจี

- เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดและสะดวกต่อการใช้งาน
- จุดติดไฟง่ายและดับได้รวดเร็ว
- ไม่มีเขม่าและซัลเฟอร์
- ถังเก็บแก๊สใช้พื้นที่น้อย
- ปรับปริมาณความร้อนได้ตามต้องการ
- อาหารสุกเร็วกว่าการใช้ฟืนและถ่าน

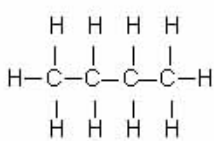
- ช่วยลดการตัดไม้ทำลายป่า
- เป็นการนำทรัพยากรธรรมชาติของประเทศมาใช้อย่างมีคุณค่า

2.2.4 โครงสร้างทางเคมีของแก๊สแอลพีจี

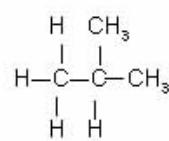
กลุ่มไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวได้แก่ โพรเพน (Propane) นอร์มัลบิวเทน (n-Butane) ไอโซบิวเทน (Isobutane)



โพรเพน

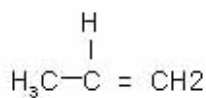


นอร์มัลบิวเทน

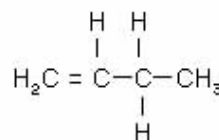


ไอโซบิวเทน

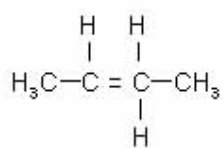
กลุ่มไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวได้แก่ โพรพิลีน (Propene) นอร์มัลบิวทิลีน (n-Butene) ไอโซบิวทิลีน (Isobutene)



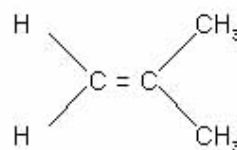
โพรพิลีน



นอร์มัลบิวทิลีน



2-บิวทิลีน



ไอโซ-บิวทิลีน

2.2.5 คุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สแอลพีจี

1) คุณสมบัติทางกายภาพ ณ สถานะเป็นของเหลว

จุดเดือด และ สภาวะวิกฤติ แอลพีจีมีจุดเดือดต่ำมาก โดยหากเป็นแอลพีจีที่มีส่วนประกอบเป็นโพรเพนจะมีจุดเดือดที่ -42 องศาเซลเซียส

ความหนาแน่น ปริมาตรจำเพาะและความถ่วงจำเพาะ แก๊สแอลพีจีในสถานะที่เป็นของเหลวจะเบา กว่าน้ำโดยค่าความถ่วงจำเพาะของแอลพีจีที่มีส่วนประกอบเป็นโพรเพนเหลวที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 0.5077

ความหนืด แก๊สแอลพีจีในสภาพของเหลวจะมีความหนืดน้อยมาก (ความหนืดของน้ำเท่ากับ 1 เซนติพอยส์) จากคุณสมบัติอันนี้ ทำให้แก๊สเหลวรั่วซึมได้ง่ายกว่าของเหลวชนิดอื่น

ความดันไอ (Vapor Pressure) แก๊สแอลพีจีเมื่อถูกบรรจุอยู่ในภาชนะปิดภายใต้ความดันจะมีสถานะ เป็นของเหลว แอลพีจีเหลวระเหยเป็นไอเต็มช่องว่างที่อยู่เหนือระดับส่วนที่เป็นของเหลว

ความร้อนจำเพาะ เมื่ออยู่ในสถานะของเหลว ความดันคงที่ 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสค่าความร้อนจำเพาะของแอลพีจีที่มีส่วนประกอบเป็นโพรเพนเท่ากับ 0.6023

สัมประสิทธิ์การขยายตัว แก๊สแอลพีจีมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่ 15 องศาเซลเซียส ประมาณ 0.300 องศาเซลเซียส

2) คุณสมบัติทางกายภาพ ณ สถานะเป็นแก๊ส

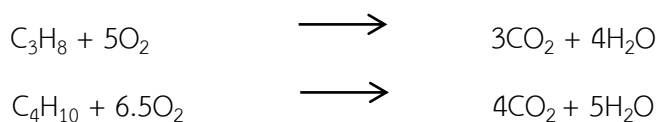
ความหนาแน่น ปริมาตรจำเพาะและความถ่วงจำเพาะ ที่อุณหภูมิ 15.5 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ โพรเพนมีค่าความถ่วงจำเพาะเมื่อเป็นแก๊ส เท่ากับ 1.5 ดังนั้นแก๊สแอลพีจีในสถานะที่เป็น แก๊สจะหนักกว่าอากาศเมื่อเกิดการรั่วไหลขึ้นแก๊สจะไปรวมตัวอยู่ในที่ต่ำ

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 โพรเพนเหลว 1 หน่วยปริมาตร เมื่อกลายเป็นแก๊สจะมีปริมาตรเป็น 274 หน่วย

ปริมาณอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ (Air Requirement) แก๊สแอลพีจีเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ทั้งหมดก็จะ กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำและการเปลี่ยนแปลงนี้เขียนเป็นสมการเคมีได้ดังต่อไปนี้



2.2.6 มาตรฐานคุณภาพของแก๊สแอลพีจี

ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.450-2525) ได้กำหนดไว้ว่า หมายถึงแก๊สไฮโดรคาร์บอน 4 ชนิด คือโพรเพน (Propane) โพรพีน (Propene) บิวเทน (Butane) บิวทีน (Butene) อย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างผสมกันได้ อย่างไรก็ตาม แก๊สแอลพีจีที่ใช้กันทั่วไปนั้นจะมีโพรเพนกับบิวเทนเพียงสองอย่างเท่านั้นเป็นส่วนประกอบหลัก โดยอาจมีอัตราส่วนระหว่างโพรเพนกับบิวเทนตั้งแต่ 30 ต่อ 70 ไปจนถึง 70 ต่อ 30 แก๊สโพรเพนและบิวเทนนี้ในสภาพปกติ ณ อุณหภูมิและความกดดันของบรรยากาศจะอยู่ในสถานะเป็นแก๊ส เมื่ออัดแก๊สดังกล่าวด้วยความดันสูง หรือลดอุณหภูมิให้ต่ำลงเพียงพอ แก๊สทั้งสองก็จะเปลี่ยน ภาวะจากแก๊สเป็นของเหลว ดังเช่นแก๊สแอลพีจีที่เก็บอยู่ในภาชนะบรรจุ แต่ถ้าความดันลดลงหรืออุณหภูมิสูงขึ้นแก๊สแอลพีจีก็จะเปลี่ยนภาวะกลับไปเป็นแก๊สตามเดิม

2.2.7 ข้อควรระวังเกี่ยวกับแก๊สแอลพีจี

1. จุดเดือด

จุดเดือดของโพรเพน เท่ากับ - 42.1 องศาเซลเซียส และของบิวเทน - 0.5 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าจุดเยือกแข็งของน้ำ ดังนั้นแก๊สแอลพีจีที่อยู่ในภาวะเป็นของเหลวจะมีความเย็นจัดในตัวของมันเอง

2. ความร้อนแฝงของการระเหย

ความร้อนแฝงของการระเหย หมายถึง ความร้อนที่ต้องใช้เมื่อเปลี่ยนภาวะจากแก๊สเหลวเป็นแก๊สเมื่อแก๊สเหลวออกมาอยู่นอกภาชนะบรรจุมันจะเดือดหรือระเหยเป็นแก๊สทันที แก๊สเหลวที่กำลังระเหยจะดูดความร้อนแฝงนี้จากตัวเองและจากสิ่งที่อยู่รอบๆ ทำให้อุณหภูมิลดลงโดยรวดเร็ว จนกระทั่งแก๊สเหลวระเหยหมด หรือ จนกระทั่งอุณหภูมิตัวมันเองลดลงต่ำกว่าจุดเดือด

3. ความหนาแน่นของไอแก๊ส

แก๊สโพรเพนและบิวเทน จะมีน้ำหนักมากกว่าอากาศประมาณ 1.5 และ 2 เท่า ดังนั้น เมื่อเกิดการรั่วไหลแก๊สเหล่านี้ก็จะสะสมตกค้างอยู่ในบริเวณที่ต่ำ เช่น หลุม บ่อ ท่อ หรือไหลเคลื่อนที่ไปตามระดับพื้นดินไปสู่ที่ต่ำกว่าแทนที่จะลอยขึ้นไปในอากาศ

4. ความหนาแน่นของแก๊สแอลพีจี

แก๊สโพรเพนและบิวเทน เบากว่าน้ำเพราะมีความหนาแน่นเพียง 0.51 และ 0.57 ในเมื่อน้ำมีความหนาแน่นเท่ากับ 1 ด้วยเหตุนี้แก๊สแอลพีจีที่รั่วลงน้ำก็จะลอยอยู่บนผิวน้ำและไหลไปตามน้ำด้วย

5. อัตราส่วนระหว่างปริมาตรของเหลวกับแก๊ส

บิวเทนเหลว 1 หน่วยปริมาตรจะเปลี่ยนภาวะเป็นแก๊สที่ความดันบรรยากาศได้ 235 หน่วยปริมาตร ในขณะที่โพรเพนเหลวจำนวนเท่ากันจะระเหยเป็นแก๊สได้ถึง 275 หน่วยปริมาตร ดังนั้นแก๊สเหลวที่รั่วออกมาจำนวนเพียงเล็กน้อยก็ทำให้มีแก๊สในปริมาณมากมายได้ (แก๊สแอลพีจีเมื่อกลายเป็นไอจะขยายตัว 250 เท่า)

6. พิกัดการระเบิด

พิกัดการระเบิด หมายถึง อัตราส่วนระหว่างแก๊สกับอากาศที่เมื่อผสมกันแล้วอยู่ในช่วงที่อาจติดไฟหรือเกิดการเผาไหม้ได้ จะเห็นได้ว่าส่วนผสมที่มีแก๊ส 1 เปอร์เซ็นต์กับอากาศ 99 เปอร์เซ็นต์ และแก๊ส 11 เปอร์เซ็นต์กับอากาศ 89 เปอร์เซ็นต์ จะไม่ติดไฟเนื่องจากพิกัดการระเบิดของแก๊สแอลพีจีค่อนข้างต่ำ และมีช่วงแคบ เมื่อมีแก๊สรั่วไหล แม้เพียงเล็กน้อย อัตราส่วนผสมจะอยู่ในพิกัดการระเบิดโดยรวดเร็วจึงมีอันตรายจากการติดไฟได้มาก

7. สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวของแก๊สเหลว

ตารางที่ 2. 1 สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวของแก๊สแอลพีจี [11]

บิวเทน	0.00200 ต่อ 1 องศาเซลเซียส
โพรเพน	0.00300 ต่อ 1 องศาเซลเซียส
น้ำ	0.00015 ต่อ 1 องศาเซลเซียส

แก๊สแอลพีจีขยายตัวได้มากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นในภาชนะบรรจุแก๊สแอลพีจี จะต้องมีการที่ว่างเหลือไว้ให้เพียงพอกับการขยายตัวด้วย

8. ความหนืด

ตารางที่ 2. 2 ค่าความหนืดของแก๊สแอลพีจี [11]

บิวเทน	0.16 เซ็นติพอยท์ที่ 20 องศาเซลเซียส
โพรเพน	0.10 เซ็นติพอยท์ ที่ 20 องศาเซลเซียส
น้ำ	1.00 เซ็นติพอยท์ ที่ 20 องศาเซลเซียส

แก๊สแอลพีจีมีความหนืดต่ำกว่าหรือต่ำกว่าน้ำมาก ฉะนั้นในภาชนะหรือท่อที่น้ำไม่รั่ว แก๊สแอลพีจีอาจรั่วก็ได้

9. ความดันไอ

ความดันไอ หมายถึง ความดันของแก๊สเหลว ณ อุณหภูมิที่กำหนดในขณะที่แก๊สเหลวกับแก๊สอยู่ในภาวะสมดุลกัน ความดันไอของโพรเพนและบิวเทน วัดที่อุณหภูมิ 37.8 องศาเซลเซียส เท่ากับ 16 และ 6 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตรตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิของแก๊สเหลวสูงขึ้น ความดันไอก็จะเพิ่มขึ้นในอัตราสูง ดังนั้นภาชนะที่บรรจุแก๊สแอลพีจีจะต้องทำให้แข็งแรงทนต่อความกดดันสูงได้

10. กลิ่น

บิวเทนและโพรเพน เป็นแก๊สที่ไม่มีกลิ่น ถ้ามีการรั่วไหลออกมาจากภาชนะบรรจุแก๊สที่ไม่อาจรู้ได้ ดังนั้นจึงต้องเพิ่มสารให้กลิ่นประเภทสารเอธิลเมอร์แคปเทน ลงไปในแก๊สแอลพีจีที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มในรถยนต์ และในโรงงานอุตสาหกรรม เพื่อเตือนให้รู้เมื่อมีแก๊สรั่ว

อันตรายที่เกิดจากแก๊สแอลพีจี อาจเกิดได้ 3 ประการ คือ

1. ไฟไหม้ หรือ ระเบิด

แก๊สแอลพีจีสามารถติดไฟได้ง่ายเมื่อมีอากาศผสมในอัตราส่วนที่อยู่ในพิสัยของการระเบิด และมีประกายไฟ ในบางกรณีอาจมีการระเบิดเกิดขึ้นด้วย อย่างไรก็ตาม ถ้าขาดอากาศ หรือไม่มีประกายไฟ ใดๆอย่างหนึ่ง แก๊สแอลพีจีก็จะลุกไหม้ไม่ได้

2. ขาดอากาศหายใจ

แก๊สแอลพีจีไม่เป็นพิษ แต่เนื่องจากแก๊สหนักกว่าอากาศ เมื่อเกิดการรั่วไหล แก๊สก็จะเข้าไปแทนที่อากาศ ทำให้ขาดอากาศหายใจ จนอาจถึงแก่ความตายได้

3. ผิวหนังไหม้ เพราะความเย็นจัด

แก๊สแอลพีจีจะอยู่ในภาวะที่เป็นของเหลวได้ก็ต่อเมื่อ มีความกดดันสูง หรืออุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือด เมื่อใดที่ความกดดันลดลง แก๊สก็ระเหย และเปลี่ยนภาวะเป็นแก๊สทันที ในขณะที่เดียวกันก็จะดูดความร้อนจากสิ่งที่อยู่ใกล้ทำให้เย็นลงโดยฉับพลัน เมื่อแก๊สเหลวรั่วจากภาชนะบรรจุ จะมีน้ำแข็งเกาะอยู่รอบๆ บริเวณที่รั่ว ทั้งนี้เนื่องจากความชื้นในอากาศถูกความเย็นจัดเป็นน้ำแข็ง ดังนั้นแก๊สเหลวหยุดหรือกระเด็นมาถูกผิวหนัง ความเย็นที่เกิดจากการระเหยของแก๊สเหลวโดยฉับพลัน อาจทำให้ผิวหนังไหม้ได้ทันที [11]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1 นิยามและความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency) จากการเปลี่ยนสารตั้งต้น A ไปเป็นสารตั้งต้น B โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Q ด้วยอัตราเร็ว V



ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยตรงจากค่า ความถี่ผันเวียน (Turnover frequency) ซึ่งแสดงโดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งกัมมันต์ หรือเลขผันเวียน ซึ่งหมายถึงจำนวนวัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา กล่าวได้อีกแบบคือ อัตราการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความถี่ผันเวียน แทนด้วย N ซึ่งหาได้จากอัตราเร็วของปฏิกิริยา (v) หารด้วยความเข้มข้นของสาร C_A ซึ่งสามารถแทนด้วยพื้นที่กัมมันต์ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

$$N = \frac{v}{C_A} \dots\dots\dots(1.2)$$

2.3.1.2 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle) สิ่งที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยา คือ การที่สารตั้งต้นถูกใช้ไปทำให้เกิดผลิตภัณฑ์และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสาร

ตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันต์ (Intermediates) และผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แต่เมื่อวัฏจักรของปฏิกิริยาครบรอบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา โดยทั่วไปเราสามารถหากฎอัตราของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น

2.3.1.3 การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (Energetics) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้โดยการเปลี่ยนวิถีของปฏิกิริยา โดยวิถีใหม่มีค่าของพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ (Gibbs energy of activation) ต่ำกว่าวิถีเดิม ระดับพลังงานวิถีใหม่ไม่สูงแต่ต้องไม่ต่ำกว่าค่าพลังงานของสารผลิตภัณฑ์ เพราะสารผลิตภัณฑ์ต้องมีเสถียรภาพในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ หากวิถีใหม่ทำให้เกิดสารที่มีพลังงานต่ำกว่าสารผลิตภัณฑ์ เรียกว่าเกิดพิษขุ่นนิง (Poisoning) จะทำให้วัฏจักรของปฏิกิริยาถูกทำลาย และไม่เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ พิษขุ่นนิงเป็นสาเหตุอันหนึ่งของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งที่สำคัญอื่น ๆ นอกเหนือจากความสามารถในการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา ได้แก่ สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปฏิกิริยาข้างเคียง และอายุการใช้งานที่ยาวนาน

2.3.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) คือความสามารถของการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเข้าสู่สมดุลเป็นการวัดเชิงปริมาณว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มากเพียงใดในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ในเชิงอุตสาหกรรมมักจะใช้เทอม Space-time yield (STY) หมายถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นกับตัวแปรต่างๆหลายตัว เช่น ความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

การหาเปอร์เซ็นต์กัมมันตภาพแบบที่ง่ายที่สุดทำได้โดยการหาปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไป โดยหาผลต่างของปริมาณสารตั้งต้นที่เข้าและออกจากระบบเทียบกับปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปตั้งสมการที่ 1.3

$$\%Activity = \frac{(Input\ reactant - Output\ reactant) \times 100}{Input\ reactant} \dots\dots\dots 1.3$$

2.3.1.4 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst selectivity) คือความสามารถในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการโดยการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) น้อยที่สุด โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาจะขึ้นกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ความดัน อุณหภูมิ องค์ประกอบของสารแต่ละตัว และการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา ซึ่งการรายงานสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยานั้นต้องบอกเงื่อนไขที่เกี่ยวข้องด้วย สมการที่

1.4 แสดงการหาสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา จากสัดส่วนของปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด (Desired reaction) ทหารด้วยปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด (All reaction)

$$\%Selectivity = \frac{(Desired\ reaction) \times 100}{All\ reaction} \dots\dots\dots 1.4$$

2.3.1.5 อายุการใช้งาน (Lifetime) คืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน มีความสามารถในการเร่งวัฏจักรของปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยไม่มี การเสื่อมสภาพ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงเสถียรภาพของตัวเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเร่งปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งเปลี่ยนไปอยู่ใน รูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป หรือเสื่อมสภาพ (Deactivated)

2.3.1.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation) คือการนำตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้ว หลังจากการใช้งานมาทำให้กลับไปอยู่ในสภาวะที่ว่องไวและใช้งานได้ เหมือนเดิม

2.3.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา การเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบคือ

1) การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือการเร่งปฏิกิริยาโดยมี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจมีสถานะของเหลวหรือแก๊สก็ได้ โดยทั่วไปรายละเอียดเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาเอกพันธ์จะมีมากกว่าปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เนื่องจาก สามารถศึกษาได้ง่าย จากการวิเคราะห์สารในขั้นตอนต่างๆในรูปสารละลายทำได้สะดวกกว่าด้วย เทคนิคทางสเปกโตรสโกปี ซึ่งง่ายกว่าการวิเคราะห์สารที่จับอยู่ตรงผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ และการหาอัตราการของปฏิกิริยาที่ทำได้ง่ายกว่าเช่นกัน ปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง และไว ต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่คายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่า ในระบบวิวิธพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่ง ปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

2) การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากใน อุตสาหกรรมคือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ซึ่งโดยทั่วไปมีสถานะเป็น ของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสาร

ตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักจะผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในสภาวะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์ทำได้โดยการกลั่น สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สนั้น จะผ่านเข้าไปทางปลายข้างหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนเบด (Bed) เกิดการดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าซึ่ง อาจเป็นการจับตัวกันของสารตั้งต้นบนผิวหน้าหรือมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง แล้วสารผลิตภัณฑ์จะหลุดออกจากผิวหน้า ผ่านออกมาจากปลายอีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ ตัวอย่างของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ได้แก่ แคะทาลิติกคอนเวอร์เตอร์ (Catalytic converter) ที่ออกแบบจากหลักการข้างต้น และใช้ในระบบท่อไอเสียของรถยนต์ ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในการลดมลพิษทางอากาศจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในรถยนต์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภทคือ

1) **ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์** (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ ความร้อนหรือความดันสูง

2) **ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์** (Heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อาศัยอยู่สถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์พบได้อุตสาหกรรมหลายอย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่างๆและไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์นั้นสั้นกว่า ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและ

ผลิตภัณฑ์ออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานยาวนานและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

2.1) องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟันด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบ คือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพามากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการถ่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีสารว่องไวเพียงสารเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2) สารว่องไว

สารว่องไวสามารถแบ่งได้ 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ และโลหะบนกรดดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2.1 โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่าง คือ นิกเกิล แพลลาเดียม แพลตทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลลาเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับการเติมไฮโดรเจน ซึ่งลำดับแอกติวิตีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโลหะบางชนิดจะลดลง ดังนี้ แพลลาเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่ แพลตทินัมเท่านั้น (รูทีเนียม โรเดียม แพลลาเดียม ออสเมียม เอริเดียม แพลตทินัม ทอง และเงิน) ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลลาเดียมและแพลตทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนัก ออกซิเจนถูกดูดซับ

บนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นได้ยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

2.2.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือ คือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3/Al_2O_3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับการดึงไฮโดรเจนออก

2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรด เตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุแฮโลเจนเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินา ชนิดของกรดอาจจะเป็นแบบลิวอิสหรือบรอน-สแตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรดแต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับแลกเปลี่ยนไอออน (Cation exchange resin) เช่น Dowex ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต MTBE ในอดีตหรือ H_3PO_4 บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันหรือ $SiO_2-Al_2O_3$ และซีโอไลต์ในรูปของกรดเร่งปฏิกิริยาแคแรกิง

2.2.4 โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ได้แก่ แพลตตินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไร

เชชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลลาเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

2.3 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา การที่มีพื้นที่ผิวสูงสำหรับสารกัมมันต์ มันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์ที่พบบ่อย จะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่นิยมได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) หรืออะลูมินา (Al_2O_3) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolite) ไทเทเนีย (TiO_2) โดยที่เราต้องการให้ตัวเร่งกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง ตารางที่ 1 แสดงตัวอย่างตัวรองรับบางตัว และค่าพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรของรูพรุน ซึ่งค่าดังกล่าวขึ้นกับกระบวนการที่ใช้ในการเตรียม
5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับบางชนิด ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุน

ตัวรองรับ/ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ลบ.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)
Activated carbon	500-1500	0.6-0.8	0.6-2
Zeolite(Molecular sieves)	500-100	0.5-0.8	0.4-1.8
Silica gel	200-600	0.4	3-20

Activated clays	150-225	0.4-0.52	20
Activated Al ₂ O ₃	100-300	0.4-0.5	6-40
Kieselguhr	4.2	1.14	2200

เทอมอันหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือ ตำแหน่ง (Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหมายถึงตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา คำที่มีความหมายเหมือนกันคือ ศูนย์กลางกัมมันต์ (Active center) หรือตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ซึ่งใช้แทนกลุ่มของตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

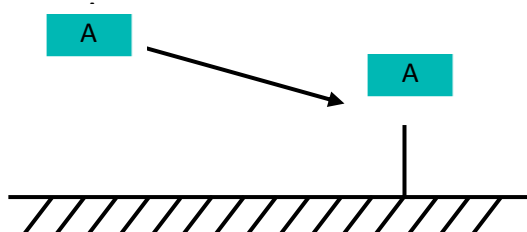
กลไกของการถ่ายโอนมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่ การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ การคายออกจากผิวหน้าของผลิตภัณฑ์ การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนสุดท้ายคือ การแพร่ภายนอกของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนต่างๆ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.4.1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี

2.4.2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็กมากและไม่มีรูปร่างชัดเจนแน่นอนตลอดรูพรุน ทำให้ระหว่างการแพร่แบบนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนของโมเลกุลกับผนังของรูพรุน ขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน

2.4.3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ นั่นคือ เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น ในที่นี้เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และผิวหน้าของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้เลยถูกเรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.1 ซึ่งเป็นการดูดซับของสาร A บน

ผิวหน้า การดูดซับนี้ทำให้เกิดการจับของสารตั้งต้นเป็นชั้นเดียวหรือโมโนเลเยอร์ (Monolayer) ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.1 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.4 ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ เช่น ในรูปที่ 2.2 โมเลกุล A เปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล B ซึ่งเป็นลักษณะของปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)



รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็นโมเลกุล B

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ อะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ติดกันเคลื่อนที่มาพบกันและรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหม่ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี การดูดซับต้องไม่แข็งแรงเกินไป เพราะถ้าการดูดซับแข็งแรงมากการเคลื่อนที่ของสารพบบันจะเกิดได้ยาก ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย

2.4.5 การคาย (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและคายซับ

2.4.6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2.4.2 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น อย่างไรก็ตามถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ก็จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วย

2.4.7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2.4.1 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกันในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์

กระบวนการขั้นตอนทั้ง 7 จะเกิดขึ้นสมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นรูพรุนแต่เมื่อใดก็ตามที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนขนาดใหญ่หรือมีรูพรุนที่น้อยมากๆ จนนับไม่ได้ว่ามีรูพรุนปรากฏอยู่ ทำให้การแพร่หรือถ่ายโอนมวลเกิดได้อย่างรวดเร็ว จนถือได้ว่ากระบวนการโดยรวมไม่มีขั้นตอนที่ 2.4.2 และ 2.4.6

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 การตกตะกอน (Precipitation)

วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) วิธีการนี้ทำได้โดยเติมสารละลายเกลือของโลหะลงในสารละลายเบส เช่น แอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต ทำให้เกิดการตกตะกอนออกมาเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ หรือโลหะคาร์บอเนต เมื่อให้ความร้อนจะเปลี่ยนรูปเป็นโลหะออกไซด์ โลหะออกไซด์จะถูกแคลซ์เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนในระหว่างการผลิต ซึ่งมักจะต้องถูกรีดิวซ์เพื่อให้อยู่ในรูปโลหะก่อนจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้

2.4.2 อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กและได้อนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ เพราะง่ายต่อการควบคุมสัญญาณวิทยา สามารถใช้งานได้กับสารตั้งต้นที่ไม่จำเป็นต้องมีความบริสุทธิ์สูงมาก จึงมีราคาถูก เป็นเทคนิคที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนช่วยประหยัดเวลาและสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคไม่จับตัวกันเป็นก้อนและไม่เกิดการปนเปื้อน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นทรงกลม สามารถสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตร โดยการอาศัยความถี่คลื่นอัลตราซาวด์ของเครื่องอัลตราโซนิค ทำให้สารละลายเกิดการสั่นจนเอาชนะแรงตึงผิวได้และเกิดเป็นหมอกควันลอยสูงขึ้นมา จึงเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิสต่อไป

คลื่นอัลตราโซนิกมีความถี่สูงกว่า 20 กิโลเฮิร์ตซ์ จนถึง 106 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่หูของคนปกติไม่สามารถได้ยิน เพราะหูของคนปกติได้ยินเสียงในช่วงความถี่ 16 –16,000 เฮิร์ตซ์ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกที่มีความแรงมากจะทำให้เกิดฟองอากาศ เกิดความดันสูง และเกิดความร้อนเฉพาะที่ ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีววิทยา เช่น การเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอชของเลือด ตัวอ่อนในครรภ์เกิดความผิดปกติ เกิดการทำลายเอนไซม์ ฆ่าเชื้อแบคทีเรีย การเลือกทำลายเฉพาะเซลล์มะเร็ง ทำให้เส้นประสาทเกิดความร้อนได้มากกว่าเนื้อเยื่ออื่นๆ และมีผลต่อการทำงานของหัวใจ เป็นต้น สำหรับผลทางเคมีพบว่าทำให้เกิดการออกซิเดชัน(Oxidation) การสลายตัว(Decomposition) การเปล่งแสง (Luminescence) การเกิดผลึก (Crystallization) ฯลฯ. ส่วนผลทางฟิสิกส์มักเป็นผลรวมทางตรงหรือทางอ้อมที่เกิดจากผลทางเคมีและผลทางชีววิทยาดังกล่าวข้างต้น ได้แก่การเกิดฟองอากาศ เกิดความร้อน เกิดความดัน และเกิดหมอก (Fog) เป็นต้น คลื่นเสียงอัลตราโซนิกเป็นคลื่นเสียงที่ค่อนข้างปลอดภัย ไม่ก่อมลภาวะ มีราคาถูก และมีคุณสมบัติที่หลากหลายขึ้นอยู่กับความถี่ (ตารางที่ 2.7) ทำให้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกนำมาประยุกต์ใช้งานมากมาย ทั้งในด้านการแพทย์ ด้านการสื่อสาร ด้านอุตสาหกรรม รวมทั้งใช้ในชีวิตประจำวัน

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

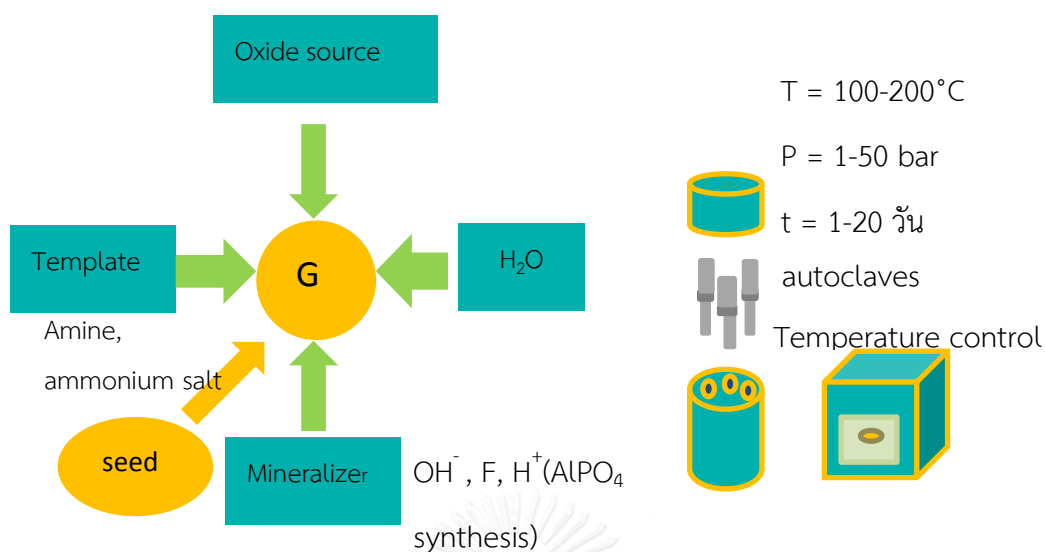
1. ระยะเริ่มต้น (Initial phase) หรือ Bubble phase เป็นระยะสร้างฟองอากาศขนาดใหญ่ และขนาดเล็ก ซึ่งเกิดจากคลื่นเสียงอัลตราโซนิกทำให้เกิดความดัน 2 ทิศทาง (Dielectric pressure) ที่ตรงกันข้าม ทำให้เกิดฟองสุญญากาศ (Vacuum bubble) เนื่องจากมีนิวเคลียสซึ่งอาจเป็นไอน้ำที่เกิดจากโครงสร้างโมเลกุลของน้ำถูกทำลาย หรือเป็นแก๊สที่เกิดขึ้นเนื่องจากความร้อน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

2. ระยะทำลายฟองขนาดใหญ่ (Catastrophic phase) โดยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก ทำให้เกิดฟองอากาศขนาดเล็กไม่กี่ไมครอนจนถึงหลายร้อยไมครอน จำนวนนับล้านฟอง

3. ระยะสุดท้าย (Final phase) เป็นระยะสร้างความดันสูง เกิดขึ้นเนื่องจากฟองอากาศยุบตัวแตกออก (Collapse) แล้วเกิดแรงดันของของเหลว (Hydrostatic pressure) พุ่งออกมาเป็นลำจากฟองอากาศแต่ละฟองที่เรียกว่า เซนทรัลเจท (Central jet) ซึ่งมีความดันสูงถึง 1,800 บรรยากาศ ดังนั้นถ้าใช้ความถี่ 40 กิโลเฮิร์ตซ์จะมีแรงดันกระทำต่อสารในความถี่ถึง 40,000 ครั้ง/วินาที และถ้าวัตถุนั้นอยู่ในฟองอากาศแต่ละฟองพบว่ามีอุณหภูมิสูงถึง 2,000-5,000 เคลวินแต่อย่างไรก็ตามจำนวนฟองอากาศ และแรงระเบิดของฟองอากาศซึ่งนอกจากจะขึ้นอยู่กับความถี่และความแรงของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแล้ว ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของตัวกลาง กล่าวคือถ้าอุณหภูมิสูงกว่าจำนวนฟองอากาศจะเกิดมากแต่แรงดันของของเหลวจะน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับความดันและปริมาณแก๊สในตัวกลาง ซึ่งถ้ามีมากจะทำให้เกิดฟองอากาศได้น้อยลง

2.4.3 การเตรียมซีโอไลต์

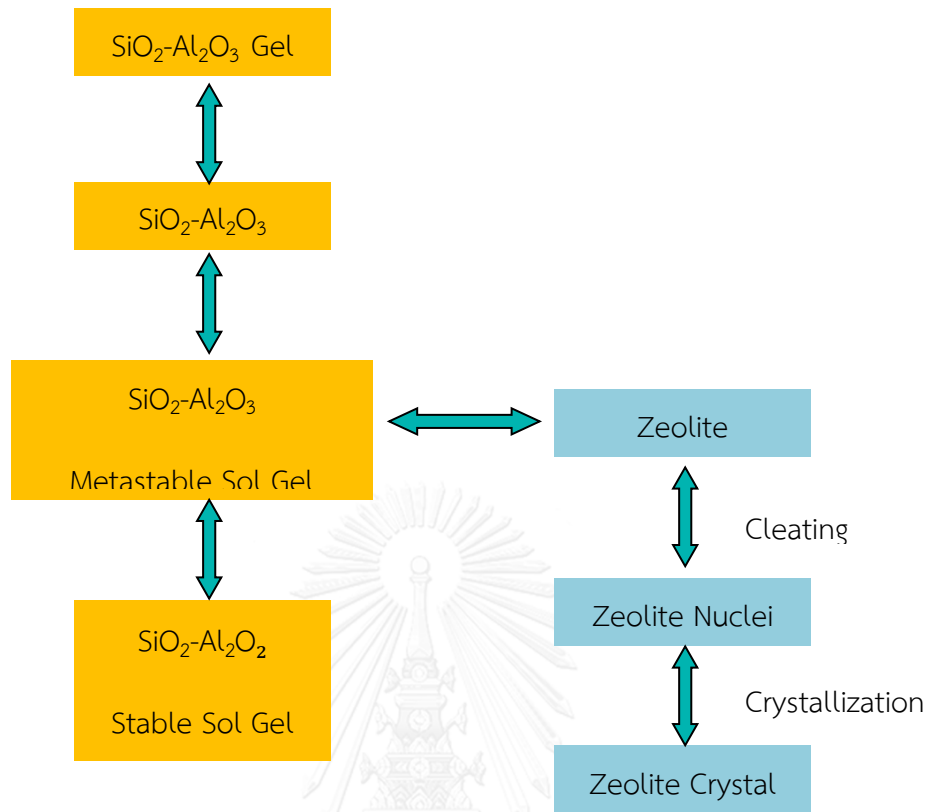
ปัจจุบันการสังเคราะห์ซีโอไลต์ มีหลายวิธีการ เช่น การใช้ Microwave ในการให้ความร้อน การใช้สารละลายที่มีฟลูออไรด์ การสังเคราะห์โดยไม่ใช้น้ำเป็นต้น การสังเคราะห์แบบดั้งเดิมใช้สารละลายเบสเป็นตัวกลาง บาร์เรอร์ (Barrer, 1950s) สังเคราะห์เลียนแบบซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติ นำไปสู่การสังเคราะห์ซีโอไลต์ใหม่ๆ ที่มีชนิดโครงสร้างและอัตราส่วนธาตุต่างๆตามที่เราต้องการ กระบวนการก่อผลึกจะเกิดในระบบปิด (Autogeneous Pressure) ผ่านการเป็นเจลของสารประกอบภายใต้สมดุลการเป็นสารละลายและเจล เรียกว่ากระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Process) [12, 13]



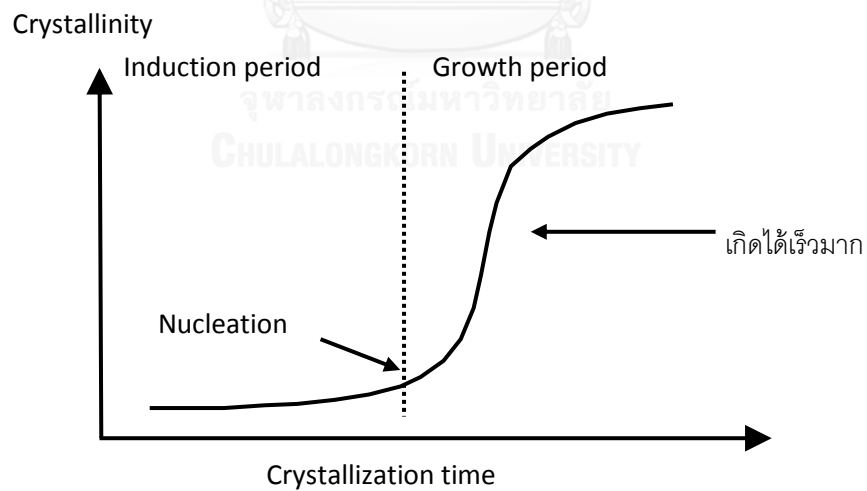
รูปที่ 2.3 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Process)

เมื่อนำสารละลายหรือเจลของซิลิกาผสมกับสารละลายอะลูมินาในสถานะเบสที่มีการปั่นกวน จะได้เจลผสม Aluminosilicate Gel ที่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนและ/หรือความดัน จะเกิดการเปลี่ยนแปลงผ่านกระบวนการ Hydrolysis และ condensation ในช่วงแรกบางส่วนจะเกิด hydrolysis อยู่ในรูปสารละลายโดยอยู่ในรูปของผสมของ monomer และ oligomer เป็นเจลที่ไม่เสถียร (Unstable Gel) โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างตลอดเวลา เป็นเจลสัณฐาน (Amorphous Gel) การจัดเรียงตัวใหม่จะให้ aluminosilicate gel ที่เป็นระเบียบมากขึ้นเรียกว่า เจลกึ่งเสถียร (Metastable Gel) ที่สภาวะนี้สำคัญอย่างยิ่งในการก่อผลึก โดยสามารถเกิดการควบแน่นไปเป็น unstable gel hydrolysis ไปเป็น primary building unit ซึ่งทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated Solution) Condensation เป็น secondary building units ที่เป็น precursor ในการเกิดผลึกซีโอไลต์

ในการสังเคราะห์ จำเป็นต้องควบคุมองค์ประกอบทางเคมีความเป็นเบส อุณหภูมิและความดัน หากอุณหภูมิสูงเกินไป สารละลายจะมีประจุสูง ละลายน้ำได้ดี aluminosilicate speices จะเสถียรในรูปสารละลาย และไม่เกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ หากควบคุมให้เกิด metastable gel มากเกินไป โอกาสเปลี่ยนไปเป็น SBUs มากขึ้น ทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ เรียกช่วงแรกว่า ช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) หลังจากนั้นจึงเกิด ช่วงก่อผลึก (Growth Period)



รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ [12]



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงการเกิดผลึกซีโอไลต์ [12]

ขั้นการริเริ่มเกิดผลึก (Nucleation)

1. เมื่ออะลูมิเนียมซิลิเกตเจลเข้าสู่สภาพ metastable gel แล้ว zeolite precursors ในรูป SBUs เริ่มจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างขนาดเล็ก Nucleation
2. Alumina species มีบทบาทสำคัญอย่างมาก สำหรับซีโอไลต์ Si/Al ต่ำ alumina species จะเหนี่ยวนำไอออนบวกในสารละลายให้เกิดการรวมตัว และจัดเรียงโครงสร้างให้มีขนาดใหญ่ขึ้น
3. Si/Al สูง การตกผลึกจะเหนี่ยวนำโดย Template ในสถานะที่อุณหภูมิและความดันสูง สารละลายอิ่มตัวเร็วยิ่งขึ้น ช่วงเวลา Induction จะลดลง เกิด nucleation ได้เร็ว
4. ที่อุณหภูมิต่ำ สารละลายมีความหนืดสูง การจัดเรียงตัวของ aluminosilicate species ช้า อัตราการเกิด nucleation จึงต่ำ
5. Nuclei ไม่เสถียร สามารถถูกไฮโดรไลซิสกลับไปเป็นโซลเจลได้ ในช่วงนี้การโตของผลึกจะช้า จนถึงระดับ ขนาดวิกฤต (Critical Size) จึงจะเสถียรอยู่ได้ [12]

ขั้นการเลี้ยงผลึก (Crystal Growth)

เมื่อ Nuclei มีขนาด critical size พลังงานการเกิดสูงมาก (Free Energy of Formation) และเกิดการเติบโตของผลึกอย่างรวดเร็ว โดยการลำเลียง aluminosilicate species ในเจลไปยังสารละลาย ในสถานะที่เหมาะสมจะไม่เกิด nucleation ในขั้นตอน crystal growth ได้ผลึกขนาดใหญ่ใกล้เคียงกัน โครงสร้างจะถูกกำหนดจากขั้น nucleation ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง และมีขนาดผลึกใหญ่ อาจมี องค์ประกอบทางเคมีของผลึกที่ผิวแตกต่างจากในเนื้อผลึกได้ เนื่องจากการตกผลึกจะถูกเหนี่ยวนำจากองค์ประกอบที่มี Al อยู่จึงอาจมีปริมาณ Al ในเนื้อผลึกมากกว่าที่บริเวณผิวนอก เมื่อผลึกขนาดใหญ่ขึ้น จะมีค่า Free Energy of Formation ค่อย ๆ ลดลง

Si/Al ต่ำ Free Energy สูง และลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อผลึกโตขึ้น Si/Al สูง หรือการสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิสูง และรูปผลึกที่มีพื้นที่ผิวสูง เช่น เซม จะมีความ free Energy สูงกว่ารูปผลึกเหลี่ยม ในช่วงท้ายของขั้น Crystal growth ผลึกจะหยุดโตเมื่อปริมาณ aluminosilicate species ถูกใช้ไปในการเกิดผลึกจนหมด แต่หาก free energy of formation ถูกใช้ไปจนหมดแล้วยังเหลือ aluminosilicate species อยู่ อาจนำไปสู่การ nucleation ใหม่ได้ ทำให้ขนาดผลึกไม่เท่ากัน ทำให้ซีโอไลต์ที่ได้ ไม่บริสุทธิ์ และอาจมี Amorphous aluminosilicate ปน การตกผลึกที่สมบูรณ์จะเกิดขึ้นเมื่อการ nucleation ให้นuclei มี critical size ใกล้เคียงกันและเกิดขั้น crystal growth ในเวลา

รวดเร็ว รวมทั้ง ใช้ aluminosilicate species จนหมดในช่วงท้ายการสังเคราะห์ หากอัตราการเติบโตของผลึก (Crystal Growth) ช้ากว่าอัตราการริเริ่ม (Nucleation Rate) มากจะทำให้เกิด nucleation ขึ้นภายหลังและมีการกระจายของขนาดผลึก การลดเวลาการตกผลึกทำได้โดย การบ่ม (Aging) เจลของผสมก่อนตกผลึก โดยปั่นกวานเจลเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำโดยไม่ให้ความร้อนเป็นเวลานาน อาจใช้ aging 6-24 ชม. สำหรับการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ Si/Al ต่ำ ที่อุณหภูมิ 80-120 °C สำหรับ Si/Al สูง อาจใช้เวลามากกว่า 1 สัปดาห์ การ aging จะทำให้ metastable gel เกิดได้ดี เมื่อให้ความร้อน การnucleationเกิดได้เร็ว จำนวนนิวคลีไอมากซึ่งเป็นการเร่งการโตได้อีกทาง [12]

ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ (Synthesis Variables)

1. อัตราส่วน Si ต่อ Al

ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ จะตกผลึกได้เร็วกว่า ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงเนื่องจาก alumina species ในเจลก่อให้เกิด interaction ระหว่าง negative charge กับ ไอออนบวก เช่น Zeolite A (Si/Al 1) ที่ 80-100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการตกผลึก 1-2 ชม. ในขณะที่ซีโอไลต์ชนิด Y ที่ 100-110 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการตกผลึก 12-48 ชั่วโมง สำหรับพวก Si/Al สูงจะเกิดการตกเรียงตัวของ silica species รอบ สารก่อผลึก (Template) ในกรณีนี้ alumina species จะขัดขวางการจัดเรียงตัวรอบ template ทำให้ตกผลึกช้า เช่น Silicalite (Si/Al *) ที่ 150-180 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการตกผลึก 2-3 วัน ในขณะที่ ZSM-5 (Si/Al 15) ใช้เวลา 5-7 วัน

2. ความเป็นเบส

เบสจะสลายพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding) ของหมู่ Silanol: Si-OH และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาHydrolysis เพื่อให้เกิด Si-O-Si และ Al-O-Al ความเป็นเบสควบคุมการเกิด metastable gel และการก่อผลึกหากสูงเกินไป จะทำให้ ซิลิกาละลายได้ดีเกินไปจนไม่ก่อผลึก ในกรณีที่ความเข้มข้นเบสเท่ากันหากใช้ Si/Al ต่างกันจะได้โครงสร้างแตกต่างกัน ในกรณีที่ ความเป็นเบสต่างกันจะไม่ทำให้ซีโอไลต์เปลี่ยนโครงสร้างแต่จะมีขนาดเล็กลง เมื่อความเป็นเบสสูงขึ้น เนื่องจาก สารละลายเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดและ metastable gel ได้เร็วทำให้มีอัตราnucleationสูงและเกิด nuclei มากทำให้ผลึกมีขนาดเล็กจำนวนมาก เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่พีเอชต่ำ ที่พีเอชต่ำจำนวน nuclei เกิดได้น้อย aluminosilicate species ที่เหลือจึงไปเลี้ยง nuclei ให้โตขึ้น ทำให้ผลึกมีขนาด

ใหญ่ ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ ZSM-5 ที่พีเอช 13 จะใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่า ได้ผลึกเล็กกว่าการสังเคราะห์ที่พีเอช 2 เป็นต้น หากใช้พีเอชสูงไป ผลึกจะมี Si/Al น้อยกว่า ที่ควรจะเป็น หากความเป็นเบสสูงเกินไป ผลึกจะไม่เสถียรและละลายกลับมาเป็น aluminosilicate species เช่น การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด A

3. สารเติมเฟลท

สารเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก Template คือสารไอออนบวก มี 2 ชนิดคือ สารเติมเฟลทอนินทรีย์ (Inorganic Template) , สารเติมเฟลทอินทรีย์ (Organic Template)

4. อุณหภูมิและเวลา

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – 5) หรือ MFI เป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ได้รับการคิดค้นโดย Landolt และ Argauer (1965) เป็นซีโอไลต์ที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินามากกว่า 15 มีโพรงขนาดกลาง โดยมีลักษณะโพรง 2 แบบคือ แบบตรงซึ่งอยู่ในแนวระนาบ (010) มีขนาดโพรง 0.51×0.55 นาโนเมตร และโพรงอีกแบบคือแบบซิกแซกอยู่ในแนวระนาบ (100) มีขนาดโพรง 0.54×0.56 นาโนเมตร โดยเส้นรอบวงของโพรงเกิดจากการต่อกันเป็นวงของซิลิกาและอะลูมินาแบบ 10 T-atoms ZSM-5 และมีมุมพันธะระหว่าง O-T-O อยู่ในช่วง 105° ถึง 113° โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 109° ZSM-5 สามารถใช้ประโยชน์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรแครก-กิง ไซลีนไอโซเมอไรเซชัน เบนซีนแอลคิลเลชัน การเปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สโซลีน (MTG) และการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินส์ [12, 13] ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นกรเตรียมซีโอไลต์บางชนิดได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 มอติไนต์ ซีโอไลต์เอและซีโอไลต์เอกซ์

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 มี 3 ขั้นตอนใหญ่ๆ ดังนี้คือ การเตรียมอสัณฐานเจลของสารประกอบอลูมิเนียมซิลิเกต การทำไฮโดรเทอร์มัลทรिटเมนต์ และขั้นตอนการแคลไซน์ เริ่มที่การเตรียมอสัณฐานเจลของสารประกอบอลูมิเนียมซิลิเกต มีสารตั้งต้นในกระบวนการได้แก่ อลูมิเนียมไนเตรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) น้ำปราศจากไอออน, Tetra--propyl ammonium hydroxide (TPAOH) กรดอะซิติก ซึ่งสารเหล่านี้จะถูกผสมกันเป็นอย่างดีภายใต้การควบคุมความเป็นกรด-ด่างของกระบวนการที่ช่วง pH ~9 โดยมีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 40 ขั้นตอนต่อมาเป็นการทำไฮโดรเทอร์มัลทรिटเมนต์ ของอสัณฐานเจลให้เปลี่ยนสภาพเป็นผลึกซีโอไลต์โดยการ

ดำเนินการภายใต้สภาวะไอน้ำอิ่มตัวยิ่งยวด ที่อุณหภูมิและความดันแรกเริ่ม ขั้นตอนสุดท้ายเป็นการทำการแคลไซน์ของผลึกซีโอไลต์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิสูง (540°C) เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ยังหลงเหลือหลังจากการล้างผลึกด้วยน้ำกลั่น ในขั้นตอนนี้ซีโอไลต์ที่ได้จะอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม (Na-ZSM-5) [14]

2) การเตรียมซีโอไลต์มอดิไนต์ ซึ่งมีสูตรเคมีคือ $[Na^+{}_8(H_2O)_{24}][Al_8Si_{40}O_{96}]$ และสัญลักษณ์คือ MOR การละลายของซิลิกาเป็นปัจจัยสำคัญในการตกผลึกและขนาดของอนุภาค สารตั้งต้นต้องมีสัดส่วนดังนี้ $6Na_2O : Al_2O_3 : 30SiO_2 : 780H_2O$ จากการเติมน้ำที่ปราศจากไอออน โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมอะลูมิเนตและซิลิกาเจล หลังจากนั้นคนเป็นเวลา 30 นาที แล้วย้ายไปใส่หม้อนึ่งอัดไอที่ทำจากเหล็กไร้สนิม ให้ความร้อนที่ 170 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงทั้งนี้อาจใส่มอดิไนต์ลงไปเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวก่อผลึก หลังจากนั้นจึงทำให้เย็น ปั่นเหวี่ยงและกรอง

3) การเตรียมซีโอไลต์เอกซ์ ซึ่งมีสูตรเคมีคือ $[(Ca^{2+}Mg^{2+}Na^+)_{29}(H_2O)_{240}][Al_{58}Si_{134}O_{348}]$ และสัญลักษณ์คือ FAU ในที่นี้จะกล่าวถึงซีโอไลต์ NaX เตรียมได้จากเจลที่เป็นอะลูมิโนซิลิเกตที่มีสัดส่วนของออกไซด์ดังนี้ $SiO_2/Al_2O_3=3.0$, $Na_2O/SiO_2=1.2$ เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ถ้าต้องการแลกเปลี่ยนไอออนให้เป็นไอออนชนิดอื่น เช่น K^+ หรือ Rb^+ หรือ Cs^+ ให้นำไปแช่ในสารละลายของเกลือคลอไรด์ของไอออนเหล่านั้น แล้วจึงล้างและอบอีกครั้ง [13]

2.5 การทรีตเมนต์ (Treatment)

2.5.1 การเผาหรือการแคลไซน์ (Calcination)

การแคลไซน์เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ (ประมาณ 400-600 องศาเซลเซียส) หลังจากการทำให้แห้ง กระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้คือการหลุดออกของน้ำภายในโครงสร้างที่จับอยู่ด้วยพันธะเคมี และการหลุดออกของไอออนลบต่างๆ ขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงกระจายของขนาดรูพรุน การสร้างเฟสของไว การปรับปรุงผิวหน้า การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อน

2.5.2 การรีดิวซ์ (Reduction)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมตัวกันหรือซินเทอริง หรืออาจจะไม่เกิดสภาวะที่

เหมาะสมในการรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ MO_n เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการ $MO_n + nH_2 \rightleftharpoons M + nH_2O$ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อพลังงานอิสระของกิบส์ที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) จะต้องมีค่าเป็นลบ ซึ่งค่า ΔG จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน เมื่อต้องการรีดิวต์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านต้องกำจัดการผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งคือน้ำออกไปจากระบบก่อนเพื่อให้อัตราส่วนระหว่างความดันย่อยของน้ำกับไฮโดรเจนมีค่าน้อยกว่า 1 โลหะออกไซด์หลายชนิด เช่น นิกเกิล โคบอลต์ และโลหะมีตระกูลมีค่า ΔG เป็นลบอยู่แล้ว ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงมีความเป็นไปได้สูงในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ สิ่งที่ต้องหาก็คืออุณหภูมิที่เหมาะสมที่เกิดปฏิกิริยาได้เร็ว

กลไกการเกิดรีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะ แล้วอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นกับความเร็วของการดูดซับไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดขึ้น [15]

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี

2.6.1 ซีโอไลต์ (Zeolite)

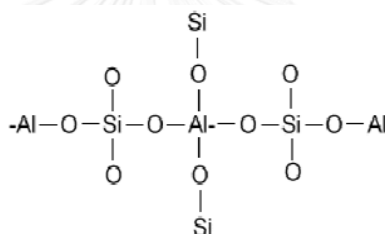
ซีโอไลต์ มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก คือ zeo ซึ่งแปลว่าเดือด และ lithos แปลว่าหิน เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยไอน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ที่ประกอบด้วยหน่วยที่เล็กที่สุดคือ SiO_4 และ AlO_4 ซึ่งใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน เมื่อมีการแทนที่ Si^{4+} ด้วย Al^{3+} จะทำให้เกิดประจุลบขึ้นตามจำนวนอะตอมที่ถูกแทนที่ ดังนั้นจึงต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ส่วนใหญ่จะเป็นไอออนบวกของโลหะ ซีโอไลต์ [1] มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบสามมิติ ประกอบด้วยอะตอมของ Si (หรือ Al) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4^{-4} หรือ AlO_4^{-3}) โดยมีการเชื่อมต่อของอะตอมออกซิเจนอะตอมแบบไม่สิ้นสุดคือเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer) โครงสร้างพื้นฐานเป็นแบบเตตระฮีดรัล (TO_4) โดย T แทน Si หรือ Al โดยอะตอม Si (หรือ Al) อยู่ตรงกลาง

ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุลทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง มีรูพรุนและช่องว่างที่เชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบ มีขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม ดังรูปที่ 1 ซึ่งตำแหน่งของอะลูมินาจะทำให้เกิดประจุลบซึ่งสามารถทำให้ประจุสมดุลด้วยประจุบวกของธาตุหมู่ 1 และหมู่ 2 หรือทำการแลกเปลี่ยนประจุเพื่อเกิดเป็นซีโอไลต์ชนิดที่มีโปรตอน ซีโอไลต์มีสูตรทางเคมีคือ $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ [12, 15]

n = คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) โดยมาก เท่ากับ 1 และ 2 ของโลหะอัลคาไลน์ หรือ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ตามลำดับ

x = คือ จำนวนโมลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y = คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

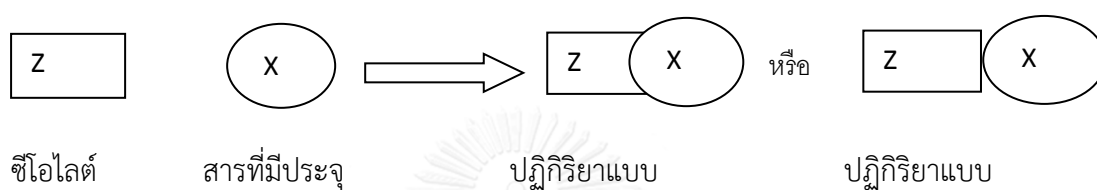


รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของซีโอไลต์ [12]

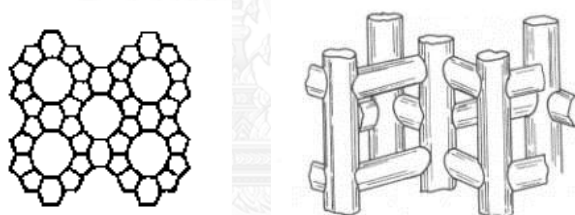
ซีโอไลต์เป็นสารที่มีความเป็นผลึกและมีรูพรุนทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก มีความจำเพาะต่อการคัดเลือกสารในการเกิดปฏิกิริยา สามารถแลกเปลี่ยนประจุเพื่อทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยา สามารถดูดซับแก๊สและไอน้ำ มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมี นอกจากนี้จะมีอะตอมของอะลูมิเนียมเจืออยู่ภายในโครงสร้างโดยจะแทนที่ตำแหน่งของอะตอมซิลิกอนบางตำแหน่งซึ่งอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งดังกล่าวจะทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติเป็นกรดและเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูง ความแตกต่างกันในองค์ประกอบโครงสร้างหลัก ขนาด และรูปร่างของรูพรุน จึงทำให้ซีโอไลต์ชนิดต่างๆมีสมบัติและการประยุกต์ใช้รวมถึงความจำเพาะต่อปฏิกิริยาเคมีแตกต่างกัน จากสมบัติที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีบทบาทสำคัญต่ออุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีในปัจจุบัน [12, 13, 15]

การทำงานของซีโอไลต์

จะทำงานในลักษณะปฏิกิริยาเคมี โดยการแลกเปลี่ยนไอออน หรือปฏิกิริยาแบบขั้วไฟฟ้าเมื่อใส่ซีโอไลต์ลงในน้ำ ซีโอไลต์จะแสดงตัวเป็นประจุลบหรือขั้วลบ Z^- แล้วไปจับกับสารพวกที่มีประจุบวกหรือขั้วบวก X^+ ที่ละลายอยู่ในน้ำ เช่น แอมโมเนียมและซัลเฟต หรือโลหะหนัก เป็นต้น ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.7 ลักษณะการทำงานของซีโอไลต์ [12]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ ZSM-5 (ก) และ ลักษณะโพรง ZSM-5 (ข) [12]

2.6.2 คอปเปอร์ออกไซด์/ซิงค์ออกไซด์ (CuO/ZnO)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO มีสมบัติเร่งปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และเสียรูปที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 300°C เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของแก๊สสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของ Cu ซึ่งสามารถควบคุมอัตราการเกิดเมทานอล [16]

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

	บริษัท
1.เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS)	Aldrich Chemistry
2.เตตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TPAOH)	Sigma-Aldrich
3.อะลูมิเนียมไนเตรต ($Al(NO_3)_3$)	Ajax Finechem

3.1.2 แก๊ส

	บริษัท
1. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 5 % balance Nitrogen) สำหรับการรีดิวซ์	Praxair
2. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.9%)	Praxair
3. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.9%)	Praxair
4. อากาศปราศจากความชื้น (air zero)	Praxair
5. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas , $CO_2/Ar/CO/H_2 = 5/3/32/60$)	Praxair
6. แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas , $CO/H_2/Ar = 32/65/3$)	Praxair

3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องวัดค่าพีเอช (pH mater)
2. เครื่องไฮโดรเทอร์มัล
3. Autoclave reactor
4. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer)
5. ตู้อบเครื่องแก้ว (Oven)
6. ตู้อบสารเคมี (Oven)
7. เตาเผาอุณหภูมิสูง
8. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
9. เครื่องกรองสุญญากาศ
10. เครื่องปฏิบัติการสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี
11. ปีกเกอร์ ขนาด 600 มิลลิลิตร

12. ปีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
13. ปีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร
14. ขวดน้ำกลั่น
15. ซ้อนตักสาร
16. แท่งแก้ว
17. อะลูมิเนียมฟอยล์
18. ถุงมือ
19. ตู้ดูดความชื้น
20. โกร่งบดสาร



3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย



1. เครื่องวัดค่าพีเอช



2. เครื่องไฮโดรเทอร์มัล



3. Autoclave reactor



4. เครื่องกวนสารให้ความร้อน



5. ตู้อบเครื่องแก้ว



6. ตู้อบสารเคมี



7. เต้าผาอุณหภูมิสูง



8. เครื่องชั่งสาร



9. เครื่อง GC



10. ตู้ดูดความชื้น

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพของกำลังขยาย และการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยกรายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6510LV กระแสไฟฟ้า 20 กิโลโวลต์และกำลังขยาย 2500 เท่า 5000 เท่า และ 8000 เท่า

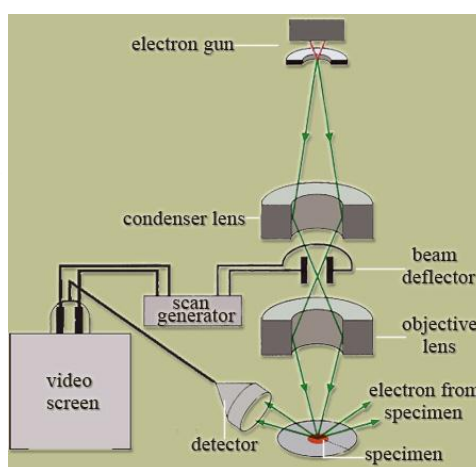


รูปที่ 3.1 เครื่องวิเคราะห์สัณฐานวิทยา SEM

SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งรูปที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของ

ตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

หลักการทำงาน



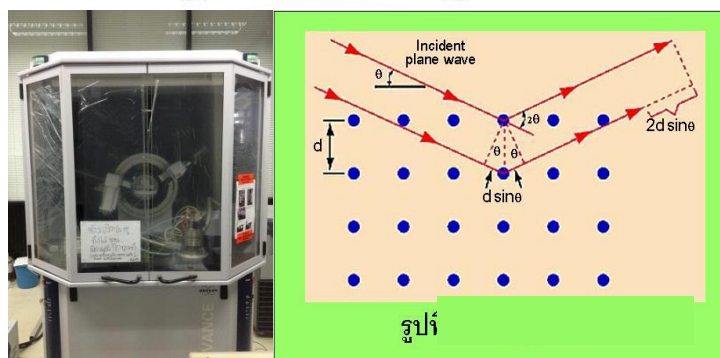
รูปที่ 3.2 หลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์ SEM [17]

จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการรูปที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย [17, 18]

3.3.2 วิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD)

XRD เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer ดังรูปที่ 3.3 โดยใช้ค่า $\text{CuK}\alpha$ ที่มุม 2θ ในช่วง 5 ถึง 80 ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง หลักการและวิธีการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึกในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ(เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกเสนอในรูปแบบสมการ [19]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{ซึ่งสมการดังกล่าว เรียกว่า " Bragg 's Law "}$$



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์เอกลักษณ์ XRD [19]

3.3.3 วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา

EDX เป็นเทคนิควิเคราะห์ธาตุ สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ธาตุโซเดียมจนถึงธาตุยูเรเนียมทั้งในเชิงภาพและเชิงปริมาณ หลักการของเทคนิคนี้ คือ ให้รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดเข้าไปชนสารตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์จะทำให้อิเล็กตรอนในวงในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป อิเล็กตรอนในวงถัดมาจะเข้ามาแทนที่และคายพลังงานส่วนเกินออกมาในลักษณะของเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งจะมีค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะของตัวของธาตุนั้นเป็นพื้นฐานการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และความเข้มข้นของเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพื้นฐานการวิเคราะห์เชิงปริมาณ [20] โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ SHIMADZU Model : EDX-720 ความเข้มรังสีเอกซ์ 100 มิลลิแอมแปร์และ 50 กิโลโวลต์ดังรูปที่ 3.4

3.3.4 วิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 -Physisorption)

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมี ส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือ แพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถ เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นเป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

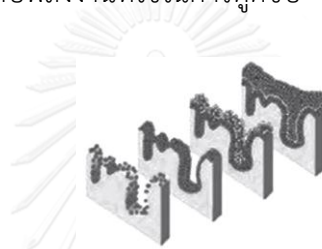
โดย W = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

W_m = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น โมเลกุลชั้นเดียว

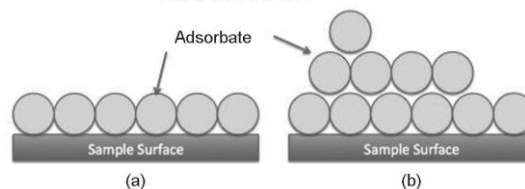
P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะ ทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

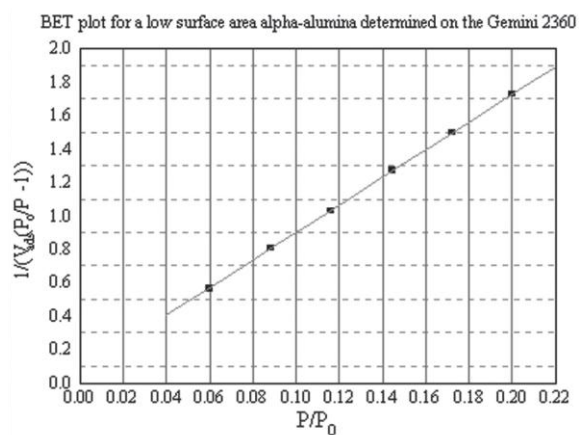
C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 3.5 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [21]

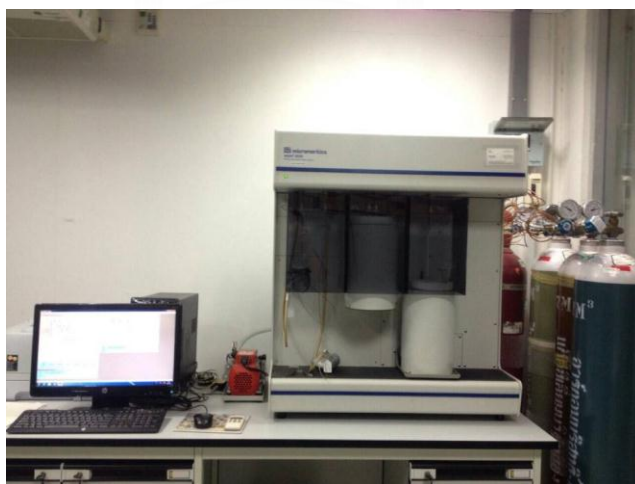


รูปที่ 3.6 แสดงการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ [21]



รูปที่ 3.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [21]

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ใช้เซลล์สำหรับใส่ ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุ ตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่ วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Micromeritics ดังรูป 3.10 ในการทดสอบ โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ก่อนการทดสอบจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งการคำนวณพื้นที่ผิวสัมผัส BET คำนวณได้จากสมการของ Langmuir โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่าง จะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุ วัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มี วัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของ แก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่อง จะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และ แก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่ง ความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_0 = 1$) แสดงว่า ไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดัน สัมพัทธ์ และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่อง ทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน [21]



รูปที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน

3.3.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคาย ซับ (temperature-programmed desorption; NH_3 -TPD)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการ คายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊สและตัว ดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้า ตัวเร่ง ปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรด สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมี สมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่ง อาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ แอมโมเนีย (NH_3 -TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามี ตำแหน่งที่ว่างไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูด ซับจะมีสมบัติเป็น กรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์ใน แก๊ส ฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรม อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD) พื้นที่ได้พีคที่แสดงการคายซับ จะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดง ถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [22]



รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์ตำแหน่งว่างไวกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อ ทดสอบการคายซับสามารถทำได้โดย ขั้นตอน แรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตาม 500 องศาเซลเซียส) เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว ในขั้นตอนนี้ใช้แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศ (หรือออกซิเจน) หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจน เป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตรต่อนาที) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้ เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นจะ ผ่านแก๊สแอมโมเนีย 10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สอาร์กอนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ทิ้งไว้ 1

ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อกำจัดแก๊สแอมโมเนียในส่วนที่มากเกินไปให้คงเหลือเฉพาะแก๊สแอมโมเนียที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการ (600 องศาเซลเซียส) เพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อนหรือตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวถูกดูดซับ โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ชื่อ Chemisorption Analyzer ยี่ห้อ Micromeritics และปริมาณสารตัวอย่างประมาณ 0.08 กรัม

3.5.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)

แก๊สโครมาโตกราฟี เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) และกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ปานกลาง (Semi-Volatile Organic Compounds) หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ใช้เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) สำหรับเครื่อง GC เฟสคงที่ คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่ คือ แก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่อง GC สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (Liquid) เป็นแก๊ส (Gas) และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสม (Separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม ทั้งนี้ในแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้น อาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่ สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วนๆ จะเคลื่อนที่อยู่ในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และแปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยวแต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีค (Peak) ของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ก็จะทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 โดยทำการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity

detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็นไฮโดรคาร์บอนด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด Flame ionized detector (FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด porapak Q, PQ/PQ

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ในอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ZSM-5 1TEOS:0.25TPAOH:0.025Al(NO₃)₃·9H₂O:80H₂O(Si/Al 40)

3.4.1 หยดน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตรลงในสารละลาย Tetraethyl orthosilicate(TEOS) ปริมาตร 4.65 มิลลิลิตร พร้อมทั้งมีการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

3.4.2 หยดสารละลาย Tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH) ปริมาตร 5.20 มิลลิลิตรลงในสารละลายข้อ 3.4.1 พร้อมทั้งมีการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

3.4.3 หยดสารละลาย Al(NO₃)₃ ลงในสารละลายข้อ 3.4.2 พร้อมทั้งมีการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 60 นาที

3.4.4 เพิ่มอุณหภูมิในการปั่นกวนสารละลายข้อ 3.4.3 ที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4.5 ปรับพีเอชของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 9 ด้วยสารละลายกรดอะซิติก

3.4.6 จะได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเจลขุ่น

3.4.7 เทสารละลายสู่ Autoclave Reactor โดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์เรียบร้อยแล้วในปริมาณ 0.5 กรัม เพื่อเข้าสู่การสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล

3.4.8 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือ

3.4.9 กรองเอาส่วนที่เป็นของแข็ง เพื่ออบไล่ความชื้นในตู้อบสารเคมีที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

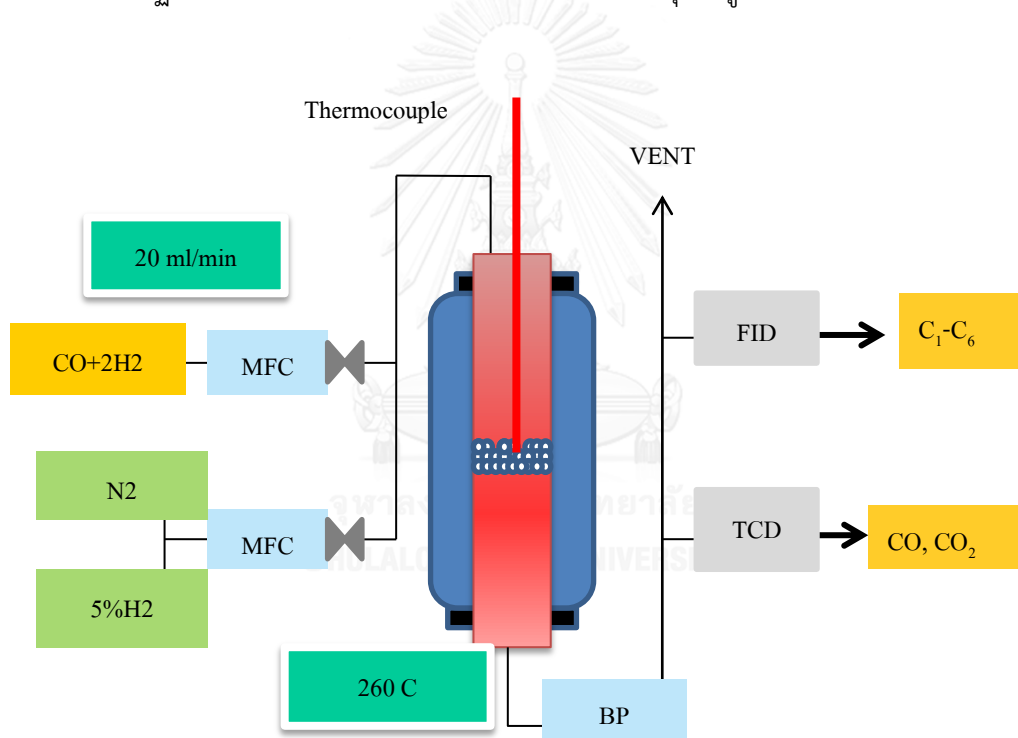
3.4.10 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้แคลไซน์ในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed bed) ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สสารตั้งต้น ซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของแก๊ส CO/CO₂/H₂/Ar ต่อเข้ากับเครื่องวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโครมาโทกราฟีดังแสดง ในรูปที่ 3.10 [23]

3.5.1 ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ปริมาณ 0.25 กรัม บรรจุในรีแอกเตอร์

- 3.5.2 เปิดแก๊สไนโตรเจนพร้อมกับเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 180 องศาเซลเซียสทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิให้เป็น 250 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 3 องศาเซลเซียสต่อนาทีเพื่อไล่ความชื้นออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.5.3 เปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเพื่อรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO ให้เป็น Cu^0 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (อุณหภูมิการรีดิวส์ได้จากเทคนิค TPR)
- 3.5.4 เพิ่มอุณหภูมิเป็น 260 องศาเซลเซียสและปรับความดันเป็น 30 บาร์
- 3.5.5 ตรวจสอบวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทุกๆ 3 นาทีด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี
- 3.5.6 ให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 270 นาที แล้วจึงลดอุณหภูมิและความดันลงที่ภาวะห้องปกติ



รูปที่ 3.10 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี

ตารางที่ 3.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	ความหมาย
USP	เทคนิคอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส
Co	กระบวนการตกตะกอนร่วม

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

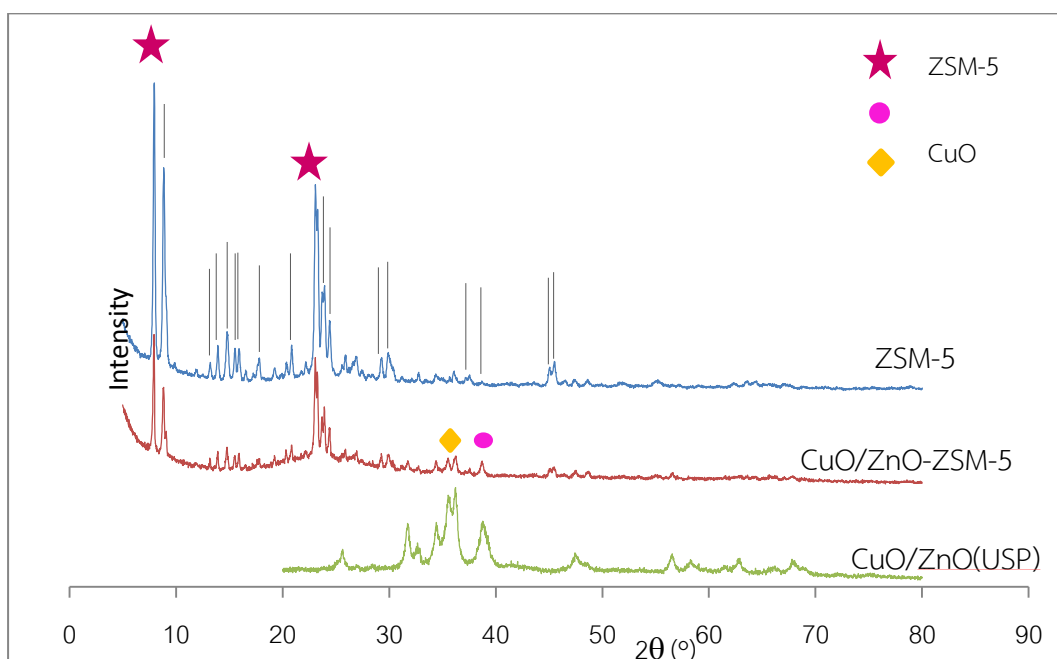
งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส การตกตะกอนร่วมและการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่สังเคราะห์ได้ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์

การทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO สังเคราะห์จากเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และมีความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น 0.1 โมลาร์ ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกประมาณ 1.7 เมกกะเฮิร์ตซ์ ส่วนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียส และ 180 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 9

4.1 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray diffraction (XRD)

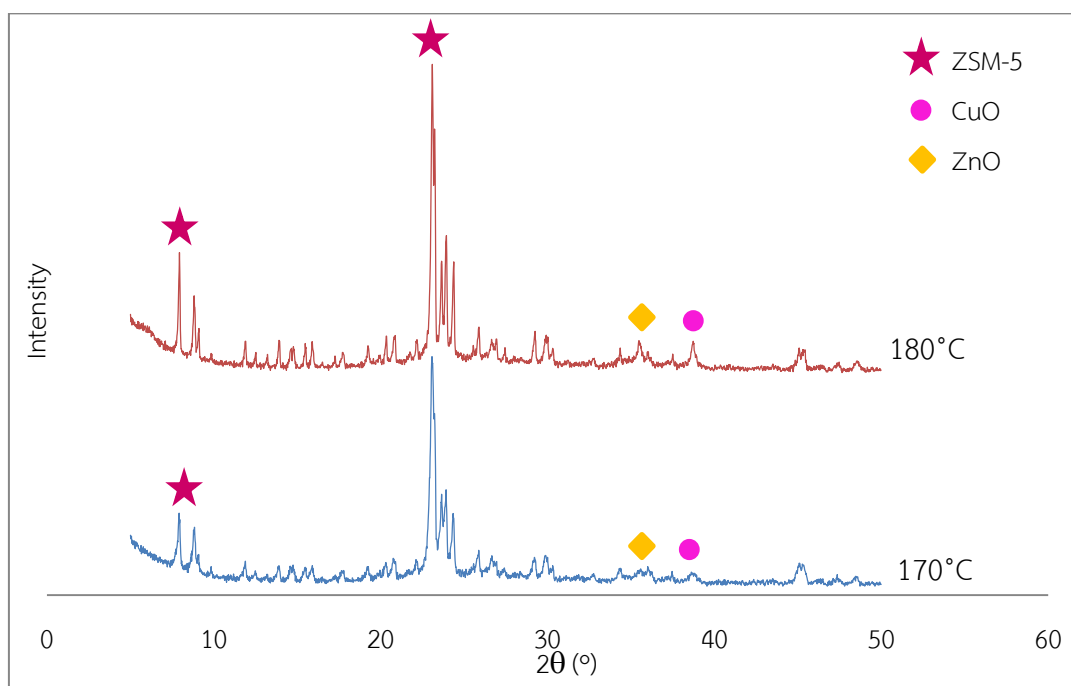
4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ด้วยการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลเมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO จากเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก

X-Ray diffraction method เป็นวิธีการทั่วไปที่ใช้ระบุ Crystal identification การยืนยันชนิดของสารโดยใช้ Diffraction pattern ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ในรูปของ 2θ และ Intensity โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จำเป็นต้องทำการยืนยันชนิดของสาร เพื่อความถูกต้องตามวัตถุประสงค์ โดย รูปที่ 4.1 แสดง XRD pattern ของ CuO/ZnO สังเคราะห์จากเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล



รูปที่ 4.1 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5, CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัล (6 ชั่วโมง 180 องศาเซลเซียส) และ CuO/ZnO (USP)

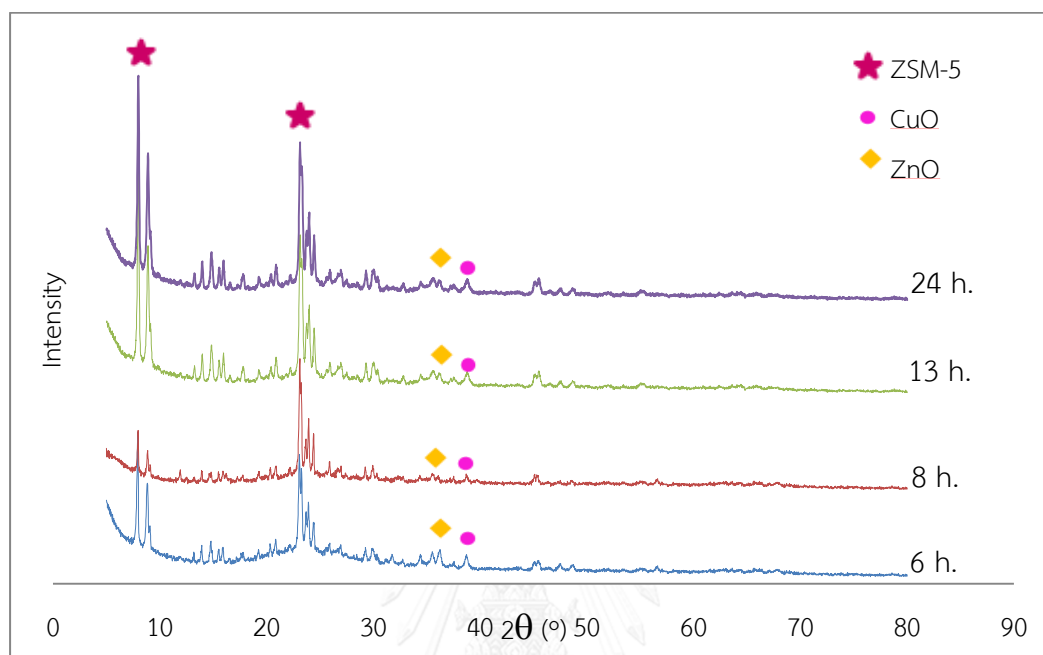
รูปที่ 4.1 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5, CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและ CuO/ZnO(USP) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง (2θ) 7.8° 7.9° 12.1° 13.9° 14.6° 15.4° 17.5° 20.8° 22.9° 23.0° 23.4° 24.0° 25.5° 29.1° 29.2° 44.9° และ 45.0° ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ก็ปรากฏพีคของ ZSM-5 ที่ตำแหน่งเดียวกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏพีคที่แสดงผลึกของ CuO ที่ตำแหน่ง (2θ) 35.4° 38.6° 47.2° 57.2° 61.7° และ 65.1° และปรากฏพีคที่แสดงผลึกของ ZnO ที่ตำแหน่ง (2θ) 31.6° 34.2° 35.5° 46.7° 55.9° 61.7° และ 66.7° [24, 25]



รูปที่ 4.2 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง

รูปที่ 4.2 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ผ่านการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมี XRD pattern เหมือนกัน อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิของการสังเคราะห์สูงขึ้นทำให้ XRD pattern มีค่า Intensity สูงขึ้น ซึ่งบ่งบอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีความเป็นผลึกมากขึ้น [14] เพราะการตกผลึกถูกเหนี่ยวนำโดยสารเติมเพลทในภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง ทำให้สารละลายอิมตัวเร็วยิ่งขึ้น ช่วงเวลาเหนี่ยวนำ (Induction) จะลดลงแล้วเกิด nucleation ได้เร็ว นอกจากนี้ในการสังเคราะห์จำเป็นจะต้องควบคุมองค์ประกอบทางเคมี ความเป็นเบส อุณหภูมิและความดัน หากอุณหภูมิสูงเกินไป จะส่งผลให้สารละลายมีประจุสูง ละลายน้ำได้ดี Aluminosilicate speices จะเสถียรในรูปของสารละลายและไม่เกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ ซึ่งหากควบคุมให้เกิด metastable gel ได้มากก็จะมีโอกาสเปลี่ยนเป็น sustainable units มากขึ้น ทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ เรียกช่วงแรกนี้ว่า ช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) ส่วน nuclei ที่ไม่เสถียรจะสามารถถูกไฮโดรไลซิสกลับไปโซลเจลได้ ในช่วงนี้การโตของผลึกจะช้า จนถึงระดับขนาดวิกฤต (Critical Size) จึงจะเสถียรอยู่ได้ หลังจากนั้นจึงเกิดช่วงก่อผลึก (Growth Period) ส่วนที่อุณหภูมิต่ำสารละลายมี

ความหนืดสูง การจัดเรียงตัวของ aluminosilicate species จะเกิดขึ้นซ้ำจึงส่งผลให้มีอัตราการเกิด nucleation ต่ำ [26]

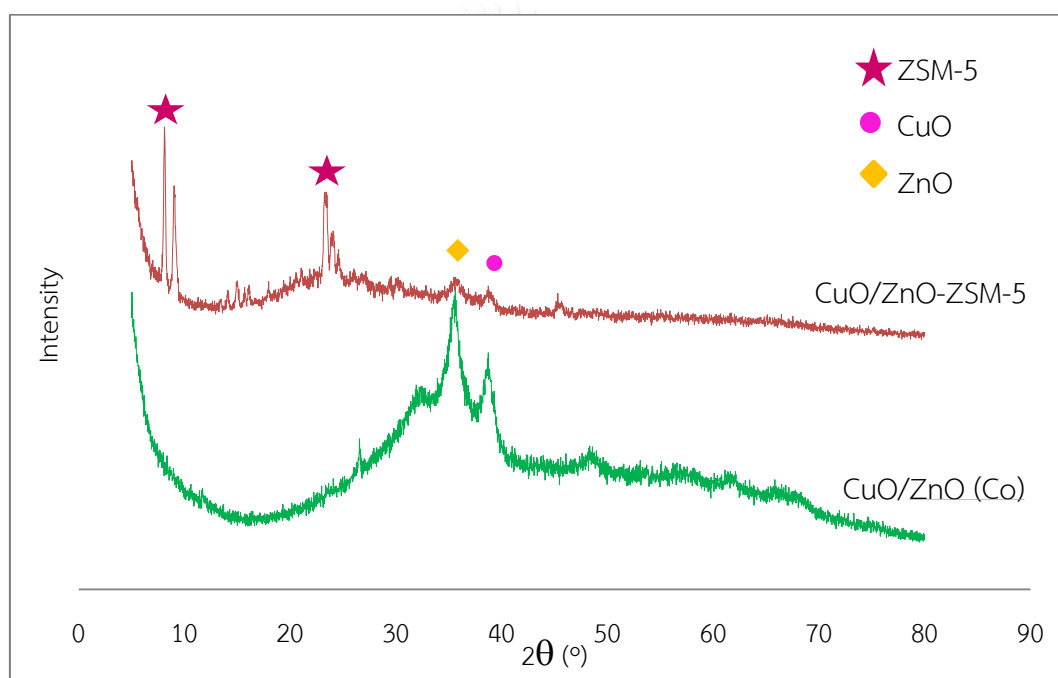


รูปที่ 4.3 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ

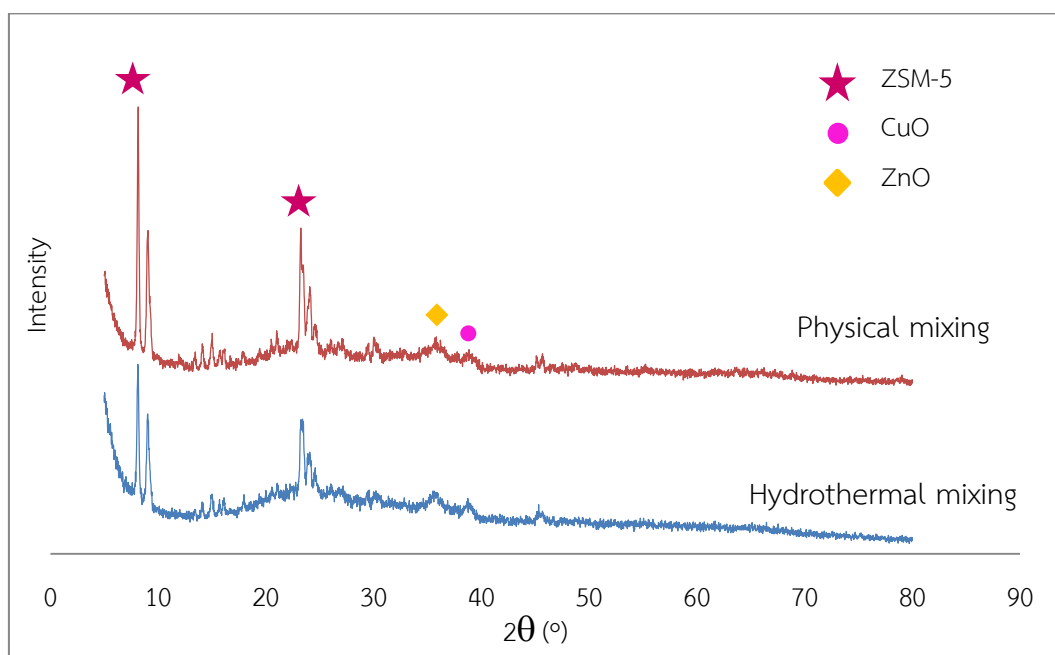
รูปที่ 4.3 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการบวกรวมการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆพบว่า XRD pattern มีลักษณะเหมือนกัน โดยค่า Intensity ขึ้นกับเวลาในสังเคราะห์ คือเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดผลึกให้นานขึ้นทำให้มีค่า Intensity สูงขึ้น เป็นการบ่งบอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ crystal nucleation และ growth rate [26] นอกจากนี้พีคที่แสดงผลึกของ CuO และ ZnO ในแต่ละช่วงเวลามีค่า Intensity ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปเพราะปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ที่ผสมลงไปในตอนต้นนั้นมีค่าเท่ากัน

4.1.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ ZSM-5 ด้วยการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล เมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO จากกระบวนการตกตะกอนร่วมในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

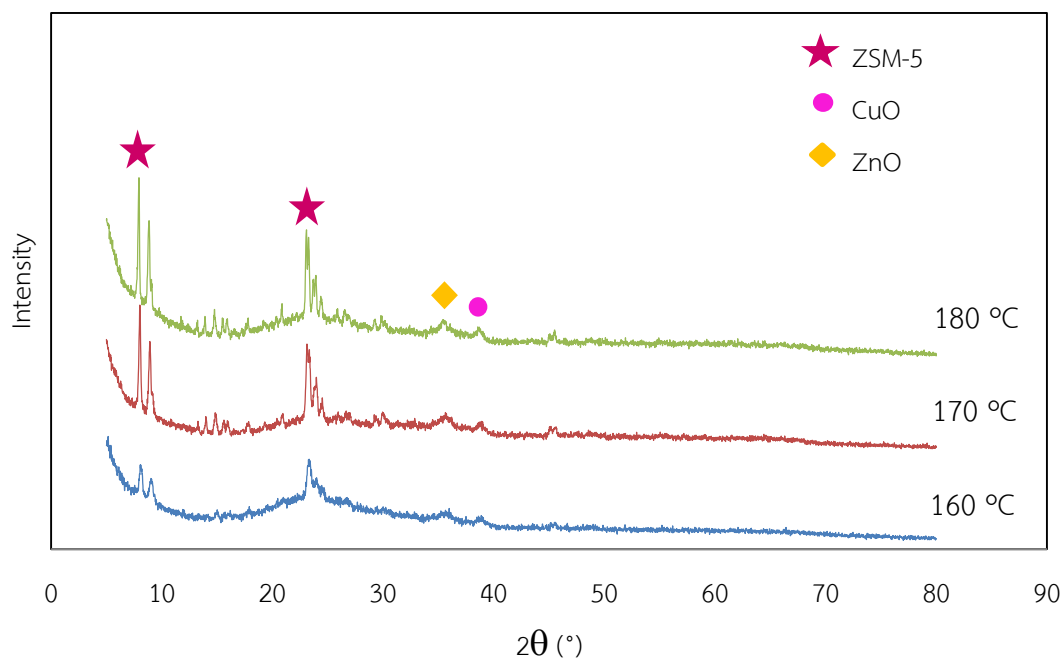
XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) -ZSM-5 แสดงดังในรูปที่ 4.4 พบว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ได้จากการบวนการไฮโดรเทอร์มัลปรากฏที่ตำแหน่ง (2θ) 7.8° 7.9° 12.1° 13.9° 14.6° 15.4° 17.5° 20.8° 23.0° 22.9° 23.4° 25.5° 29.1° 29.2° 44.9° และ 45.0° สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมปรากฏพีคแสดงผลึกของ CuO ที่ตำแหน่ง (2θ) 38.0° และปรากฏพีคแสดงผลึกของ ZnO ที่ตำแหน่ง (2θ) 34.0° [27]



รูปที่ 4.4 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO (Co) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

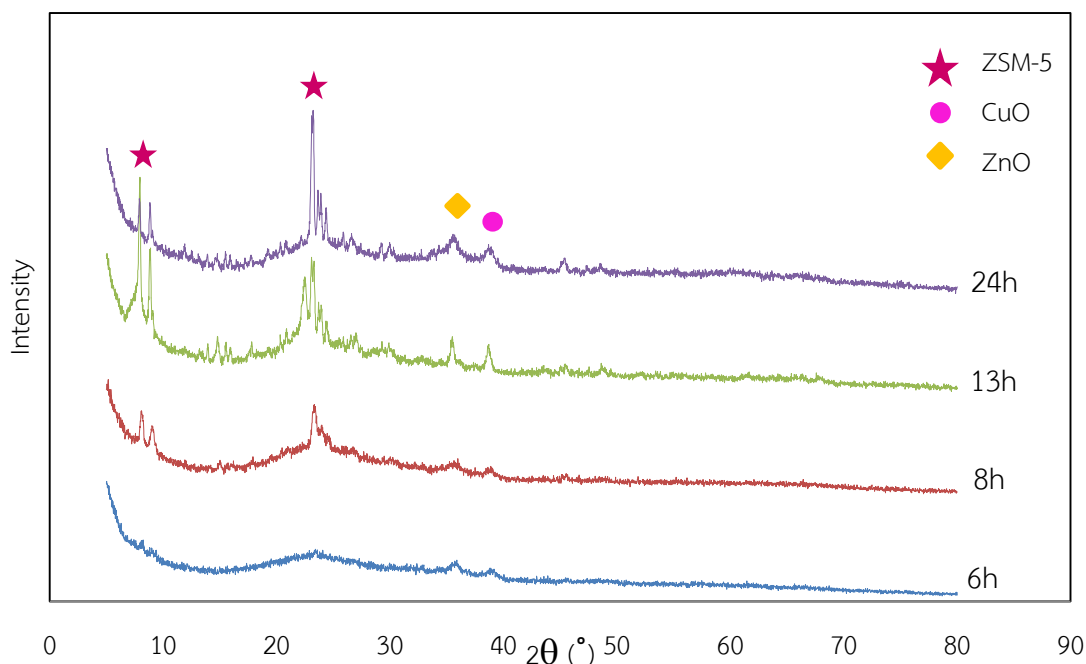


รูปที่ 4.5 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ เปรียบเทียบกับการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง รูปที่ 4.5 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ผ่านการผสมแบบกายภาพ เปรียบเทียบกับการไฮโดรเทอร์มัลพบว่า การผสมผ่านการไฮโดรเทอร์มัลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีความเป็นผลึกต่ำกว่าการผสมแบบกายภาพ สังเกตได้จากค่า Intensity ในรูปที่ 4.5 ทั้งนี้เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ลงไปรบกวนและขัดขวางการจัดเรียงตัวของซิลิกาและอะลูมินาที่กำลังจะเกิด nucleation เป็นผลึก ZSM-5 ทำให้ปริมาณผลึก ZSM-5 ที่ได้มีสัดส่วนต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการผสมแบบกายภาพที่ไม่มีการรบกวนระบบการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในการไฮโดรเทอร์มัล [26, 28]



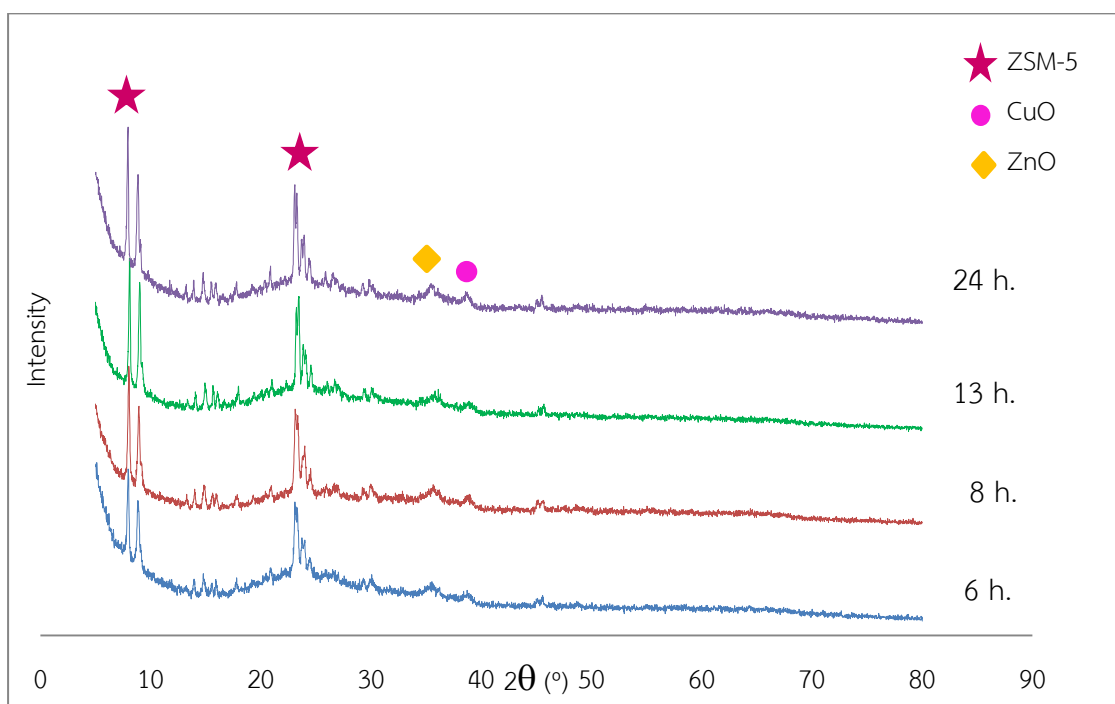
รูปที่ 4.6 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง

รูปที่ 4.6 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง พบว่าที่ 160 องศาเซลเซียสมีค่า Intensity ต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ให้สูงขึ้นจาก 160 - 180 องศาเซลเซียส ค่า Intensity จาก XRD pattern จะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ aluminosilicate species มีการจัดเรียงตัวได้เร็ว สารละลายจะอิ่มตัวยิ่งยวดและถูกเหนี่ยวนำให้เกิด Nucleation ได้เร็วกว่าจึงมีค่าความเป็นผลึกและปริมาณผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 สูง [26]



รูปที่ 4.7 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ

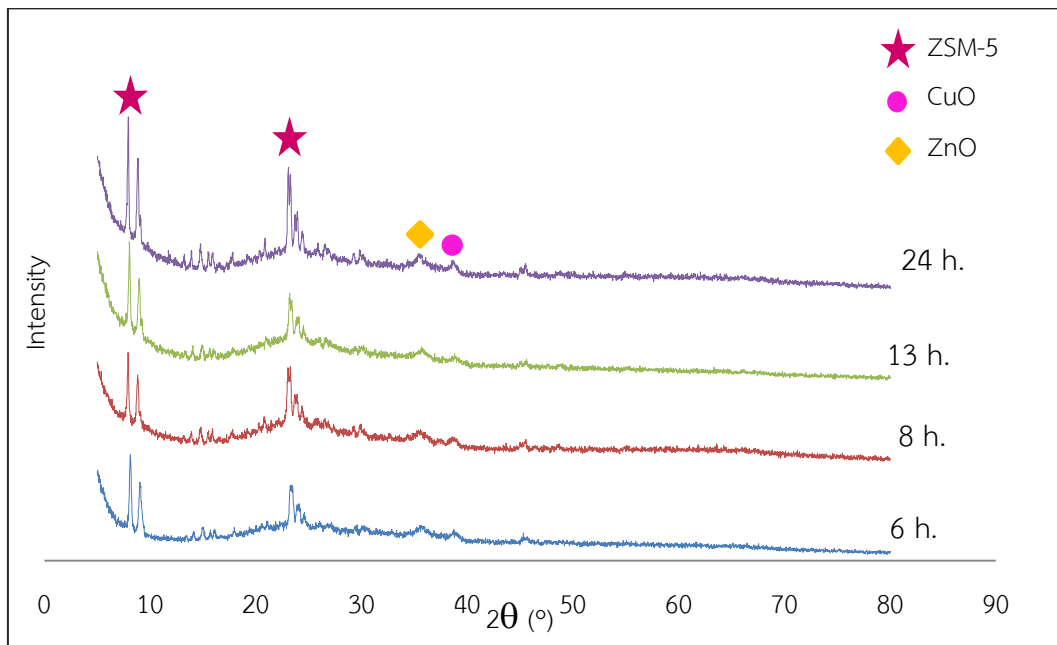
ในรูปที่ 4.7 แสดง XRD pattern ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง ปรากฏพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และของแข็งอสัณฐานซิลิกา แสดงให้เห็นว่าซิลิกาและอะลูมินาไม่มีการฟอร์มตัวเป็นผลึก ZSM-5 เพราะระยะเวลาในการเกิดผลึกสั้นเกินไป เนื่องจากการจัดเรียงตัวของ aluminosilicate species เกิดขึ้นช้า ส่งผลให้อัตราการเกิด nucleation ต่ำ ดังนั้นที่เวลา 6 ชั่วโมงจึงไม่เพียงพอให้เกิด nucleation ได้ทัน [11] ในขณะที่เวลา 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมงให้ค่า Intensity จาก XRD pattern เพิ่มขึ้นตามเวลา แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นผลึกสูงขึ้น เนื่องจากระยะเวลาที่นานขึ้นจะส่งผลให้มี growth rate และ crystal nucleation สูงตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จึงมีความเป็นผลึกมากขึ้น [26, 29]



รูปที่ 4.8 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170° องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ

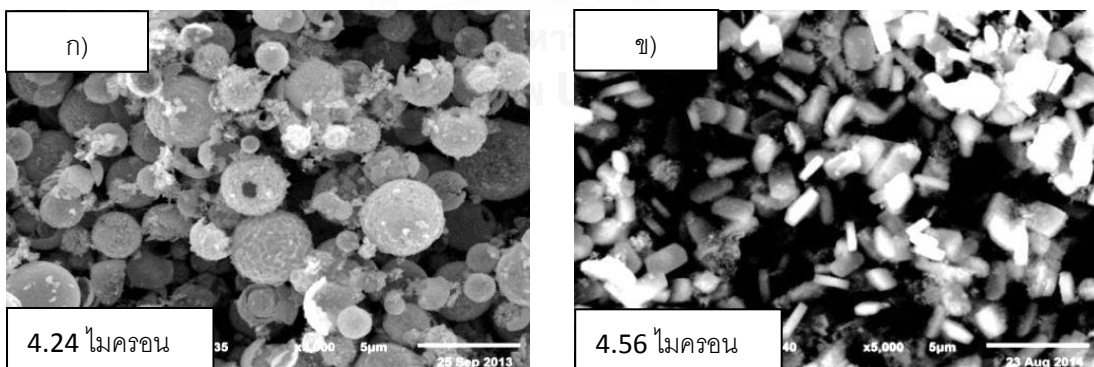
ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆแสดงดัง XRD pattern ในรูปที่ 4.8 พบว่า XRD pattern มีลักษณะเหมือนกับในรูปที่ 4.7 คือให้ค่า Intensity มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งให้เห็นว่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลของการเพิ่มขึ้นของ growth rate และ crystal nucleation

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆแสดงดัง XRD pattern ในรูปที่ 4.9 พบว่าค่า Intensity มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกเหมือนกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและ 170 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อการสังเคราะห์มีระยะเวลานาน



รูปที่ 4.9 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ

4.2 การศึกษาสัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

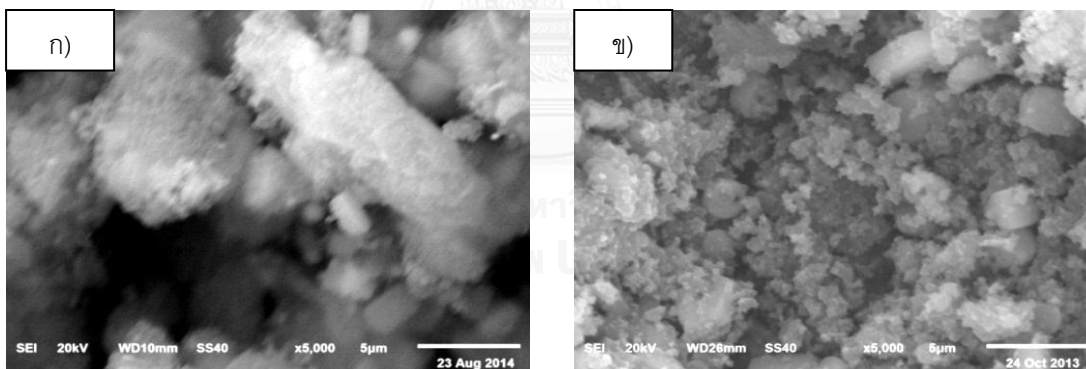


รูปที่ 4.10 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) CuO/ZnO(USP) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ (ข) ZSM-5 จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง

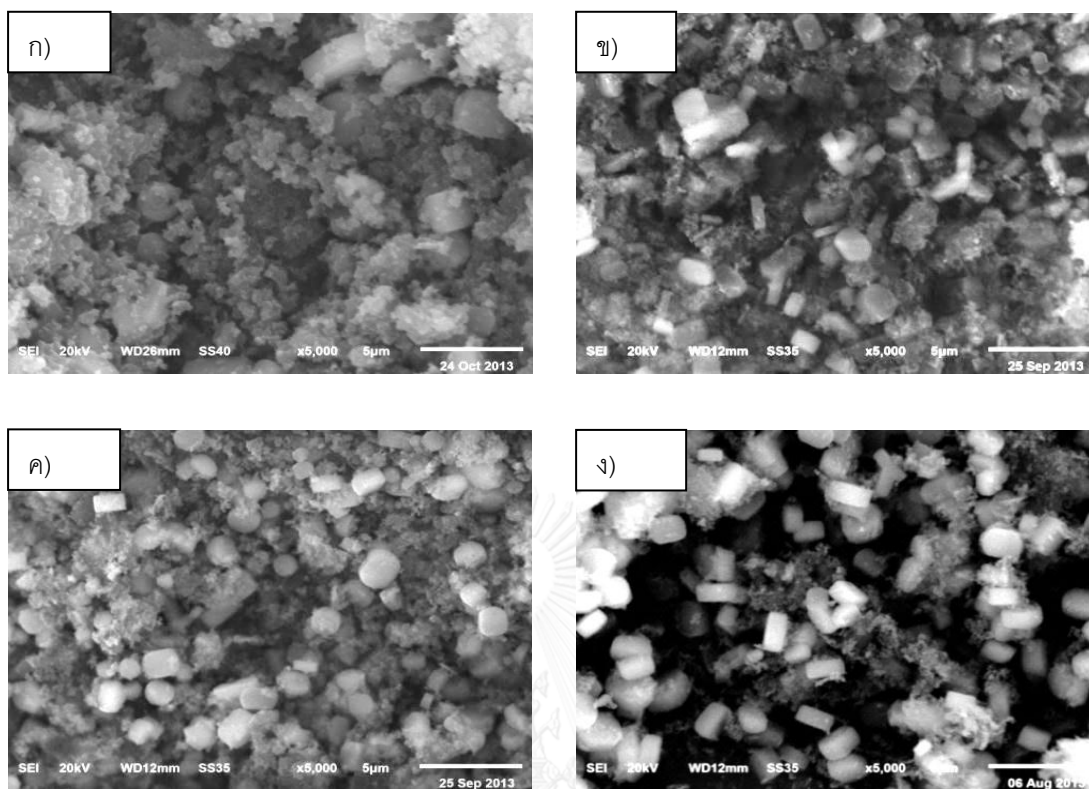
รูปที่ 4.10 ก) แสดงลักษณะอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) มีลักษณะเป็นอนุภาคกลมกลวงและมีขนาดอนุภาคประมาณ 4.24 ไมครอน สำหรับรูปที่ 4.10 ข) แสดงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งมีลักษณะเป็น hexagonal crystal มีขนาดประมาณ 4.56 ไมครอน [30]

4.2.1 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5

รูปที่ 4.11 แสดงผลการวิเคราะห์สัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการอบการไฮโดรเทอร์มัลที่ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส พบว่าจากรูปที่ 4.11 ก) ปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีขนาดประมาณ 1.05 ไมครอน และรูปที่ 4.14 ข) ปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีขนาดประมาณ 1.02 ไมครอน นอกจากนี้สังเกตเห็นปริมาณผลึก ZSM-5 รูป hexagonal crystal ที่ 180 องศาเซลเซียส มากกว่าที่ 170 องศาเซลเซียส ในลักษณะอยู่ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ที่มีอนุภาคลักษณะกลมกลวง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงสารละลายจะอิมตัวเร็วและเกิด nucleation ได้เร็วกว่าจึงเกิดเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในปริมาณมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ [26]



รูปที่ 4.11 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัล ก) 170 องศาเซลเซียส และ ข) 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง



รูปที่ 4.12 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเวลา ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมง และ ง) 24 ชั่วโมง

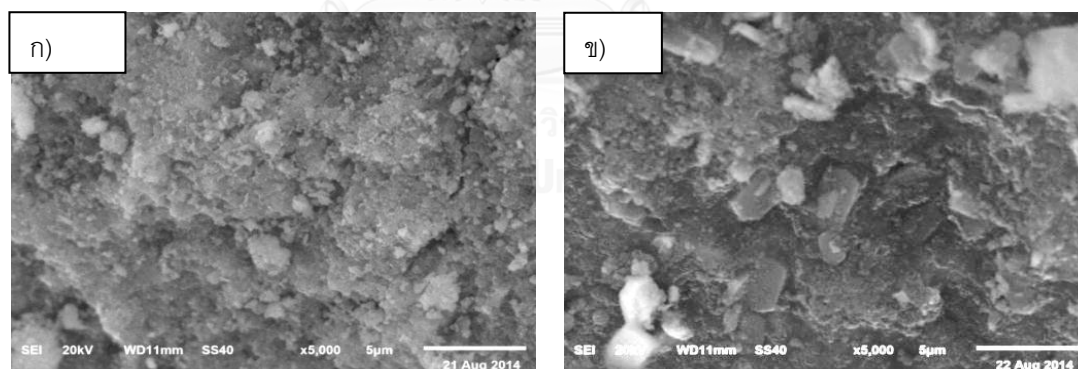
รูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ที่เวลา 6 ชั่วโมง ปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ที่มีลักษณะกลมกลวงกระจายตัวผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีลักษณะเป็น hexagonal crystal ในขณะเดียวกันไม่ปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดผลึกจากเป็น 8 ชั่วโมงเป็น 24 ชั่วโมงดังในรูปที่ 4.12 ข) ถึง 4.12 ง) เนื่องจากภาวะเบสในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO เกิดการเปลี่ยนรูปจากทรงกลมกลวงไป นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีปริมาณผลึกมากขึ้นและมีลักษณะเป็น hexagonal crystal ที่ชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ crystal nucleation และ growth rate ดังนั้นขนาดผลึกจึงมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นตามเวลาในการเกิดผลึกคือ 6 ชั่วโมงมีขนาด

ประมาณ 1.02 ไมครอน 8 ชั่วโมงมีขนาดประมาณ 1.28 ไมครอน 13 ชั่วโมงมีขนาดประมาณ 1.34 ไมครอนและ 24 ชั่วโมงมีขนาดประมาณ 1.67 ไมครอนดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore

เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก ZSM-5 (ชั่วโมง)	ขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZSM-5 (ไมครอน)
6	1.02
8	1.28
13	1.34
24	1.67

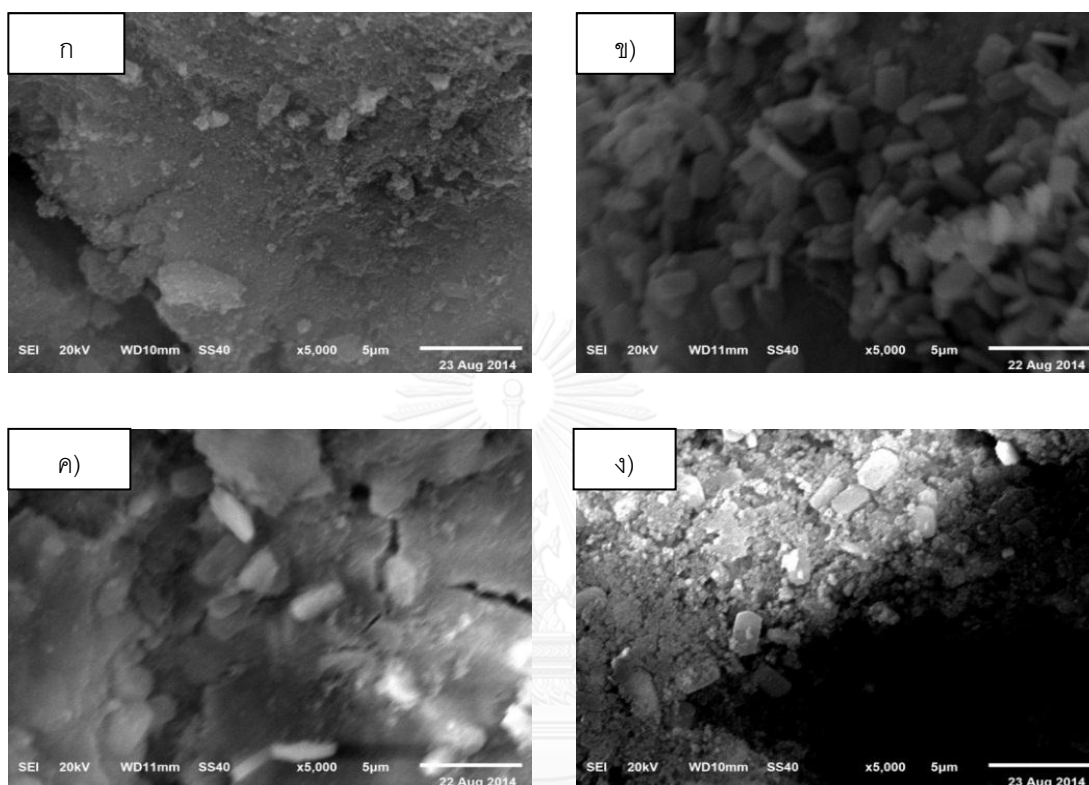
4.2.2 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5



รูปที่ 4.13 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) CuO/ZnO(Co) (ข) CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

การวิเคราะห์สัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) มีความขรุขระ (รูปที่ 4.13 ก) สำหรับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-

ZSM-5 (รูปที่ 4.13 ข) ปรากฏว่ามีลักษณะคล้ายเดิมและมีผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 รูป hexagonal crystal ปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)



รูปที่ 4.14 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมงและ ง) 24 ชั่วโมง

รูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์สัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงปรากฏลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO คล้ายกับในรูปที่ 4.13 ก) ซึ่งไม่ปรากฏผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เพราะการจัดเรียงตัวของ aluminosilicate species เกิดขึ้นช้าและมีอัตราการเกิด nucleation ต่ำ ดังนั้นที่เวลา 6 ชั่วโมงจึงไม่เพียงพอให้เกิด nucleation ได้ทัน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดผลึกให้นานขึ้นจาก 8 ชั่วโมงถึง 24 ชั่วโมงจึงปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีลักษณะเป็น

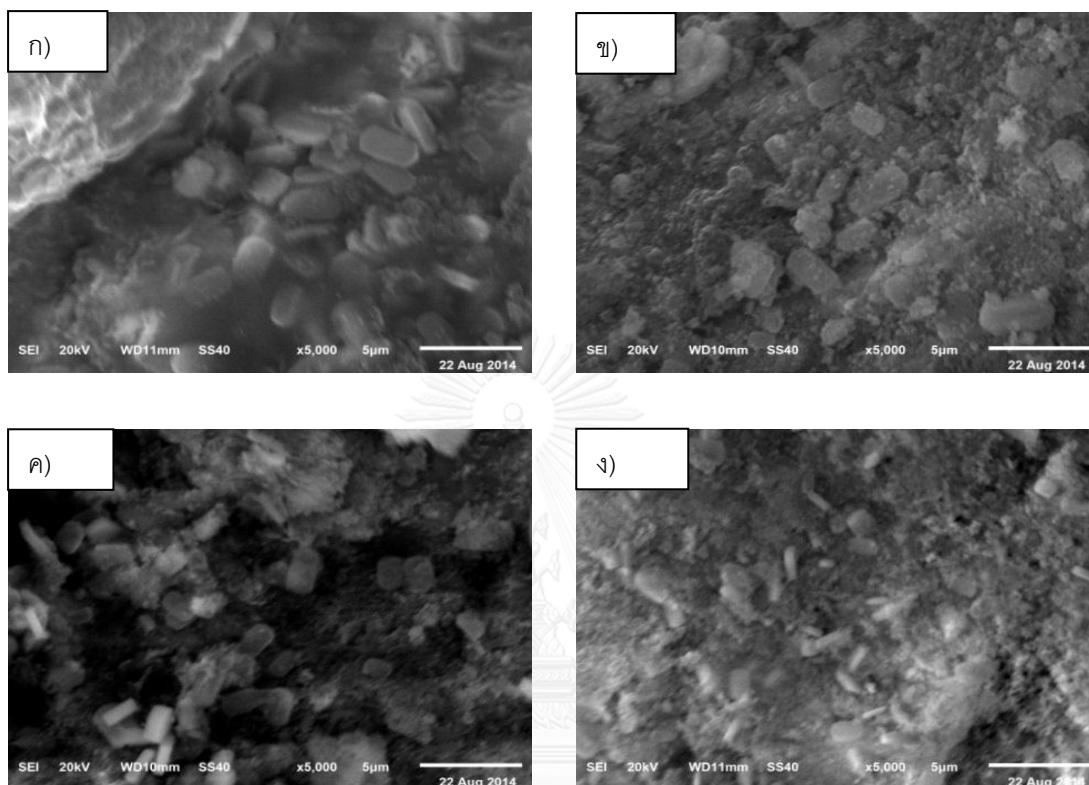
hexagonal crystal เกิดขึ้นปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ค) ถึง 4.13 ง) และมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นตามเวลาดังแสดงในตารางที่ 4.2 คือเวลา 8 ชั่วโมงมีขนาดประมาณ 1.67 ไมครอน 13 ชั่วโมงมีขนาดประมาณ 1.87 ไมครอนและ 24 ชั่วโมงมีขนาดประมาณ 2.90 ไมครอน ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ crystal nucleation และ growth rate [31, 32] นอกจากนี้ผลึก ZSM-5 มีลักษณะไม่ชัดเจนเหมือนกับการผสม CuO/ZnO(USP) เพราะมีปริมาณ CuO/ZnO(USP) น้อยกว่าจึงรบกวนระบบการเกิดนิวเคลียสของผลึก ZSM-5 น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ CuO/ZnO(Co)

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore

เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก ZSM-5 (ชั่วโมง)	ขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZSM-5 (ไมครอน)
8	1.67
13	1.87
24	2.90

รูปที่ 4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีลักษณะเป็น hexagonal crystal เกิดขึ้นปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ดังในรูปที่ 4.15 ก) ในขณะที่เวลา 8 ชั่วโมงถึง 24 ชั่วโมงก็มีลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ZSM-5 เหมือนกันดังในรูปที่ 4.15 ข) ถึง 4.15 ง) คือปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีลักษณะเป็น hexagonal crystal เกิดขึ้นปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และเพิ่มเวลาในการเกิดผลึกจาก 6 ชั่วโมงถึง 24 ชั่วโมงส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นจาก 1.71 ไมครอนถึง 2.39 ไมครอน แสดงดังตารางที่ 4.3 ซึ่งเวลาในการเกิดผลึกที่นานขึ้นส่งผลให้ผลึกมี

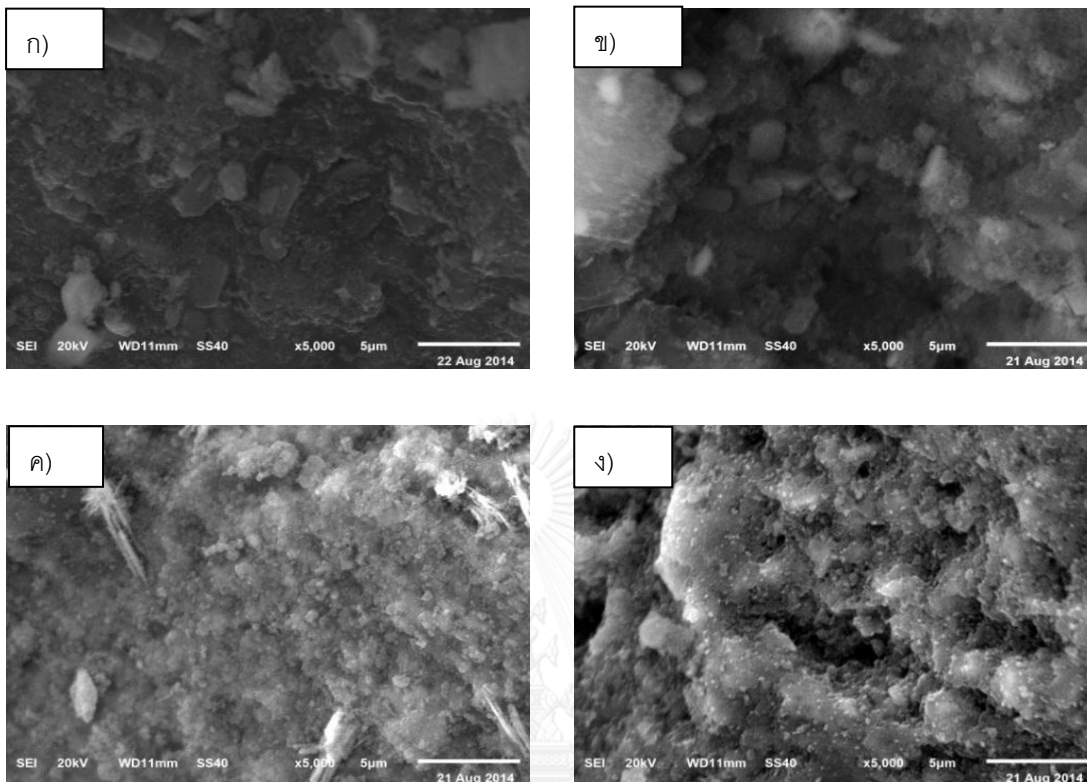
ระยะเวลาในการเติบโตและการจัดเรียงตัวของ aluminosilicate species มีความเป็นระเบียบมากขึ้น [33]



รูปที่ 4.15 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมง และ ง) 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore

เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก ZSM-5 (ชั่วโมง)	ขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZSM-5 (ไมครอน)
6	1.71
8	1.79
13	2.11
24	2.39



รูปที่ 4.16 ภาพไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (x5000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา ก) 6 ชั่วโมง ข) 8 ชั่วโมง ค) 13 ชั่วโมงและ ง) 24 ชั่วโมง

รูปที่ 4.16 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีลักษณะเป็น hexagonal crystal เกิดขึ้นปกคลุมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ดังในรูปที่ 4.16 ก) และเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดผลึกเป็น 8 ชั่วโมงปรากฏว่ามีลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 เหมือนกับที่ 6 ชั่วโมงดังแสดงในรูปที่ 4.16 ข) อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง พบว่าปรากฏตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ปริมาณน้อย ดังในรูปที่ 4.16 ค) และ 4.16 ง) เนื่องจากผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เกิดขึ้นปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) พบในบริเวณที่เป็นแอ่งมากกว่า ในขณะที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นจาก 1.65

ไมครอนถึง 2.41 ไมครอนดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ crystal nucleation และ growth rate [33, 34]

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SemAfore

เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก ZSM-5 (ชั่วโมง)	ขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZSM-5 (ไมครอน)
6	1.65
8	1.78
13	1.80
24	2.41

4.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N₂-Physisorption

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาหนึ่งๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวมากก็จะมีตำแหน่งว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากด้วยเช่นกัน โดยการศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore size) ด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

4.3.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5

ตารางที่ 4.5 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง พบว่าที่ 170 องศาเซลเซียสตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 มีค่าพื้นที่ผิวประมาณ 186.60 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.198 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนประมาณ 46.98 นาโนเมตร ในขณะที่ 180 องศาเซลเซียสมีค่าพื้นที่ผิวประมาณ 236.68 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนประมาณ 38.71 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เนื่องจาก

ที่อุณหภูมิสูง aluminosilicate species เกิดการจัดเรียงตัวเร็วทำให้สารละลายอิมตัวยิ่งยวดเกิด nucleation ได้เร็ว ส่งผลให้เกิดผลึกปริมาณมาก ส่วนปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนพบว่ามีความใกล้เคียงกัน [35]

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ที่ได้จากการบวกรวมการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลาในการเกิดผลึก 6 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂-Physisorption

อุณหภูมิในการเกิดผลึก (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
170	186.60	0.198	46.98
180	236.68	0.200	38.71

4.3.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการบวกรวมการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค N₂-Physisorption พบว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเวลา 8 ชั่วโมงถึง 24 ชั่วโมงมีค่าพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 138.80 ตารางเมตรต่อกรัมถึง 216.27 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนอยู่ในช่วง 0.18 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมถึง 0.25 ลูกบาศก์เซนติเมตรและขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 48.75 นาโนเมตรถึง 52.26 นาโนเมตร สำหรับที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเวลา 6 ชั่วโมงถึง 13 ชั่วโมงมีค่าพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 301.99 ตารางเมตรต่อกรัมถึง 597.03 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนอยู่ในช่วง 0.29 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมถึง 0.86 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมถึงและขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 42.11 นาโนเมตรถึง 55.24 นาโนเมตร และที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเวลา 6 ชั่วโมงถึง 13 ชั่วโมงมีค่าพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 160.55 ตารางเมตรต่อกรัมถึง 115.69 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนอยู่ในช่วง 0.12 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมถึง 0.23 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมถึงและขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 46.69 นาโนเมตรถึง 55.48 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาค่าพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาตามแนวโน้มของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 พบว่ามีค่าพื้นที่ผิวสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 160 องศาเซลเซียสถึง 170 องศาเซลเซียสลดลงอีกครั้งที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเพราะที่อุณหภูมิสูงสารเติมเพลทจะเหนียวนำไปเกิด nucleation ได้เร็วส่งผลให้มีปริมาณผลึกของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา ZSM-5 เกิดขึ้นมาก ในขณะเดียวกันที่อุณหภูมิสูงเช่น 180 องศาเซลเซียสนั้นก็เป็นการเร่งให้ CuO/ZnO เกิดการเปลี่ยนรูปทรงไปส่งผลให้มีการรบกวนการก่อกผลึก ZSM-5 ทำให้มีค่าพื้นที่ผิวลดลงที่ 180 องศาเซลเซียส ดังผลจากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ด้วยเทคนิค SEM [36]

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค N_2 -Physisorption

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
160	8	216.27	0.25	48.75
	13	208.167	0.24	50.45
	24	138.80	0.18	52.26
170	6	379.44	0.49	54.16
	8	301.99	0.29	42.11
	13	587.03	0.86	43.56
	24	351.78	0.47	55.24
180	6	160.55	0.21	55.48
	8	169.26	0.20	50.50
	13	215.03	0.23	49.20
	24	115.69	0.12	46.69
	*6	165.20	0.22	55.28

*ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

4.4 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)

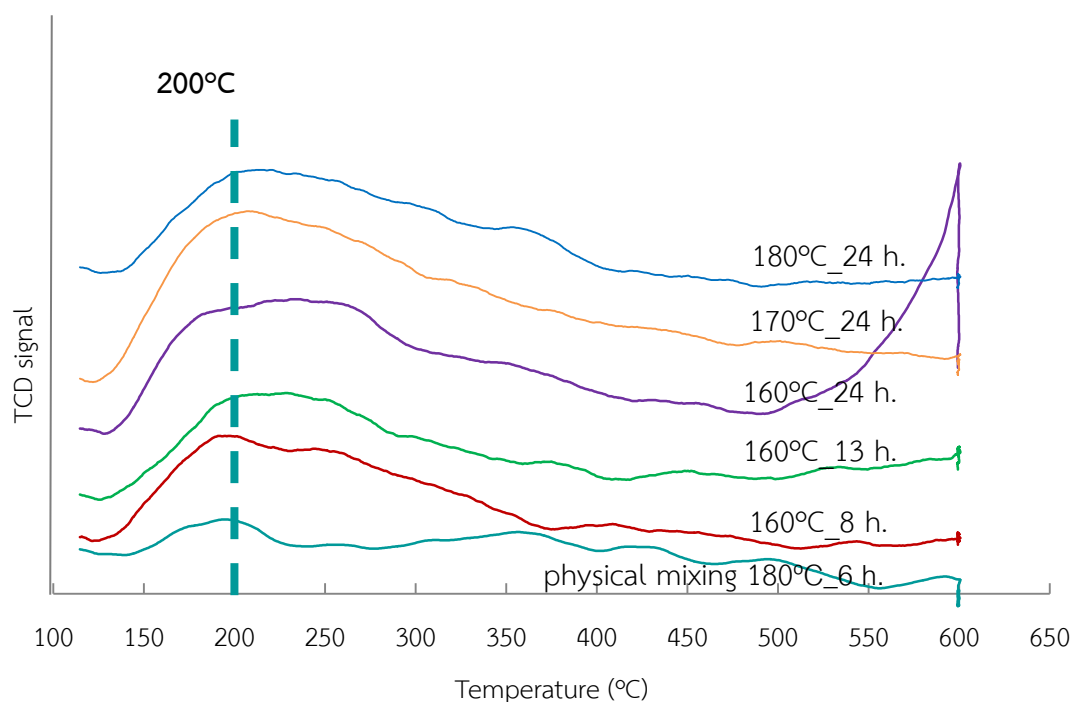
ตารางที่ 4.7 แสดงสัดส่วน Si/Al และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) หลังการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสสัดส่วนโดยโมลของ Si/Al มีค่าอยู่ในช่วง 10.27-12.19 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO หลังจากการไฮโดรเทอร์มัลมีเปอร์เซ็นต์ลดลงจากน้ำหนักเริ่มต้น 50 เปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหลือเพียง 21.50-35.34 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส ที่มีค่าสัดส่วนของ Si/Al อยู่ในช่วง 9.46-11.12 และมีปริมาณ CuO/ZnO หลังจากการไฮโดรเทอร์มัลประมาณ 15.14-28.76 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO หลังการไฮโดรเทอร์มัลมีค่าลดลงจากปริมาณก่อนการไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากภาวะเบสในการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลและอุณหภูมิสูงที่เร่งให้ CuO/ZnO เกิดการเปลี่ยนรูปไปอยู่ในรูปที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาหรืออาจเกิดการละลายเพราะ CuO/ZnO สามารถละลายได้ในภาวะเบสสูง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสัดส่วน Si/Al ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเวลา *6 ชั่วโมงพบว่า มีค่าเท่ากับ 15.23 ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆที่สังเคราะห์ได้โดยการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ในการไฮโดรเทอร์มัล แสดงให้เห็นว่าการไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ไปรบกวนระบบการเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ส่งผลให้ซิลิกาและอะลูมินาสามารถรวมตัวกันเกิดเป็นผลึก ZSM-5 ได้ดีกว่า [36-38]

ตารางที่ 4.7 สัดส่วน Si/Al และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 หลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและเวลาในการเกิดผลึกต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)	สัดส่วนโดยโมล Si/Al	น้ำหนัก CuO/ZnO หลังการไฮโดรเทอร์มัล (%โดยน้ำหนัก)
160	8	12.19	21.50
	13	11.62	24.46
	24	10.27	35.34
170	6	10.07	28.76
	8	12.66	18.48
	13	10.17	15.14
	24	9.46	14.51
180	6	11.12	22.86
	8	10.70	22.99
	13	10.83	25.40
	24	10.32	22.93
	*6	15.23	-

*ZSM-5 ที่ไม่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

4.5 การหาตำแหน่งวงไวกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับทางเคมีด้วยแอมโมเนีย (NH₃-TPD)



รูปที่ 4.17 NH₃-TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส (8-24 ชั่วโมง) 170 องศาเซลเซียส (24 ชั่วโมง) และ 180 องศาเซลเซียส (24 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.17 แสดง NH₃-TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส (8-24 ชั่วโมง) 170 องศาเซลเซียส (24 ชั่วโมง) และ 180 องศาเซลเซียส (24 ชั่วโมง) พบว่าการคายซับของแก๊สแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพปรากฏพีคที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากตำแหน่งกรดเบรินสเตดในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในขณะที่การคายซับของแก๊สแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลอื่นๆก็ปรากฏพีคการคายซับของแก๊สแอมโมเนียที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ปริมาณการคายซับของแก๊สแอมโมเนียหรือปริมาณตำแหน่งวงไวกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 มีค่ามากกว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 8 ชั่วโมงเป็น 24 ชั่วโมง เนื่องจากมีตำแหน่งกรดที่วงไวมากกว่าสอดคล้องกับอัตราส่วน

ของ Si/Al ในตัวเร่ง ZSM-5 ที่มีค่าต่ำกว่า (จากเทคนิค EDX) ความเป็นผลึกสูงขึ้น (จากเทคนิค XRD) และขนาดผลึกใหญ่ขึ้น (จากโปรแกรม Semafore) [22, 25, 39]

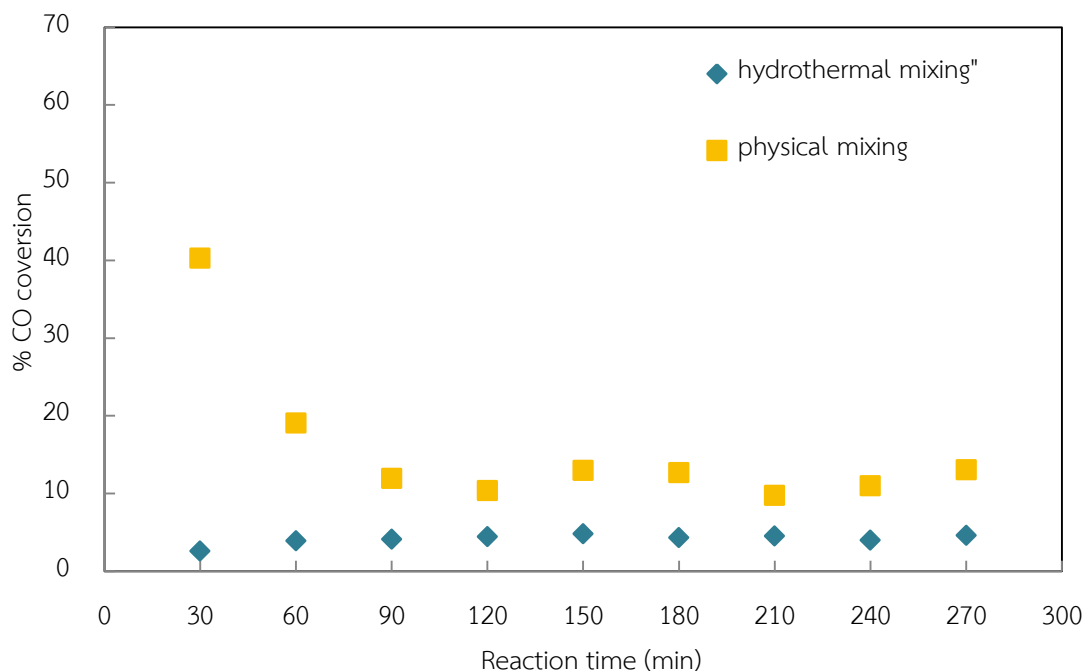
4.6 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีโดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ เป็นการเปลี่ยนแก๊สธรรมชาติให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้น ในกระบวนการสังเคราะห์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสมเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์เมทานอลในช่วงแรก และเปลี่ยนไปเป็นโพรเพนกับบิวเทน ซึ่งส่วนมากจะให้เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ปฏิกิริยาเกิดผ่านเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์มีสองขั้นตอนดังนี้



ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยใน ส่วนแรกเป็นส่วนของการสังเคราะห์เมทานอล (สมการที่ 4.1) และส่วนที่สองเมทานอลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ แล้วเกิดการดึงน้ำออกไปเป็นไฮโดรคาร์บอน (สมการที่ 4.2-4.3) ซึ่งในขั้นตอนแรกที่เกิดการสังเคราะห์เมทานอลมีหลายขั้นตอนจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นช้ากว่า การเกิดดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าเพราะเป็นปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียว ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาในส่วนของ การสังเคราะห์เมทานอลนั้นเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยาโดยรวม จากสมการต่างๆ จะพบว่า สมการ 4.3 เป็นการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไดเมทิลอีเทอร์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์นั้นจะเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ตามสมการ 4.4 เกิดร่วมอยู่ด้วย ซึ่งโมเลกุลของน้ำจะทำปฏิกิริยากับแก๊สสังเคราะห์เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่สามารถกลับไปทำปฏิกิริยาใหม่ได้

4.6.1 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ได้จากผสมแบบกายภาพเปรียบเทียบกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล



รูปที่ 4.18 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

รูปที่ 4.18 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ที่ผ่านการผสมแบบกายภาพและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแบบกายภาพมีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วง 60 นาทีแรก จากนั้นลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าประมาณร้อยละ 11.66 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและคงที่ที่ประมาณร้อยละ 4.13 ซึ่งมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแบบกายภาพ ทั้งนี้เนื่องจากการผสมแบบกายภาพมีส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO:ZSM-5 เท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก ในขณะที่การผสมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมีส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO:ZSM-5 ประมาณ 1:3 โดยน้ำหนัก เพราะอุณหภูมิและภาวะเบสในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา

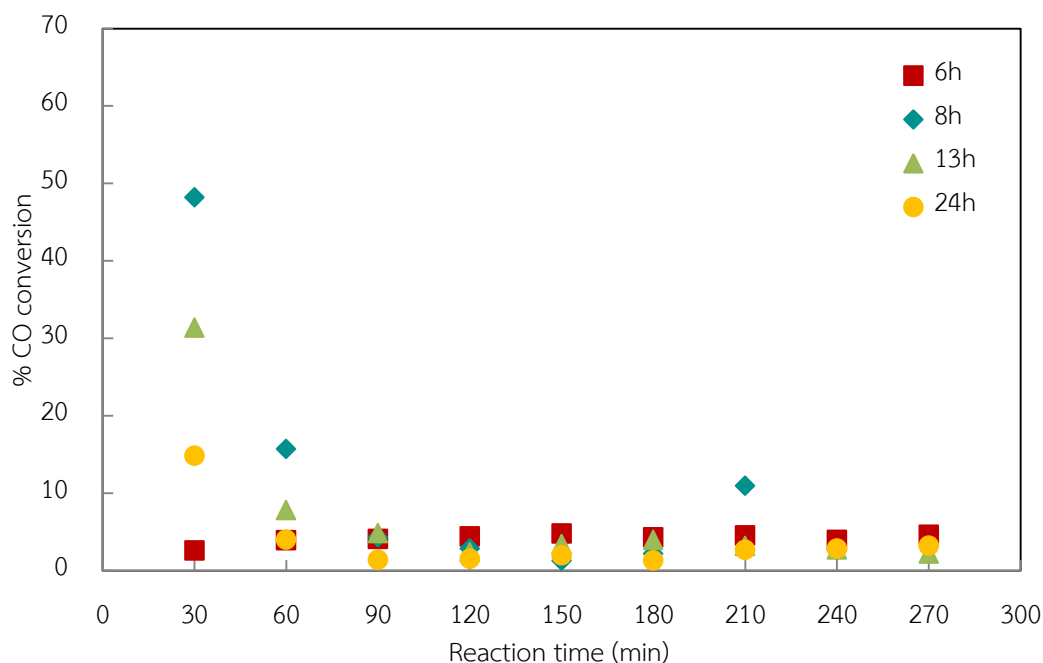
CuO/ZnO(Co) ถูกทำลายไปอยู่ในรูปที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าต่ำ

ตารางที่ 4.8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 เปรียบเทียบการผสมแบบกายภาพกับแบบผ่านการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

วิธีการเตรียม CuO/ZnO(USP)-ZSM-5	CO conv. (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₃ +C ₄
กายภาพ	10.97	45.56	24.05	16.46	10.50	3.43	26.96
ไฮโดรเทอร์มัล	3.96	42.39	27.00	16.46	10.67	3.48	27.14

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและแบบผ่านการไฮโดรเทอร์มัล พบว่าการผสมแบบกายภาพมีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 10.97 และมีการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₅ ซึ่งมีปริมาณ C₁ สูงสุด ในขณะที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 แบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมีค่าร้อยละ 3.97 และมีการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหมือนกับการผสมแบบกายภาพ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) เกิดการเปลี่ยนรูปไปในภาวะเบสเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจึงส่งผลให้สูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไป ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง นอกจากนี้การเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณร้อยละ 27 [7] เนื่องจาก ZSM-5 ที่ได้จากทั้งสองวิธีนั้นสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาในการเกิดผลึกเดียวกันที่ได้ผลึก ZSM-5 ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกัน

4.6.2 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน



รูปที่ 4.19 ค่ำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยาCuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

รูปที่ 4.19 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลา 8 ชั่วโมงมีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วง 60 นาทีแรก และจะลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งมีค่าคงที่ประมาณร้อยละ 4 ในขณะที่เวลาอื่นๆคือ 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง ก็มีแนวโน้มเดียวกัน ทั้งนี้คาดว่าเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu⁰ เกิดการซินเทอริงขึ้นเนื่องจากน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ไปออกซิไดส์ Cu⁰ เป็น Cu²⁺ แล้วเกิดการแทนที่ H⁺ ในผลึก ZSM-5 ทำให้อาจเกิดการซินเทอริงจึงสูญเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาไป สำหรับที่เวลา 6 ชั่วโมงจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างคงที่ตลอดการทดลอง

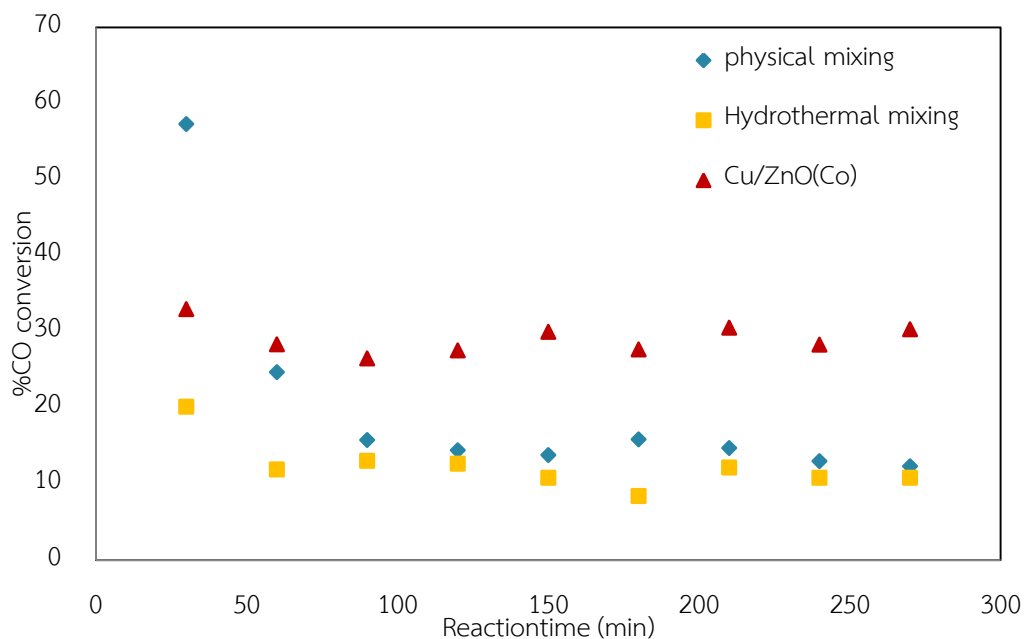
เพราะที่เวลา 6 ชั่วโมงตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP) อยู่ในภาวะไฮโดรเทอร์มัลเป็นเวลาไม่นานจึงมีการเสีรูปไปไม่มากนักเมื่อเทียบกับเวลาอื่นๆ [30, 39]

ตารางที่ 4.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่ง 0.25 กรัม)

เวลาในการเกิดผลึก (ชั่วโมง)	CO conv. (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₃₊ C ₄
6	3.96	42.39	27.00	16.46	10.67	3.48	27.14
8	2.61	47.58	27.13	17.46	7.83	-	25.29
13	2.73	37.65	17.62	20.92	13.86	9.95	34.78
24	2.83	17.82	43.38	27.36	11.45	-	38.80

ตารางที่ 4.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3.96 มีการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₅ ซึ่งมีปริมาณ C₁ สูงสุด ซึ่งที่เวลาอื่นๆก็มีแนวโน้มของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหมือนกับที่ 6 ชั่วโมง นอกจากนี้พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดผลึกนานขึ้นจาก 6 ชั่วโมงถึง 24 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเหลือร้อยละ 2.61 และได้ผลิตภัณฑ์เป็น C₁ และ C₂ ลดลง ในขณะที่ C₃ และ C₄ มีค่ามากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากระยะเวลาในการเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่นานขึ้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ได้มีค่าความเป็นผลึก ขนาดรูพรุนใหญ่และมีความเป็นกรดสูงขึ้น จึงสามารถเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างใหญ่ขึ้นได้ [31]

4.6.3 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากผสมแบบกายภาพเปรียบเทียบกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล



รูปที่ 4.20 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และ CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากการผสมแบบกายภาพและผสมผ่านการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

รูปที่ 4.20 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากการผสมแบบกายภาพและผสมผ่านการกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) มีค่าประมาณร้อยละ 30 สำหรับบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่มีการผสมแบบกายภาพยังคงให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วงแรกแล้วลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าคงที่ที่ประมาณร้อยละ 14.27 และมีค่าสูงกว่าการผสมผ่านการกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเล็กน้อยซึ่งมีค่าประมาณร้อยละ 11.32 เนื่องจากการผสมผ่านการกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) มีการเปลี่ยนรูปหรืออยู่ในรูปที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่า เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยน

คาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่มีการผสมแบบกายภาพ พบว่ามีค่าต่ำกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เร่งให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ จึงมีน้ำปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง [28]

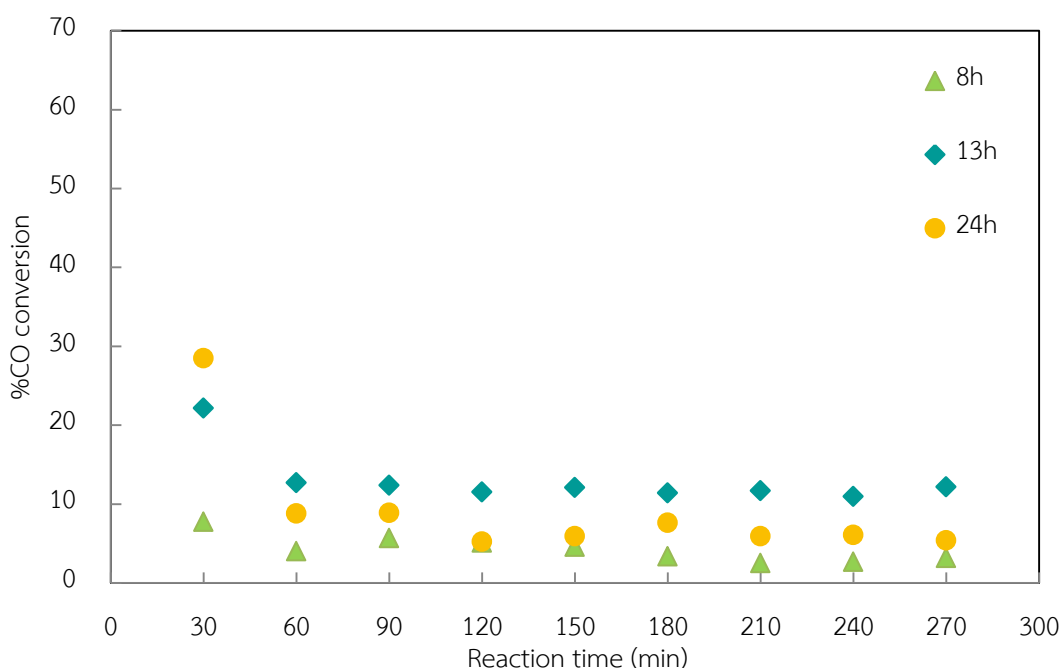
ตารางที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพกับแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

วิธีการเตรียม CuO/ZnO(USP)- ZSM-5	% CO conv.	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₃ +C ₄
ทางกายภาพ	13.00	18.61	12.60	14.54	27.31	26.95	41.85
ไฮโดรเทอร์มัล	10.81	57.38	26.06	11.92	4.64	-	16.56

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพและแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแบบกายภาพมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 13 และมีการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₄ และ C₅ เป็นส่วนมาก ในขณะที่การผสมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 10.81 และเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C₁ และ C₂ เป็นส่วนมาก ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลนั้นมีตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) เข้าไปรบกวนหรือขัดขวางการจัดเรียงตัวของ aluminosilicate species เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิด nucleation เป็นผลึก ZSM-5 ทำให้เกิดผลึกปริมาณน้อยและรูพรุนขนาดเล็ก จึงส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างขนาดเล็ก เมื่อพิจารณาปริมาณการเลือกเกิด C₃ และ C₄ บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่มีการผสมแบบกายภาพพบว่า มีค่าสูงกว่าแบบผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพราะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ขัดขวางการก่อผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จึงทำให้มีสัดส่วนปริมาณของผลึก ZSM-5 ที่เกิดขึ้นปริมาณมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวที่ได้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂-

Physisorption และมีค่าความเป็นกรดจากเทคนิค NH_3 -TPD จึงส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์เกิดได้ดีกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมแบบกายภาพ [30]

4.6.4 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}/\text{ZnO}(\text{Co})\text{ZSM-5}$ ได้จากไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน



รูปที่ 4.21 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}/\text{ZnO}(\text{Co})$ และ $\text{CuO}/\text{ZnO-ZSM-5}$ ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 3/60/32/5$ อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

รูปที่ 4.21 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}/\text{ZnO}(\text{Co})\text{-ZSM-5}$ ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลา 13 ชั่วโมงมีค่าสูงในช่วง 60 นาทีแรกและลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าคงที่ที่ประมาณร้อยละ 10.92 โดยมีแนวโน้มเหมือนกับที่ 24 ชั่วโมงซึ่งมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 6.07 สำหรับที่เวลา 8 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อยๆลดลงและคงที่ที่ประมาณร้อยละ 2.65 ทั้งนี้คาดว่าที่เวลา 13 ชั่วโมงตัวเร่ง

ปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) เสียรูปไปไม่มากนักเมื่อเทียบกับเวลา 24 ชั่วโมง ในขณะที่เวลา 8 ชั่วโมงยังเกิดผลึก ZSM-5 ที่มีความเป็นผลึกและมีความเป็นกรดไม่มากนักจึงช่วยเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ได้ไม่ดีเมื่อเทียบกับที่เวลา 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง เพราะการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์เป็นการเร่งให้ปฏิกิริยาเดินไปข้างหน้าจึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นได้อีกทางหนึ่ง

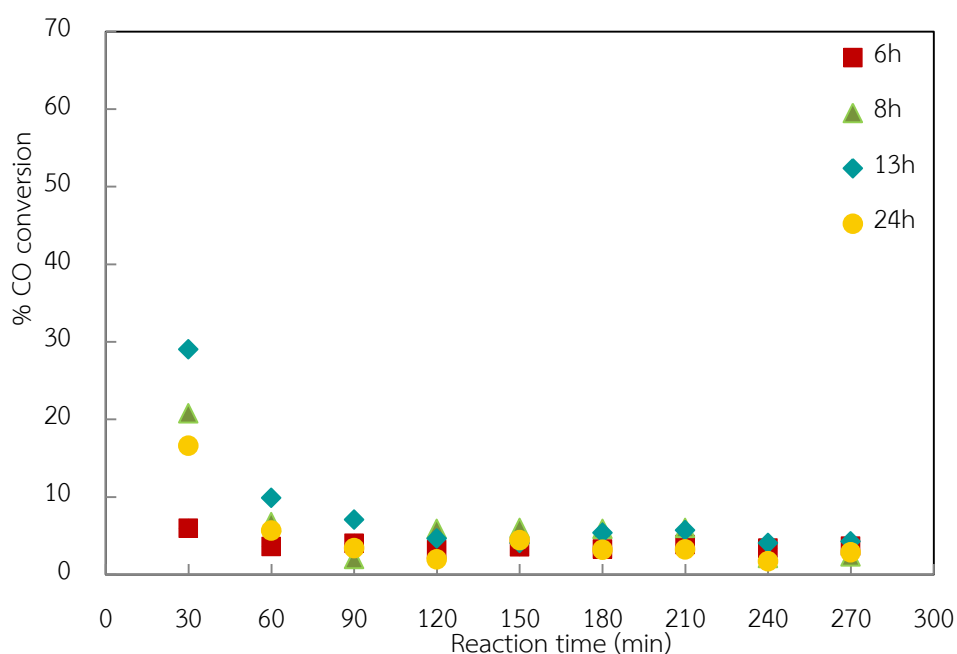
ตารางที่ 4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

เวลาในการเกิดผลึก (ชั่วโมง)	CO conv. (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)						
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₃₊ C ₄
8	2.65	35.07	18.52	12.10	24.63	9.68	-	36.72
13	10.92	1.06	5.06	17.99	52.76	15.74	6.39	71.75
24	6.07	30.35	2.47	54.54	12.65	-	-	67.19

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส พบว่าที่เวลา 8 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 2.65 และเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₅ ซึ่งมีปริมาณ C₁ สูงสุด สำหรับที่เวลา 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 10.92 และ 6.07 ตามลำดับ ในขณะที่มีการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็น C₃ และ C₄ สูงสุด ซึ่งให้เห็นว่าเมื่อเวลาในการเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 นานขึ้นจะส่งผลให้การเลือกเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁ และ C₂ มีค่าลดลงในขณะที่ปริมาณ C₃ และ C₄ มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาและมีความเป็นกรดสูง รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีรูพรุนใหญ่ขึ้นทำให้สามารถเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างใหญ่ขึ้นได้ ซึ่งที่เวลา 13 ชั่วโมงมีค่าการเลือกเกิดแก๊สแอล

พีจีสูงสุด สอดคล้องกับจำนวนพื้นที่ผิวและค่าความเป็นกรดสูง จากเทคนิค N_2 -physorption และเทคนิค NH_3 -TPD ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและโดเมทิลอีเทอร์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นโพรเพนกับบิวเทนได้ดี [25]

4.6.5 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ



รูปที่ 4.22 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $Ar/H_2/CO/CO_2 = 3/60/32/5$ อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

รูปที่ 4.22 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อยๆลดลงจนมีค่าที่ประมาณร้อยละ 3.42 ในขณะที่เวลา 8 ชั่วโมง 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมงมีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วง 60 นาทีแรกจากนั้นจึงลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งมีค่าคงที่ประมาณร้อยละ 2.13 4.04 และ 1.71 ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ที่อยู่ในภาวะไฮโดรเทอร์มัลเป็นเวลานาน อาจเกิดการเปลี่ยนรูปไปทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย

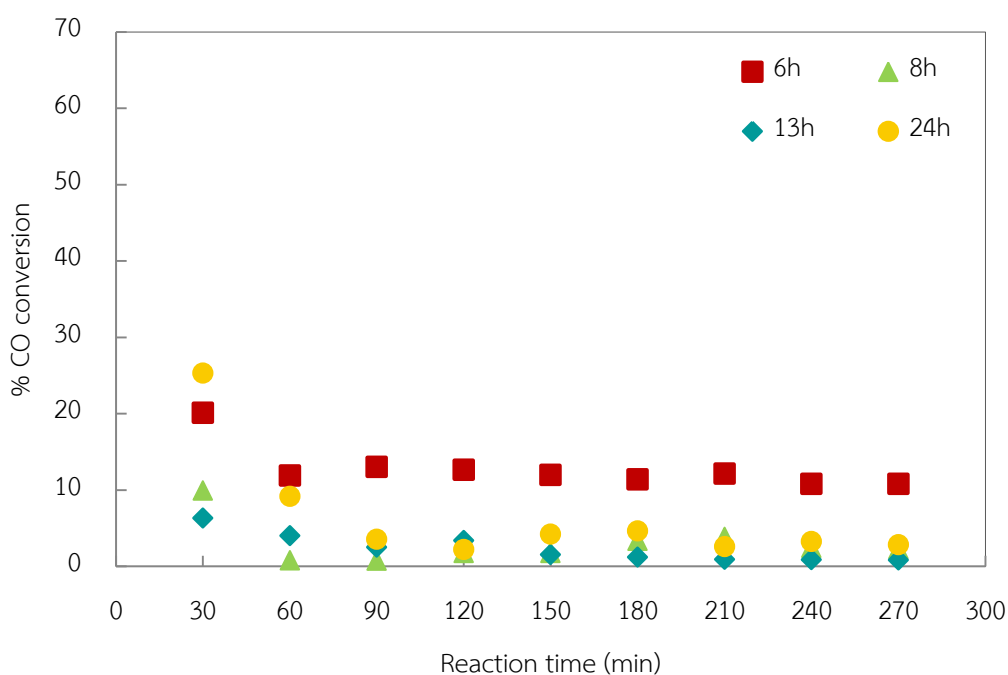
ตารางที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

เวลาในการเกิดผลึก (ชั่วโมง)	CO conv. (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)						
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₃₊ C ₄
6	3.42	19.02	62.88	3.63	14.45	-	-	18.10
8	2.13	56.56	3.50	15.55	24.39	-	-	39.94
13	4.04	71.22	20.5	6.74	1.54	-	-	8.28
24	1.71	51.04	19.98	20.36	8.63	-	-	28.99

จากตารางที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3.42 และมีการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₄ ซึ่งมีปริมาณ C₂ สูงสุด เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ให้นานขึ้นจาก 6 ชั่วโมง

เป็น 24 ชั่วโมง พบว่าทุกๆเวลาเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็น C_1 และ C_2 เป็นส่วนใหญ่ และมีปริมาณ C_3 และ C_4 เกิดมากขึ้น ซึ่งมีค่าสูงสุดที่เวลา 8 ชั่วโมง [26]

4.6.6 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ



รูปที่ 4.23 ค่ำร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ $Ar/H_2/CO/CO_2 = 3/60/32/5$ อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

รูปที่ 4.23 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆพบว่าที่ 6 ชั่วโมงมีค่าสูงในช่วง 60 นาทีแรกแล้วจึงลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งมีค่าคงที่ที่ประมาณร้อยละ 11.84 ในขณะที่เวลา 8 ชั่วโมงถึง 24 ชั่วโมงก็มีแนวโน้มของการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เหมือนกับที่เวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าร้อยละ 2.44 0.89 และ 3.27 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงเมื่อ

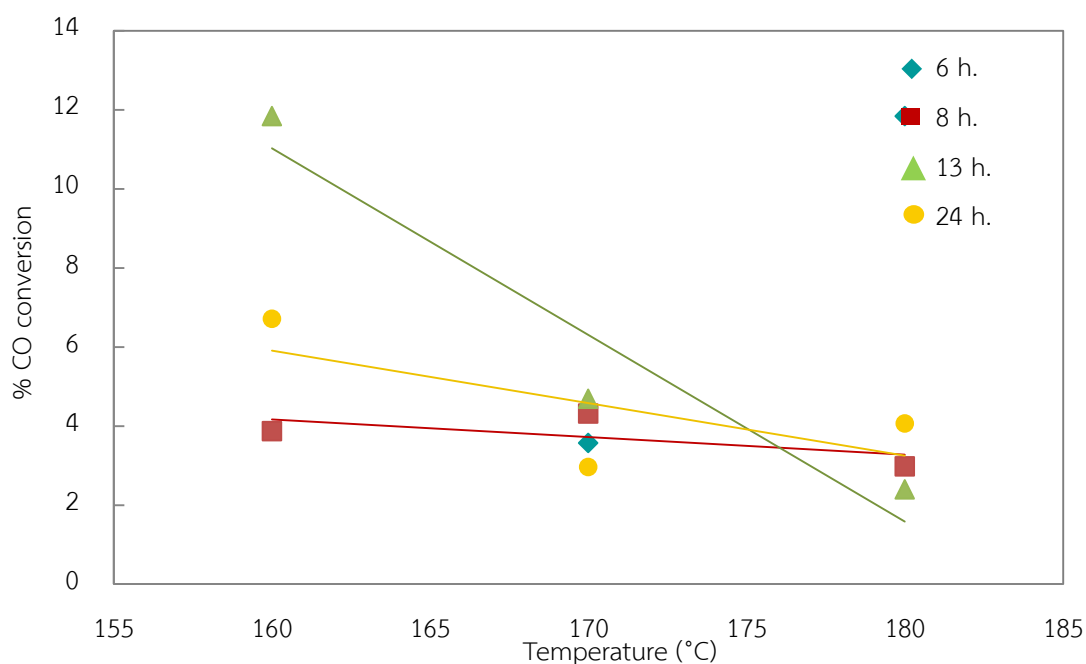
เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่มีเวลาการเกิดผลึกนานขึ้นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) เกิดการเปลี่ยนรูปในภาวะไฮโดรเทอร์มัล ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย ส่วนที่เวลา 24 ชั่วโมงจะสังเกตว่ามีค่าสูงกว่าที่ 8 ชั่วโมงและ 13 ชั่วโมงเพราะที่เวลา 24 ชั่วโมงเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีค่าความเป็นผลึกและมีความเป็นกรดสูง ซึ่งช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ดีจึงช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์อีกทางหนึ่งด้วย [25]

ตารางที่ 4.13 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

เวลาในการเกิดผลึก (ชั่วโมง)	CO conv. (%)	ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (%)						
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₃ + C ₄
6	10.81	66.74	18.00	12.04	3.23	-	-	15.27
8	2.44	12.91	3.49	2.02	81.58	-	-	83.60
13	0.89	21.62	11.39	5.90	11.17	5.25	44.66	17.07
24	3.27	19.62	9.94	16.28	18.73	20.44	14.99	35.02

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลาต่างๆ พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 10.81 และเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₄ เช่นเดียวกับที่เวลา 8 ชั่วโมงซึ่งมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 2.44 อย่างไรก็ตามที่เวลา 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมงมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 0.89 และ 3.27 ตามลำดับ ซึ่งมีการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₆ เพราะเมื่อเวลาในการเกิดผลึกนานขึ้น จึงส่งผลให้การเลือกเกิด C₁ และ C₂ มีค่าลดลง ในขณะที่การเลือกเกิด C₃ และ C₄ มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีความเป็นกรดและมีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นจึงเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่มี

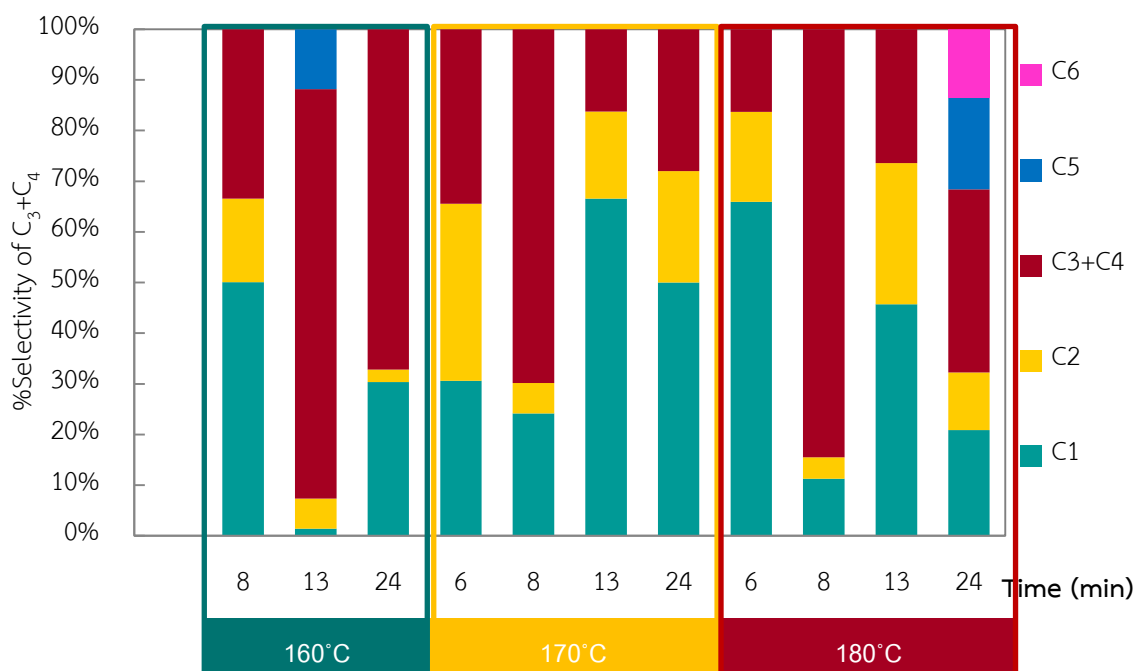
โครงสร้างใหญ่กว่าได้ จากตารางที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) ที่อยู่ในภาวะไฮโดรเทอร์มัลเป็นเวลานานอาจเกิดการเปลี่ยนไปอยู่รูปที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหากตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) เร่งให้เกิดเมทานอลได้น้อย ก็จะถูกเปลี่ยนเป็นแอลพีจีได้น้อยด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.24 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส และเวลา ต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

รูปที่ 4.24 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และรูปที่ 4.25 แสดงค่าการเลือก เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่ได้จากกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 170 และ 180 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละการเปลี่ยน คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส ที่เวลาในการเกิดผลึก 13 ชั่วโมงและ 8 ชั่วโมงตามลำดับ ทั้งนี้คาดว่าภาวะใน กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่มีอุณหภูมิต่ำทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co) เกิดการเปลี่ยนไปอยู่ ในรูปที่ไม่ว่องต่อปฏิกิริยาได้ช้ากว่าที่อุณหภูมิสูง เมื่อพิจารณาการเลือกเกิดสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอน พบว่าปริมาณแก๊สแอลพีจี (C₃+C₄) มีค่าสูงที่อุณหภูมิในการเกิดผลึก ZSM-5 160

องศาเซลเซียสที่เวลา 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง แล้วจึงตามด้วยที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส ที่เวลาในการเกิดผลึก ZSM-5 เท่ากับ 6 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้เพราะเวลา 13 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง จะได้ผลึก ZSM-5 ที่มีความเป็นกรดสูงกว่า 6 ชั่วโมงจึงเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สแอลพีจี (C₃+C₄) ได้ดี



รูปที่ 4.25 ค่าการเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส และเวลาต่างๆกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ แก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 อัตราการไหลของแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลนั้นเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดสัมพันธ์ใกล้เคียงกันจะให้ผลดีสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อเปลี่ยนไปเป็นแก๊สแอลพีจี เพราะการผสมแบบ “slurry mixing method” จะมีความชื่นชอบในการเกิด inter-dispersion และการสัมพันธ์กันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO กับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ได้ดี ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลนั้นพบว่า ความเป็นผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการเกิดผลึกที่นานขึ้น ซึ่งอุณหภูมิในการเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลนั้นก็ปัจจัยที่สำคัญต่อความเป็นผลึกและปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ จึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้นด้วย ในขณะที่ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา จะสัมพันธ์กับอัตราส่วนของ Si/Al ในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ทดสอบความว่องไวในการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์ โดยเกิดผ่านเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ อัตราการไหลของแก๊ส (Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5) 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม (CuO/ZnO : ZSM-5 = 1:1) พบว่าการผสมแบบกายภาพจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีสูงกว่าการผสมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพราะตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ไม่เกิดการเปลี่ยนรูปร่างและไม่ขัดขวางการก่อผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ทำให้สัดส่วนผลึกที่เกิดขึ้นมีปริมาณมากกว่า ส่วนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดแก๊สแอลพีจีมีค่าสูงสุดเมื่อมีอุณหภูมิในการเกิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง คือประมาณร้อยละ 11.85 และ 71.75 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษางานวิจัยต่อไปควรศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO เกิดการเปลี่ยนเป็นรูปที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากเกินไป และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO ที่ไม่ชัดเจนหรือรบกวนการก่อผลึก ZSM-5 ให้น้อยที่สุด นอกจากนี้สามารถทดลองเปลี่ยนชนิดซีโอไลต์ได้ เพื่อให้มีความจำเพาะต่อแอลพีจีมากขึ้น เช่น เบต้าซีโอไลต์ เป็นต้น



รายการอ้างอิง

1. eng.sut.ac.th/me/meold/3_2552/436306/LPG.pdf, LPG คืออะไร. 2013.
2. <http://noo-ddd.blogspot.com/2012/11/lpg.html>, LPG มาจากไหน. 2013, noo-ddd.
3. <https://sites.google.com/site/mithdynamite/lpg-khux-xari>, *LPG Production Storage and Transportation*. 2013, ประกาศิต ตีล่อม, อภินันท์ ตันทวณิช, อนุวัต มั่นจิต, อภิสิตธี ลายทอง, กฤษดา สาวันตี.
4. <http://www.vcharkarn.com/varticle/37774>. 2008, DR_PRAPAN.
5. <http://www.tpautogas.com/s0101/index.php?pgid=index>, การผลิตแก๊ส LPG. 2012, TP Auto Gas.
6. <http://th.wikipedia.org/wiki>, แก๊สปิโตรเลียมเหลว. 2013, wikipedia.
7. X. Ma, Q. Ge, J. Ma, H. Xu, *Synthesis of LPG via DME from syngas in two-stage reaction system*. Fuel Processing Technology 2013. **109**: p. 1-6.
8. Q. Ge, Y. Lian, X. Yuan, X. Li, K. Fujimoto, *High performance Cu-ZnO/Pd- β catalysts for syngas to LPG*. Catalysis Communications 2008. **9**(2): p. 256-261.
9. Y. Jin, S. Asaoka, X. Li, K. Asami, K. Fujimoto, *Synthesis of liquefied petroleum gas via methanol and/or dimethyl ether from natural gas catalyst and reaction behaviors associated with methanol and/or dimethyl ether conversion*. Journal of the Japan petroleum Institute, 2004. **47**(6): p. 394-402.
10. http://www.doeb.go.th/v3/knowledge/knowledge_article_Natural2.htm, สมบัติของแก๊ส LPG.
11. http://www.gasforcars.net/basic_lpg.php, *LPG properties*.
12. R. Singh, P.K. Dutta, *MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis*. Columbus, Ohio, U.S.A.: The Ohio State University.
13. A. Johannes Job Koekkoek, G. te Eindhoven, *Hierarchical ZSM-5 zeolite catalysts for the selective oxidation of benzene*. 2011, Netherlands: Arjan Koekkoek.

14. S. Soltanali, R. Halladj, A. Rashidi, M. Bazmi b, *Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis: Effect on the size, crystallinity and surface area*. *Advanced Powder Technology*, 2014. **25**(6): p. 1767–1771.
15. จตุพร วิทยาคูณ, นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. Vol. 1000. 2001, กรุงเทพมหานคร: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
16. A. Ali Rownaghi, F. Rezaei, M. Stante, J. Hedlund, *Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals*. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012. **119-120**: p. 56– 61.
17. <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>, *Scanning Eletron Microscopy (SEM)*. 2014, วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง.
18. สริยญา ขวพันธ์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการประยุกต์ใช้ในงานวัสดุศาสตร์. *The Journal of Applied Science*, 2012. **11** (2): p. 51-58
19. ศันศินีย์ รักไทยเจริญชีพ, การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 2014(194): p. 34-35.
20. <http://www.dosem24hr.com/index.php>, วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ เชิงคุณภาพด้วย EDS,EDX. 2013, ห้องปฏิบัติการ Do SEM.
21. สุพะไชย์ จินดาอุตติกุล, การวัดพื้นที่ผิว. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 2012(189): p. 22-24.
22. อาทิตย์ อัสวสุชี, การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอนุกรม. *วารสารววิทยายาศาสตร์ มข*, 1999(1): p. 38-52.
23. S. Hosseini, M. Taghizadeh, A. Eliassi, *Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012. **21**: p. 344–351.
24. S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi, S. Hosseinzadeh, *Ultrasound assisted co-precipitation of nanostructure CuO-ZnO-Al₂O₃ over HZSM-5: Effect of precursor and irradiation power on nanocatalyst properties and catalytic performance for direct syngas to DME*. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 2014. **21**(2): p. 663-673.

25. M. Firoozi, M. Baghalha, M. Asadi *The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction*. *Catalysis Communications*, 2009. **10** p. 1582–1585.
26. R. Karimi, B. Bayati, N.C. Aghdam, M. Ejtemaee, A.A. Babaluo, *Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent*. *Powder Technology* 2012. **229**: p. 229–236.
27. R. Selvin, Hs-L Su, L.S. Roselin, M. Bououdina, *Effect of Aging on the Precursor Sol for the Synthesis of Nanocrystalline ZSM-5*. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2011. **41**: p. 1028–1032.
28. A. García-Trenco, S. Valencia, A. Martínez, *The impact of zeolite pore structure on the catalytic behavior of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **468**: p. 102–111.
29. R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menendez, J.A. Melero, *Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5*. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000 **39**: p. 13-147.
30. T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefin Synthesis*. *Catal Surv Asia* 2012. **16**: p. 148–163.
31. C.S. Cundy, P.A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005. **82**: p. 1-78.
32. J. Ozaki, K. Takahashi, M. Sato, A. Oya, *Preparation of ZSM-5 nanoparticles supported on carbon substrate*. *Carbon* 2006 **44** p. 1243–1249
33. T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, *Top-Down Tuning of Nanosized ZSM-5 Zeolite Catalyst by Bead Milling and Recrystallization*. *Cryst. Growth Des*, 2011. **11**: p. 5153-5158.
34. W. Song, R. E. Justice, C. A. Jones, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5*. *Langmuir* 2004. **20**: p. 8301-8306

35. S.Su Kim, J. Shah, J. Thomas Pinnavaia, *Colloid-Imprinted Carbons as Templates for the Nanocasting Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolite*. Chem. Mater., 2003. **15**: p. 1664-1668.
36. C.J.H. Jacobsen , C. Madsen, T.V.W. Janssens,H.J. Jakobsen,J. Skibsted, *Zeolites by confined space synthesis-characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and 27Al/29Si-MAS NMR spectroscopy*. Microporous and Mesoporous Materials 2000. **39** p. 393-401.
37. V. Pashkov, P. Klein, J. Dedecek, V. nceslava Tokarová, B. Wichterlová, *Incorporation of Al at ZSM-5 hydrothermal synthesis. Tuning of Al pairs in the framework*. Microporous and Mesoporous Materials 2015. **202** p. 138–146.
38. V.V. Ordonskya, M. Caia, V. Sushkevichb, S. Moldovanc, O. Ersenc,C. Lancelota, V. Valtchevd, A.Y. Khodakova,, *The role of external acid sites of ZSM-5 in dea ctivation of hybridCuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis fromsyngas*. Applied Catalysis A: General, 2014. **486** p. 266–275.
39. A. Rownaghi, F. Rezaei, J. Hedlund, *Yield of gasoline-rang hydrocarbons as a function of uniform ZSM-5 crystal size*. Catalysis Communications 2011. **14**: p. 37-41.

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีจากแก๊สสังเคราะห์

ภาวะการทดลอง สัดส่วนแก๊สสังเคราะห์ Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5

อัตราการไหลสารตั้งต้น 20 มิลลิลิตร/นา ที่

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ปริมาณ 0.25 กรัม

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 30 บาร์

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCD

ตารางที่ ก 1 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
1	2600.1	30086	4382.8	11.57
2	2609.1	30075	4384.8	11.53
3	2611.3	30080	4380.1	11.52
AVG				11.54

ตารางที่ ก 2 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ

นาฬิกา	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	4085.3	28554.3	5138.7	5.74
60	2976.6	28204.8	5204.2	9.69
90	2734.3	28181.8	5417.9	11.63
120	2652.0	27826.4	5110.8	10.26
150	2757.5	28094.3	5008.7	10.15
180	2724.7	27850.9	4944.6	10.16
210	2636.9	27852	4830.2	10.18
240	2706.6	28202.9	5195	10.24
270	2747.1	27959.2	5022.4	10.18

ตารางที่ ก 3 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ

เวลา (นาฬิกา)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	1948295.8	895470.7	783379.2	687879.6	789040.2	702010.9
60	3280957.7	1596174.3	1353418.9	709545.4	357471	1019521.3
90	3038833	1533863.2	1285571.2	722162.6	374628.8	261778.1
120	2703841.1	1411842.6	1108316.9	603024	335033.6	547886.1
150	2396108	1243407.1	981912.1	530571.4	260974.6	738063.3
180	2088931.8	1149586.1	831776.1	506606.1	228398.9	713552.6
210	1909463.4	1026983.8	776894.2	451023.6	156431	462528.2
240	1784369.8	941731.9	644644.5	411305.2	134156	0
270	1618155.7	885976.1	753713.8	133495.8	0	0

ตารางที่ ก 4 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	40.28	33.55	15.42	13.49	11.85	13.59	12.09
60	19.04	39.45	19.19	16.27	8.53	4.30	12.26
90	11.93	42.11	21.25	17.81	10.00	5.19	3.63
120	10.35	40.30	21.04	16.52	8.99	4.99	8.17
150	12.95	38.95	20.21	15.96	8.63	4.24	12.00
180	12.66	37.85	20.83	15.07	9.18	4.14	12.93
210	9.75	39.92	21.47	16.24	9.43	3.27	9.67
240	10.97	45.56	24.05	16.46	10.50	3.43	0
270	13.04	47.71	26.129	22.22	3.94	0	0

ตารางที่ ก 5 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง

นาทีที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	2808.8	29193.2	3806.2	10.39
60	2754.9	28241.6	5133.7	10.25
90	2764.1	28281.7	2547.2	10.23
120	2770.2	28251.1	5102.1	10.20
150	2782.6	28267.3	5092.4	10.168
180	2765.2	28235	5043.1	10.21
210	2772.8	28244.7	5920.8	10.19
240	2771.8	28398.1	5920.8	10.24
270	2747.1	27959.2	5920.8	10.18

ตารางที่ ก 6 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	908871.2	493595.3	413059.4	147551.3	196607.2	489583.8
60	6871307.8	6133779.2	4400368.3	5182921.5	2585227.7	962339.5
90	2046707.7	1272857.2	807247.2	342144	206805.1	265665.2
120	1844	1175029	787569.2	268690.3	288570.4	420441.7
150	1759402.9	1130803.5	711416.8	203267.9	334537	0
180	1728817	1081164	511854	195785.8	313869	0
210	1690155.6	1037811.7	681728.7	240504.8	84636.6	0
240	1633426.1	1040320.9	634456.5	411305.2	134156	0
270	1618155.7	885976.1	753713.8	133495.8	0	0

ตารางที่ ก 7 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	2.58	34.3	18.63	15.59	5.57	7.42	18.48
60	3.91	26.29	23.44	16.84	19.83	9.89	3.68
90	4.09	41.41	25.76	16.34	6.92	4.18	5.38
120	4.41	0.06	39.94	26.77	9.13	9.81	14.29
150	4.78	42.50	27.327	17.19	4.91	8.082	0
180	4.29	45.12	28.22	13.36	5.11	8.19	0
210	4.52	45.25	27.79	18.25	6.44	2.27	0
240	3.96	42.38	26.99	16.46	10.67	3.48	0
270	4.6	47.71	26.12	22.22	3.93	0	0

ตารางที่ ก 8 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	7922.1	42955.5	5776.1	5.42
60	4871.3	42955.2	5757.4	8.82
90	4253.1	42585.6	5639.8	10.01
120	4200.6	42697.7	5486.1	10.16
150	4140.7	42769.2	5647.5	10.33
180	4189.2	42865.8	5736.3	10.23
210	4295.3	40014.8	5957.9	9.32
240	4207.8	42864.4	5605.7	10.19

ตารางที่ ก 9 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	1390427.4	807327.3	551052.6	173825.8	452281	0
60	4274311.7	1385988.6	1043879.9	473700.2	0	0
90	2550744.9	1450078.3	1241912.4	500802.7	0	0
120	2537998.4	1439909.4	1008050.2	543514.6	0	0
150	2520488.9	1378969.5	1055012.8	580398.4	0	0
180	2546558	1412720	987020.6	534829.8	0	0
210	2505664.6	1428550.3	919196.6	412541.7	0	0
240	2537249.7	1387421.4	1008242.9	600583.7	0	0

ตารางที่ ก 10 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	48.16	41.20	23.92	16.33	5.15	13.40	0
60	15.69	59.55	19.31	14.54	6.60	0	0
90	4.27	44.41	25.25	21.62	8.72	0	0
120	2.82	45.90	26.04	18.23	9.83	0	0
150	1.25	45.54	24.91	19.06	10.45	0	0
180	2.17	46.46	25.77	18.00	9.76	0	0
210	10.93	47.58	27.13	17.45	7.83	0	0
240	2.61	45.85	25.07	18.22	10.85	0	0

ตารางที่ ก 11 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง

นาทีที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3869.1	28058.6	5411.8	31927.7
60	2846.9	27735.7	4772	30582.6
90	2770.7	27854.3	4690	30625
120	2684	27691.1	4740	30375.1
150	2721.3	27765.9	4672	30487.2
180	2727.6	27672.8	4563.3	30400.4
210	2706.6	27685	4362.8	30391.6
240	2700.1	27745.5	4545.3	30445.6
270	2670.6	27596.8	4431.4	30267.4

ตารางที่ ก 12 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาท)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	245720.7	142160.8	264132	786383.2	681594.3	559051.4
60	347595.2	142097.3	196957.9	169451.1	104790.7	266616.9
90	349545.2	149081.5	200718	147701.2	47897	265295.3
120	359705.8	154234.3	194882.5	127696.4	59928	127697.3
150	373729.9	165453.9	208627.9	137094.2	77882	89769.67
180	390236.7	164754.1	180831.9	110020.1	68176.2	0
210	386912	176751.9	213785.3	141979.2	122609.1	0
240	382980	179235.5	212827.2	141029.4	101236.7	0
270	383078.8	171031	204585.3	149693.5	95003.6	0

ตารางที่ ก 13 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาท)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	31.35	6.27	3.63	6.74	20.06	49.04	14.26
60	7.78	26.39	10.79	14.95	19.67	7.96	20.24
90	4.83	30.13	12.85	17.30	12.72	4.13	22.87
120	2.34	35.12	15.06	19.03	12.47	5.85	12.47
150	3.41	35.51	15.72	19.82	13.02	7.40	8.53
180	3.96	40.77	17.21	23.40	11.49	7.12	0.00
210	3.17	27.15	12.40	15.00	9.96	8.60	26.88
240	2.73	37.65	17.62	20.92	13.86	9.95	0.00
270	2.18	38.18	17.05	20.39	14.92	9.47	0.00

ตารางที่ ก 14 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3262.3	31377.6	4785.4	9.62
60	2670.1	28947.3	4427.3	10.84
90	2595.9	28911.8	4393.5	11.14
120	2599.9	28924.5	4446.0	11.13
150	2621.2	29026.0	4509.4	11.07
180	2609.0	29080.4	433.9	11.15
210	2650.7	29139.8	4691.9	10.99
240	2641.0	28983.7	4653.4	10.97
270	2635.9	28811.3	4640.7	10.93

ตารางที่ ก 15 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	11.1	8569.6	30477	5606.5	0	0
60	6156.6	17015.5	8755.8	3776.9	0	0
90	2660.4	5642.2	4358.5	1281.6	0	0
120	3557.5	14271.7	7981	1997.3	0	0
150	11896.1	6054	3869	1459.5	0	0
180	7123.5	5957.1	4729.6	3544.2	0	0
210	2974.7	7243.2	4567.7	1911.1	0	0
240	8984.1	8331.4	6746.4	1011.6	0	0
270	9675.6	7582.5	4689.3	307.1	0	0

ตารางที่ ก 16 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(USP)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	14.84	0.02	19.19	68.24	12.55	0.00	0.00
60	4.01	17.24	47.66	24.52	10.58	0.00	0.00
90	1.38	19.08	40.47	31.26	9.19	0.00	0.00
120	1.49	12.79	51.32	28.70	7.18	0.00	0.00
150	1.95	51.10	26.01	16.62	6.27	0.00	0.00
180	1.31	33.36	27.90	22.15	16.60	0.00	0.00
210	2.66	17.82	43.38	27.36	11.45	0.00	0.00
240	2.83	35.83	33.23	26.91	4.03	0.00	0.00
270	3.22	43.48	34.07	21.07	1.38	0.00	0.00

ตารางที่ ก 17 แก๊สสารตั้งต้น $Ar/H_2/CO/CO_2 = 3/60/32/5$ หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ

นาทีก	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3595.2	29760.5	4485.5	4.53
60	2764.2	29170.3	4626.6	7.99
90	2759.9	29107.5	4630	8.94
120	2648.8	29054.2	4520.7	9.08
150	2687	29251.5	4445.3	9.03
180	2721.9	29102.2	3631.5	9.12
210	2662.3	28984.7	4492.3	9.05
240	2683.1	29162	4505.9	9.23
270	2658.4	29105.5	4581.9	9.30

ตารางที่ ก 18 แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ

เวลา (นาทีก)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	37536.1	76564.9	1484891.5	599677.2	557564.4	0
60	93090.2	41889.5	1898098.5	197818.8	125336.6	0
90	204373.5	50421.7	1618720.6	14417.1	0	0
120	208147.8	31458.8	1306020.6	23680.2	0	0
150	347116	23971.1	964974.1	16230.7	0	0
180	309588	33605	843852.2	151991.1	0	0
210	317788.4	24889.7	602469.2	191951.4	0	0
240	283329.4	23029.6	509147	118091.3	0	0
270	285746	16690.1	443506.5	4803.1	0	0

ตารางที่ ก 19 ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากการผสมแบบกายภาพ

เวลา (นาทีก)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	57.26	12.22	29.38	12.37	46.04	0.00	0.00
60	24.68	34.39	24.63	14.93	18.50	7.55	0.00
90	15.75	31.44	21.71	17.74	29.11	0.00	0.00
120	14.44	28.55	19.57	18.37	33.51	0.00	0.00
150	13.78	22.30	15.77	13.57	27.81	20.55	0.00
180	15.86	16.78	12.43	16.40	28.06	26.34	0.00
210	14.71	14.18	11.15	11.98	24.47	24.00	14.21
240	13.00	18.61	12.60	14.54	27.31	26.95	0.00
270	12.32	19.25	13.37	14.72	30.71	21.95	0.00

ตารางที่ ก 20 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	2797.1	29275.4	5047.7	7.73
60	2649.9	28856.7	4659.4	3.99
90	2698.9	28884.5	4492.4	5.65
120	2681.2	28859.1	4486.7	5.11
150	2668.8	28886.8	4549.5	4.57
180	2641.5	28955.1	4561.5	3.36
210	2605.8	28815	4512.8	2.51
240	2615.7	28881.6	4596	2.65
270	2641.4	29015.8	4616.3	3.15

ตารางที่ ก 21 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	94104.6	982451.8	1518776.9	14680919.4	14979093.6	25509259.9
60	30004.7	164532.8	89215.8	828927.3	1107716.2	0
90	72189.6	143942.8	55521.4	283833.5	724028	0
120	85300.8	80014.2	25398.8	123542.4	169096	0
150	105666.8	54886	22305.4	130604.1	88813.3	0
180	90764	36864.8	24071.3	59380.4	0	0
210	67122.1	35616	18267.1	54694.9	45011.1	0
240	56875.4	30040.4	19615.7	39940.7	15696.4	0
270	81845.7	26952.1	14841	39860.4	46977.3	0

ตารางที่ ก 22 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	7.73	0.16291	1.70079	2.62925	25.4151	25.9313	44.1607
60	3.99	1.35132	7.41006	4.01801	37.3324	49.8882	0
90	5.65	5.97714	5.97714	4.59705	23.5008	59.9479	0
120	5.11	17.6478	16.554	5.25472	25.5595	34.984	0
150	4.57	38.8901	26.1096	9.5573	25.443	0	0
180	3.36	30.4117	16.1369	8.27647	24.7812	20.3937	0
210	2.51	35.0718	18.5242	12.0959	24.6291	9.67906	0
240	2.65	38.8859	12.8053	7.05114	18.9382	22.3195	0
270	3.15	50.0588	16.4845	9.07711	24.3796	0	0

ตารางที่ ก 23 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง

นาทีที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3106.2	29796.6	4707.6	9.59
60	2682.3	28850.4	444.9	10.76
90	2672.8	28858.4	4382.8	10.80
120	2640.4	28777.5	4347.2	10.90
150	2663.7	28850.4	4437.3	10.83
180	2653.3	28962.1	4484.9	10.92
210	2667.5	29029.6	4430.9	10.88
240	2646.4	29039.3	4568.7	10.97
270	2697.7	29195.8	4621.4	10.82

ตารางที่ ก 24 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	45982.3	936939.6	303186.6	283291.6	61487.6	0
60	79070.4	586247.4	820188.3	2105362.1	239926.1	0
90	22924.3	228022.2	208175.3	399119.2	0	0
120	23748.1	155952.4	297987.3	676832.3	83800	0
150	18455.2	125454.8	316352.9	797401.4	173496.2	124723.4
180	29838.0	102301.9	301628.9	839640.8	131309.9	131733.1
210	11112.0	89682	307074.1	854628.6	214717.1	122784.4
240	16935.6	81089.1	288014.3	860661.3	252044.5	102227.6
270	19732.8	82333	278484	842436.5	164203.3	0

ตารางที่ ก 25 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน 160 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	22.13	2.82	57.45	18.59	17.37	3.77	0.00
60	12.68	2.06	15.30	21.41	54.96	6.26	0.00
90	12.35	2.70	26.56	24.25	46.49	0.00	0.00
120	11.52	1.92	12.59	24.06	54.66	6.77	0.00
150	12.07	1.19	8.06	20.33	51.25	11.15	8.02
180	11.39	1.94	6.66	19.63	54.65	8.55	8.57
210	11.65	0.69	5.61	19.19	53.41	13.42	7.67
240	10.92	1.06	5.06	17.99	53.76	15.74	6.39
270	12.14	1.42	5.94	20.08	60.73	11.84	0.00

ตารางที่ ก 26 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3595.2	29760.5	4485.5	8.28
60	2764.2	29170.3	4626.6	10.55
90	2759.9	29107.5	4630	10.55
120	2648.8	29054.2	4520.7	10.97
150	2687	29251.5	4445.3	10.89
180	2721.9	29102.2	3631.5	10.69
210	2662.3	28984.7	4492.3	10.89
240	2683.1	29162	4505.9	10.87
270	2658.4	29105.5	4581.9	10.95

ตารางที่ ก 27 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	45982.3	936939.6	303186.6	283291.6	61487.6	0
60	79070.4	586247.4	820188.3	2105362.1	239926.1	0
90	22924.3	228022.2	208175.3	399119.2	0	0
120	23748.1	155952.4	297987.3	676832.3	83800	0
150	18455.2	125454.8	316352.9	797401.4	173496.2	124723.4
180	29838.0	102301.9	301628.9	839640.8	131309.9	131733.1
210	11112.0	89682	307074.1	854628.6	214717.1	122784.4
240	16935.6	81089.1	288014.3	860661.3	252044.5	102227.6
270	19732.8	82333	278484	842436.5	164203.3	0

ตารางที่ ก 28 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	28.46	1.36	2.78	53.87	21.76	20.23	0
60	8.80	3.95	1.78	80.56	8.40	5.32	0
90	8.85	10.01	10.01	79.28	0.71	0.00	0
120	5.21	13.26	2.00	83.22	1.51	0.00	0
150	5.92	14.98	42.68	41.64	0.70	0.00	0
180	7.60	23.12	2.51	63.02	11.35	0.00	0
210	5.91	27.95	2.19	52.98	16.88	0.00	0
240	6.07	30.35	2.47	54.54	12.65	0.00	0
270	5.38	38.06	2.22	59.08	0.64	0.00	0

ตารางที่ ก 29 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง

นาทีก	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	2820.2	29947.6	4501.6	10.62
60	2671.3	29081.6	4434.2	10.89
90	2696.9	29237.7	4402.1	10.84
120	2664.8	29131.1	4466.1	10.93
150	2669.4	29070.5	4327.2	10.89
180	2668.4	29153.2	4531.1	10.93
210	2644.6	28721.7	4471.7	10.86
240	2718.8	29655.3	4755.7	10.91
270	2688.9	29255.9	4561	10.88

ตารางที่ ก 30 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	98690.5	22430.5	21488.8	115971.9	1488632	2514937
60	71926.5	10367.9	18863.9	15600.7	372649.9	2764650
90	36170.6	11161.7	25399.1	12712.5	38125.4	1518626
120	7800.4	39169.3	4921.4	32712.5	0	435998.6
150	41350	16239.3	47771.2	32274.1	0	0
180	71411.7	100864.4	58207.9	53279.2	0	0
210	37138.3	38767	5613.4	58877.3	0	0
240	9752	32242.5	1862	7417.7	0	0
270	39227.2	6299.8	7164.7	33828.7	0	0

ตารางที่ ก 31 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	5.97	2.32	0.53	0.50	2.72	34.93	59.01
60	3.60	2.21	0.32	0.58	0.48	11.45	84.96
90	4.01	2.20	0.68	1.55	0.77	2.32	92.48
120	3.20	1.50	7.52	0.95	6.28	0.00	83.75
150	3.57	30.04	11.80	34.71	23.45	0.00	0.00
180	3.26	25.17	35.55	20.51	18.78	0.00	0.00
210	3.84	26.45	27.61	4.00	41.94	0.00	0.00
240	3.42	19.02	62.88	3.63	14.47	0.00	0.00
270	3.66	45.34	7.28	8.28	39.10	0.00	0.00

ตารางที่ ก 32 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3271.1	29268.4	4309.5	8.95
60	2753.7	29003.4	4214.1	10.53
90	2610	28891.5	4211.1	11.07
120	2735.6	29079	4209.7	10.63
150	3625.4	27859.7	4281.5	7.68
180	3237.3	30035.7	4458.4	9.28
210	2761.6	29318.9	4529.6	10.62
240	2645.5	29240.6	4480.4	11.05
270	2688.9	29255.9	4561	10.88

ตารางที่ ก 33 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	8230.4	8530.4	9844.9	280877.9	2894622	4544878
60	4409.1	10751.5	7744.6	4096.3	370780.6	2965959
90	2653.2	8450	5053.3	5095.3	60507.6	2634204
120	50020.2	8282.3	2719.5	1468.5	26803.1	2036176
150	57389.5	7637.4	6037.4	0	0	1467478
180	46779.4	11296.6	3953.5	0	5553.3	1320139
210	19570.3	1592.1	4238.1	0	0	219051.3
240	82785.5	5122	22761.7	35697.4	0	0
270	60769.1	10008.2	31682.8	86238.5	0	0

ตารางที่ ก 34 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	20.77	0.11	0.11	0.13	3.63	37.36	58.67
60	6.74	0.13	0.32	0.23	0.12	11.02	88.17
90	1.98	0.10	0.31	0.19	0.19	2.23	96.99
120	5.88	2.35	0.39	0.13	0.07	1.26	95.80
150	31.96	3.73	0.50	0.39	0.00	0.00	95.38
180	17.85	3.36	1.16	0.28	0.00	0.40	94.79
210	5.99	8.01	0.65	1.73	0.00	0.00	89.61
240	2.13	56.56	3.50	15.55	24.39	0.00	0.00
270	2.34	32.20	5.30	16.79	45.70	0.00	0.00

ตารางที่ ก 35 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3677.7	29486.1	4269.3	8.02
60	2893.6	29453.8	4249.9	10.18
90	2766.8	29032.3	4177.9	10.49
120	2684.4	28905.9	4132	10.77
150	2668.1	28910.7	4174.5	10.84
180	2719.2	29051.9	4178.5	10.68
210	2733	29106.9	4241.4	10.65
240	2686.6	29114.7	4346	10.84
270	2686.1	29041.4	4304.5	10.81

ตารางที่ ก 36 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	8230.4	8530.4	9844.9	280877.9	2894622	4544878
60	4409.1	10751.5	7744.6	4096.3	370780.6	2965959
90	2653.2	8450	5053.3	5095.3	60507.6	2634204
120	50020.2	8282.3	2719.5	1468.5	26803.1	2036176
150	57389.5	7637.4	6037.4	0	0	1467478
180	46779.4	16201.6	3953.5	0	5553.3	1320139
210	19570.3	1592.1	0	0	0	219051.3
240	51103.1	14709.6	4834.6	1108.3	0	0
270	56006.7	12754.8	3005.9	9664.5	0	0

ตารางที่ ก 37 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	29.01	0.11	0.11	0.13	3.63	37.36	58.67
60	9.87	0.13	0.32	0.23	0.12	11.02	88.17
90	7.09	0.10	0.31	0.19	0.19	2.23	96.99
120	4.65	2.35	0.39	0.13	0.07	1.26	95.80
150	4.06	3.73	0.50	0.39	0.00	0.00	95.38
180	5.40	3.36	1.16	0.28	0.00	0.40	94.79
210	5.70	8.15	0.66	0.00	0.00	0.00	91.19
240	4.04	71.22	20.50	6.74	1.54	0.00	0.00
270	4.27	68.78	15.66	3.69	11.87	0.00	0.00

ตารางที่ ก 38 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3155.1	29686.3	4594.6	9.41
60	2715.9	28896.3	4570.4	10.64
90	2648.8	28871.1	4520.3	10.90
120	2607.6	28841.1	4511.4	11.06
150	2676.4	28850.8	4676.4	10.78
180	2652.2	28969.2	4596.6	10.92
210	2654.7	28986.2	4653.5	10.92
240	2605.6	28893.1	4638.1	11.09
270	2641.4	28943.4	4670.3	10.96

ตารางที่ ก 39 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	72908.8	43867.7	56306	31926.8	0	0
60	89128.6	38529.7	37038.4	26837.2	0	0
90	95028.8	44920	36722.4	18122.4	0	0
120	108472	46753.8	37916.9	17417.9	0	0
150	97531.1	42838.5	37398.8	11780.8	0	0
180	106797.9	44625.3	50517.3	13009.2	0	0
210	93682.6	42378.2	29593.7	19567.4	0	0
240	111025.1	43452.7	44278.9	18772.7	0	0
270	79811.9	38939.9	9572.1	37069.1	17387.3	0

ตารางที่ ก 40 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	16.60	35.56	21.40	27.47	15.57	0.00	0.00
60	5.69	46.53	20.12	19.34	14.01	0.00	0.00
90	3.38	48.78	23.06	18.85	9.30	0.00	0.00
120	1.96	51.52	22.20	18.01	8.27	0.00	0.00
150	4.45	51.45	22.60	19.73	6.22	0.00	0.00
180	3.18	49.69	20.76	23.50	6.05	0.00	0.00
210	3.21	50.58	22.88	15.98	10.56	0.00	0.00
240	1.71	51.04	19.98	20.36	8.63	0.00	0.00
270	2.87	43.67	21.30	5.24	20.28	9.51	0.00

ตารางที่ ก 41 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง

นาทีก	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3056.5	31241.6	2487.1	10.22
60	2658.1	29970.5	1074.6	11.28
90	2702.4	30071.7	2184.7	11.13
120	2668.6	29827.2	2297.7	11.18
150	2628	29916	2318.3	11.38
180	3141.5	29766.7	2384.2	9.48
210	2564.3	30062.3	2336.6	11.72
240	2680.8	30143.5	2333.8	11.24
270	2661.2	30375.7	2415.1	11.41

ตารางที่ ก 42 แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	61336.5	294624.2	102947.8	124997.8	17160.5	0
60	3729.6	97175.3	279073.1	12263.3	56525.5	0
90	106281.5	154487.7	4672.6	6774.9	0	0
120	104679.9	98676.2	5321.4	10151.5	7312.1	0
150	17578	20208.2	5954	0	0	0
180	155869.4	38972.3	44585.6	40150.5	65938.3	0
210	157928.4	43746.4	20572.3	11895.5	0	0
240	239317.8	78004.4	35672.2	13899	0	0
270	171733.6	46301.5	30985.1	8314.8	0	0

ตารางที่ ก 43 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 6 ชั่วโมง

เวลา (นาทีก)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	20.13	10.20	49.02	17.13	20.80	2.86	0.00
60	11.90	0.83	21.65	62.19	2.73	12.60	0.00
90	13.05	39.07	56.73	1.72	2.49	0.00	0.00
120	12.67	46.29	43.63	2.35	4.49	3.23	0.00
150	11.05	85.63	11.10	3.27	0.00	0.00	0.00
180	25.96	45.44	11.21	12.83	11.55	18.97	0.00
210	8.40	75.85	13.86	6.52	3.77	0.00	0.00
240	12.14	57.38	26.06	11.92	4.64	0.00	0.00
270	10.81	66.74	17.99	12.04	3.23	0.00	0.00

ตารางที่ ก 44 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	2969.2	29519.8	4446.9	9.94
60	2642.6	28936.2	4215.7	10.95
90	2634.2	28860.8	4096.6	10.96
120	2664	28896.9	4092.5	10.85
150	2556.5	28903.1	4212.2	11.31
180	2646.6	29115.8	4233.2	11.00
210	2739.7	29081.3	3468.7	10.61
240	2704.6	29128.7	4469.6	10.77
270	2661.2	30375.7	2415.1	11.41

ตารางที่ ก 45 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	97991.6	321713.7	43775.1	1274897.8	82479.5	221106.3
60	128872.2	270099.8	28001.7	17541.9	45405.1	0
90	99745.5	138674.9	20059.5	246743.9	0	0
120	98458.4	92497.9	22400.8	806378.2	0	0
150	97911.6	61222.5	22457.9	461040	0	0
180	-	-	-	-	-	-
210	89743.2	43178	17342.3	671385.7	0	0
240	82841	41012.4	25558	763787.4	0	0
270	133510.3	38199.8	22163	893459.9	0	0

ตารางที่ ก 46 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 8 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	9.94	4.80	15.76	2.14	62.43	4.04	10.83
60	0.81	26.30	55.13	5.72	3.58	9.27	0.00
90	0.75	21.40	21.39	4.30	52.91	0.00	0.00
120	1.74	9.66	9.07	2.20	79.08	0.00	0.00
150	1.74	-	-	-	-	-	-
180	3.34	10.92	5.26	2.11	81.71	0.00	0.00
210	3.84	9.07	4.49	2.80	83.64	0.00	0.00
240	2.44	12.91	3.49	2.02	81.58	0.00	0.00
270	2.25	12.28	3.51	2.04	82.17	0.00	0.00

ตารางที่ ก 47 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 13 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	2969.2	29519.8	4446.9	9.94
60	2642.6	28936.2	4215.7	10.95
90	2634.2	28860.8	4096.6	10.96
120	2664	28896.9	4092.5	10.85
150	2556.5	28903.1	4212.2	11.31
180	2646.6	29115.8	4233.2	11.00
210	2739.7	29081.3	3468.7	10.61
240	2704.6	29128.7	4469.6	10.77
270	2661.2	30375.7	2415.1	11.41

ตารางที่ ก 48 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	92693.8	1141068.2	1225192.7	13541392.4	16695111.3	35900218.6
60	118855.4	630913.3	199312.3	1695945.3	3501738	41218922.2
90	121368.2	306250.7	64215.9	239836.8	692881.9	32359919.1
120	125026	196768.9	49803.8	69778.9	128153	22457538.7
150	129449.5	147380.9	61830.8	41078.1	0	24023278.3
180	147279	118054.6	64904.1	87840.8	16107.7	14331725.1
210	139768.6	114146.5	9805.1	41698.2	0	541826.7
240	196495.9	103542.2	53596.3	101541.9	47703.4	405819.8
270	171114.4	98307.1	82136.6	12365.9	0	0

ตารางที่ ก 49 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 13 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	6.32	0.14	1.66	1.79	19.74	24.34	52.34
60	4.00	0.25	1.33	0.42	3.58	7.39	87.02
90	2.51	0.36	0.91	0.19	0.71	2.05	95.78
120	3.38	0.54	0.85	0.22	0.30	0.56	97.53
150	1.54	0.53	0.60	0.25	0.17	0.00	98.44
180	1.21	1.00	0.80	0.44	0.59	0.11	97.06
210	0.90	16.50	13.47	1.16	4.92	0.00	63.95
240	0.89	21.62	11.39	5.90	11.17	5.25	44.66
270	0.81	47.02	27.01	22.57	3.40	0.00	0.00

ตารางที่ ก 50 แก๊สสารตั้งต้น Ar/H₂/CO/CO₂ = 3/60/32/5 หลังทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

นาที่ที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส CO/Ar
	Ar	CO	CO ₂	
30	3464.4	29439.4	4853.3	8.50
60	2800.2	28924	4604	10.33
90	2636	28919.8	4752	10.97
120	2588.4	28794.5	4682.6	11.12
150	2641.9	28778.4	4718.3	10.89
180	2651.5	28758.6	4760.9	10.85
210	2587.3	28673.5	4772.7	11.08
240	2603	28642.4	4754.6	11.00
270	2587.1	28594.5	4795.3	11.05

ตารางที่ ก 51 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาที่)	พื้นที่					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
30	426224.9	1094336.9	285493.8	884269.2	1043217.8	575299.5
60	560684	931461.9	495447.4	469491.1	420202.9	434504.7
90	833402.6	701286.8	742834.7	729256.2	240359.7	473725.6
120	1159202.2	752363.9	985628.6	973105.8	776873.3	530166.8
150	1395698.2	824454.6	1179981.4	1249367.2	1096989.4	856250.9
180	1708658.4	936580.1	1456551.6	1626297.7	1488017.2	1233996.9
210	1937953.8	1023870.1	1641726.5	1898623	1910252.6	1654192.1
240	2208215.6	1118560.4	1832808.8	2108644.6	2300330.1	1687684.7
270	2466097.5	1215063.9	2023054	2340102.8	2332982.8	1579212.5

ตารางที่ ก 52 แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO(Co)-ZSM-5 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสและเวลา 24 ชั่วโมง

เวลา (นาที)	% CO conversion	% C1	% C2	% C3	% C4	% C5	% C6
30	6.32	0.14	1.66	1.79	19.74	24.34	52.34
60	4.00	0.25	1.33	0.42	3.58	7.39	87.02
90	2.51	0.36	0.91	0.19	0.71	2.05	95.78
120	3.38	0.54	0.85	0.22	0.30	0.56	97.53
150	1.54	0.53	0.60	0.25	0.17	0.00	98.44
180	1.21	1.00	0.80	0.44	0.59	0.11	97.06
210	0.90	16.50	13.47	1.16	4.92	0.00	63.95
240	0.89	21.62	11.39	5.90	11.17	5.25	44.66
270	0.81	47.02	27.01	22.57	3.40	0.00	0.00



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5

อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1TEOS: 0.25TPAOH: 0.025Al(NO₃)₃·9H₂O: 80H₂O.(Si/Al 40)

ปริมาณน้ำปราศจากไอออน (H₂O) 30 ml ดังนั้น โมลของ H₂O

$$= 30 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}}$$

$$= 1.67 \text{ mol}$$

ปริมาณสาร Al(NO₃)₃·9H₂O (กรัม)

$$= 0.0250 \text{ mol Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \times \frac{375.134 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{30 \text{ ml H}_2\text{O}}{18 \text{ g/mol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{1}{80 \text{ mol H}_2\text{O}}$$

$$= 0.1953$$

ปริมาตร (ml) ของ TEOS (คำนวณจากความเข้มข้น 100%)

$$= \frac{30 \text{ ml H}_2\text{O}}{18 \text{ g/mol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol TEOS}}{80 \text{ mol H}_2\text{O}} \times \frac{208.33 \text{ g TEOS}}{1 \text{ mol TEOS}} \times \frac{1 \text{ ml TEOS}}{0.94 \text{ g TEOS}}$$

$$= 4.63 \text{ ml}$$

ปริมาตร (ml) ของ TPAOH (คำนวณจากความเข้มข้น 20.34%)

$$= \frac{30 \text{ ml H}_2\text{O}}{18 \text{ g/mol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{0.25 \text{ mol TPAOH}}{80 \text{ mol H}_2\text{O}} \times \frac{203.37 \text{ g TPAOH}}{1 \text{ mol TPAOH}} \times \frac{1}{0.2034}$$

$$= 5.22 \text{ ml}$$

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO-ZSM-5 สำหรับการสังเคราะห์แก๊สแอลพีจี

กำหนดให้ สัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuO/ZnO:HZSM-5 เท่ากับ 1:1

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม (CuO/ZnO-ZSM-5)

จากน้ำหนักรวม คือ CuO/ZnO 0.125 กรัม + ZSM-5 0.125 กรัม = 0.25 กรัม

ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม (CuO/ZnO-ZSM-5) ต้องใช้ CuO/ZnO 0.125 กรัมต่อ ZSM-5 0.125 กรัม

2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\begin{aligned}
 - \text{ ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์} &= \frac{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{\text{เข้า}} - \left(\frac{CO}{Ar}\right)_{\text{ออก}}}{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{\text{เข้า}}} \times 100 \\
 &= \frac{(11.54 - 6.99) \times 100}{11.54} \\
 &= 39.73
 \end{aligned}$$

3. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สแอลพีจี

$$\begin{aligned}
 - \text{ ร้อยละการเลือกเกิด } C_3 + C_4 &= \frac{\text{mol } C_3 \text{ output}}{\text{Total HC output}} \times 100 + \\
 &\quad \frac{\text{mol } C_4 \text{ output}}{\text{Total HC output}} \times 100
 \end{aligned}$$

$$\text{mol } C_3 \text{ output} = \text{mol gas output} \times \frac{\text{area } C_3}{\text{area } C_3 \text{ STD}} \times 1$$

$$\text{mol gas output} = \frac{\text{Flow rate}}{22,400}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนฤมล ทองขาว เกิดเมื่อวันที่ 11 กันยายน พ.ศ.2532 ที่จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปี พ.ศ.2555 และ ได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรระดับปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2557

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “PREPARATION OF CuO/ZnO-ZSM-5 CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS AND HYDROTHERMAL SYNTHESIS FOR LPG PRODUCTION” จัดขึ้นโดย 1)International Symposium on Chemical Engineering (ISCHE2013) วันที่ 6-8 ธันวาคม พ.ศ. 2556 ที่เมือง BUSAN ประเทศเกาหลีใต้ 2)งาน The 5th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 20th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals and Polymer. จัดขึ้นโดยศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ วันที่ 22 เมษายน 2557 ที่ศูนย์ประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 3) 8th International Conference on Materials science and Technology (MSAT-8) วันที่ 15-16 ธันวาคม 2557 ที่โรงแรม Swissotel Le Concorde กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย