

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรโดยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส
สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี

นางสาวสุดารัตน์ ชัยวัฒน์โยธิน



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 NANO Cu/ZnO CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS FOR
LPG SYNTHESIS

Miss Sudarat Chaiwatyothin



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	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรโดยอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไฟโรไลซิสสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี
โดย	นางสาวสุภารัตน์ ชัยวัฒน์โยธิน
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร. ธาราพงษ์ วิทิตสานต์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุญาติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒิกษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร. ธาราพงษ์ วิทิตสานต์)

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

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

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี ทองคำ)

สุดารัตน์ ชัยวัฒน์โยธิน : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตร โดยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี (PREPARATION OF NANO Cu/ZnO CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS FOR LPG SYNTHESIS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร. ธรพวงษ์ วิทิตสานต์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 149 หน้า.

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสสำหรับการผลิตแอลพีจี ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายอะคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และซิงก์ไนเตรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ภายใต้อุณหภูมิการไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส โดยหมอกถูกผลิตขึ้นจากสารละลายด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่มีความถี่ประมาณ 1.7 เมกะเฮิร์ตซ์ อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวง และวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และทางเคมีด้วย X-ray diffraction, Temperature-programmed reduction, Scanning electron microscope, Nitrogen adsorption-desorption และ Energy dispersive X-ray spectrometer พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.63 ถึง 1.21 ไมโครเมตร อนุภาคที่เตรียมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีการกระจายของขนาดและรูปร่างที่ความสม่ำเสมอที่สุดเมื่อเทียบกับภาวะอื่นๆ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa และสัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{Ar}$ เท่ากับ 60:32:5:3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในสถานะก๊าซ และถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วงแรกและลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 31.18 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C_3+C_4) เท่ากับ 56.00 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 6.27 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C_3+C_4) เท่ากับ 61.65 เปอร์เซ็นต์

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

5572146723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: UTRASONIC SPRAY PYROLYSIS / CU/ZNO / LPG

SUDARAT CHAIWATYOTHIN: PREPARATION OF NANO Cu/ZnO CATALYST BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS FOR LPG SYNTHESIS. ADVISOR: PROF. THARAPONG VITIDSANT, Dr. de L'INPT ., CO-ADVISOR: ASST. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 149 pp.

Preparation of nano Cu/ZnO catalyst by ultrasonic spray pyrolysis (USP) for LPG production was examined. Hollow spherical particles were obtained using an aqueous solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at different concentration of 0.05, 0.1 and 0.5 molar under the pyrolysis temperature of 600, 700 and 800°C. Mists of the solution were generated from the starting solution with ultrasonic vibrators at frequency of ~1.7 MHz. The physicochemical properties of catalysts were characterized by X-ray diffraction, Temperature-programmed reduction, Scanning electron microscope, Nitrogen adsorption-desorption and Energy dispersive X-ray spectrometer. The results showed that increasing in precursor concentration resulted in a large particle and particles size distributed in a range of 0.63-1.21 micron. Particles prepared at pyrolysis temperature 700°C exhibited homogeneous in size and shape compared to other temperature. The catalytic activity of nano Cu/ZnO-Pd- β catalysts was performed in a fixed-bed reactor for synthesizing LPG. The reaction took place at 260°C, 3.0 MPa, and the ratio of $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{Ar} = 60:32:5:3$. All the products from the reactor were in gaseous state, and analyzed by online gas chromatography. The results showed that CO conversion was high but decreased rapidly with increasing reaction time. Cu/ZnO catalyst prepared by co-precipitation found that CO conversion was 31.18 % with selectivity of LPG was 56.00 %. While Cu/ZnO catalyst prepared at 0.1 M 800°C by ultrasonic spray pyrolysis found that CO conversion was 6.27 % with selectivity of LPG was 61.65 %.

Department: Chemical Technology

Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology

Advisor's Signature

Academic Year: 2014

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือในงานวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนต์รี ทองคำ กรุณาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำ และแก้ไขข้อผิดพลาดให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ และช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน และภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบทุนอุดหนุนการวิจัยนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคผู้ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำปรึกษา แนะนำ ช่วยเหลือและให้กำลังใจในการทำวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วง

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	1
สารบัญตาราง.....	8
บทที่ 1 บทนำ.....	12
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	12
1.2 วัตถุประสงค์.....	13
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	13
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	13
บทที่ 2 ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	15
2.1 ก๊าซสังเคราะห์ (Syngas).....	15
2.2 เมทานอล (Methanol).....	16
2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME).....	17
2.3.1 เทคโนโลยีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์.....	17
2.3.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง.....	18
2.4 แอลพีจี (LPG).....	19
2.4.1 คุณสมบัติของแอลพีจี.....	20
2.4.2 ข้อดีของการใช้แอลพีจี.....	21
2.4.3 การผลิตแอลพีจี.....	23
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	27

2.5.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	28
2.5.3 การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activation)	34
2.5.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	35
2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	42
3.1 สารเคมีและก๊าซที่ใช้ในงานวิจัย	42
3.1.1 สารเคมี.....	42
3.1.2 ก๊าซ	42
3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	43
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	45
3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	45
3.3.2 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX).....	46
3.3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD).....	46
3.3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน (BET).....	48
3.3.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR).....	48
3.3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (TEM)	49
3.3.7 แก๊สโครมาโทกราฟี (GC).....	50
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์.....	51
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 50:50 ด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส.....	51
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 50:50 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	52

3.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-แพลเลเดียมเบต้าซี โพลีอัตรส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1 สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี	53
3.5 การสังเคราะห์แอลพีจี.....	53
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	55
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	55
4.1.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์	55
4.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์ด้วยอัตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส.....	64
4.1.3 ผลของการไฟโรไลซิสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วย เทคนิค อัตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส.....	75
4.1.4 ผลของการเติม ZrO_2 และ Al_2O_3	87
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	89
4.2.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่มีต่อการสังเคราะห์ แอลพีจี.....	90
4.2.2 ผลของความเข้มข้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อการ สังเคราะห์แอลพีจี	92
4.2.3 ผลของอุณหภูมิการไฟโรไลซิสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ต่อการสังเคราะห์แอลพีจี	95
4.2.4 ผลของอัตราการไหลที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี	97
4.2.5 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี.....	99
4.2.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี	101
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	102
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	102
5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์.....	102

5.1.2 การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์	102
5.2 ข้อเสนอแนะ	103
รายการอ้างอิง	104
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์	110
ภาคผนวก ข ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	113
ภาคผนวก ค ข้อมูลการสังเคราะห์แอลพีจี	119
ภาคผนวก ง การคำนวณการสังเคราะห์แอลพีจี	145
ภาคผนวก จ ผลการสังเคราะห์แอลพีจี	147
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	149



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME synthesis) หรือ กระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol dehydration)	17
รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME synthesis).....	18
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างปฐภูมิ TO_4 (SiO_4 และ AlO_4) และ T-O-T	25
รูปที่ 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอิมเพรแกนซ์.....	29
รูปที่ 2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการตกตะกอน	30
รูปที่ 2.6 การดูดซับ H_2PtCl_6 บน $\gamma-Al_2O_3$	31
รูปที่ 2.7 กระบวนการอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส.....	31
รูปที่ 2.8 ระบบการเกิดหมอกของสารละลายเริ่มต้นโดยการอัลตราโซนิค.....	32
รูปที่ 2.9 ลักษณะอนุภาคที่ได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส	33
รูปที่ 2.10 สันฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมจากวิธีสเปรย์	34
รูปที่ 2.11 รูปแบบการเกิดพอยซอนิงบนพื้นผิวโลหะด้วยซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ เอทิลีน.....	36
รูปที่ 2.12 การเกิดตะกรันคาร์บอน และโค้กบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา	37
รูปที่ 2.13 โมเดลการขยายขนาดของผลึกเนื่องจากการซินเทอริง (A) การเคลื่อนย้ายของอะตอม (B) การเคลื่อนย้ายของผลึก.....	38
รูปที่ 3.1 เครื่องอัลตราโซนิค.....	44
รูปที่ 3.2 เตาควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ	44
รูปที่ 3.3 ปืนสุญญากาศ	44
รูปที่ 3.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง	44
รูปที่ 3.5 เตาเผา.....	44
รูปที่ 3.6 ตู้อบ	44
รูปที่ 3.7 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล.....	45

รูปที่ 3.8 ชุดคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	45
รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX).....	46
รูปที่ 3.11 เครื่อง X-ray diffractometer	47
รูปที่ 3.12 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน.....	48
รูปที่ 3.13 อุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์การเกิดรีดักชัน	49
รูปที่ 3.14 แก๊สโครมาโทกราฟี (GC).....	51
รูปที่ 3.15 แผนผังเครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ยไฟโรไลซิส.....	52
รูปที่ 3.16 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ยไฟโรไลซิส	52
รูปที่ 3.17 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการตกตะกอนร่วม	53
รูปที่ 3.18 แผนผังเครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี.....	54
รูปที่ 3.19 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี.....	54
รูปที่ 4.1 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วม (65°C) (a) กำลังขยาย 5000เท่า (b) กำลังขยาย 8000 เท่า และอัลตราโซนิกสเปร์ยไฟโรไลซิส (800°C) (c) กำลังขยาย 5000เท่า (d) กำลังขยาย 8000 เท่า.....	57
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (x30000 และ x100000) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วม (65°C) (a) กำลังขยาย 30000 เท่า (b) กำลังขยาย 100000 เท่า และอัลตราโซนิกสเปร์ยไฟโรไลซิส (800°C) (c) กำลังขยาย 30000เท่า (d) กำลังขยาย 100000 เท่า	59
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ยไฟโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ	

- CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
(a) ตกตะกอนร่วม (65°C) (b) อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (800°C)..... 60
- รูปที่ 4.4 โพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วย อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสและการตกตะกอนร่วมความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 63
- รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.5 M 65
- รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์..... 66
- รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (x30000) ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0.05 M (b) 0.1 M..... 68
- รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ก่อนแคลไซน์ (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.5 M..... 69
- รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียสอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 (a) Non-calcine (b) Calcine 300°C 1 ชั่วโมง..... 70
- รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.5 M..... 71

- รูปที่ 4.11 โพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์..... 74
- รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การไพโรไลซิสต่างๆ (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C..... 76
- รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส..... 77
- รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (x30000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การไพโรไลซิสต่างๆ (a) 700°C (b) 800°C..... 79
- รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) non-calcine (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C..... 80
- รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆก่อนการแคลไซน์ (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C..... 81
- รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 (a) Non-calcine (b) Calcine (300°C 1 ชั่วโมง)..... 82
- รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ

- 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไหลของแก๊สต่างๆ
(a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C 83
- รูปที่ 4.19 โพรไฟล์ระดับชั้นของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไหลของแก๊ส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส 86
- รูปที่ 4.20 โพรไฟล์ระดับชั้นของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไหลของแก๊ส 800 องศาเซลเซียส 87
- รูปที่ 4.21 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ Pd-β ซีโอไลต์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar=65:32:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO: Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1) 90
- รูปที่ 4.22 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไหลของแก๊ส 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO: Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1) 92
- รูปที่ 4.23 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไหลของแก๊สต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO : Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1) 95
- รูปที่ 4.24 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่อัตราการไหลแตกต่างกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 ปริมาณตัวเร่ง

- ปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (0.1 M การตกตะกอนร่วม): Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)..... 97
- รูปที่ 4.25 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 อัตราการไหล 20 ml/min อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.1 M 800°C USP): Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)..... 99
- รูปที่ ข 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (a) กำลังขยาย 30000 เท่า (b) กำลังขยาย 50000 เท่า..... 113
- รูปที่ ข 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (a),(b) กำลังขยาย 40000 เท่า (c),(d) กำลังขยาย 50000 เท่า..... 113
- รูปที่ ข 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไฟโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (a) กำลังขยาย 40000 เท่า (b) กำลังขยาย 50000 เท่า..... 114
- รูปที่ ข 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมการตกตะกอนร่วม (a) กำลังขยาย 10000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า..... 114
- รูปที่ ข 5 ผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การไฟโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง..... 117

- รูปที่ ข 6 โพรไฟล์รีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆ 118
- รูปที่ ข 7 โพรไฟล์รีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆ 118
- รูปที่ จ 1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ ที่มีต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ เท่ากับ 6/3/0.5/0.5 (สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 อัตราการไหล 10 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ : Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)..... 147
- รูปที่ จ 2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์หลังปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอลพีจีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ เท่ากับ 6/3/0.5/0.5 (สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 อัตราการไหล 10 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัมอัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ : Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1) (a) Pd-β ซีโอไลต์ (b) การตกตะกอนร่วม (c) อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส..... 148

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของโพรเพน บิวเทน และของผสมระหว่างโพรเพน/ บิวเทน (LPG).....	19
ตารางที่ 2.2 การจำแนกชนิดของซีไอไลต์ตามขนาดรูพรุน.....	26
ตารางที่ 2.3 สารพอยซอริงของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการที่สำคัญ.....	36
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม.....	55
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม	61
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม	62
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EDX	64
ตารางที่ 4.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตรา โซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์.....	67
ตารางที่ 4.6 ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์	72
ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์	73
ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ที่การไฟโรไลซิส 600 700 และ 800 องศา เซลเซียส.....	75
ตารางที่ 4.9 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตรา โซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิการไฟโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส	78

ตารางที่ 4.10 ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศา เซลเซียส.....	84
ตารางที่ 4.11 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอป เปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส	85
ตารางที่ 4.12 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-βซีโอไลต์เตรียมด้วย อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที	91
ตารางที่ 4.13 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-βซีโอไลต์เตรียมด้วย อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที	94
ตารางที่ 4.14 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-βซีโอไลต์เตรียมด้วย อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที	96
ตารางที่ 4.15 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -Pd-βซีโอไลต์ ที่อัตราการไหล 10 และ 20 มิลลิลิตร/นาที ในการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที.....	98
ตารางที่ 4.16 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd-βซีโอไลต์ที่น้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 กรัม ในการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที.....	100
ตารางที่ 4.17 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-0.5%Pd/ZSM-5 ที่ อุณหภูมิการสังเคราะห์แอลพีจีแตกต่างกันที่เวลา 240 นาที.....	101
ตารางที่ ข 1 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตรา โซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ ความเข้มข้นต่างๆ.....	115
ตารางที่ ข 2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตรา โซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ	

CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ ความเข้มข้นต่างๆ.....	115
ตารางที่ ข 3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไฟโรไลซิสต่างๆ	115
ตารางที่ ข 4 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไฟโรไลซิสต่างๆ	116
ตารางที่ ข 5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การไฟโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่างๆ โดยแคลไซน์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	116
ตารางที่ ค 1 ก๊าซสังเคราะห์ H ₂ :CO:CO ₂ :Ar = 60:32:5:3 ก่อนการทำปฏิกิริยา.....	119
ตารางที่ ค 2 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	119
ตารางที่ ค 3 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	120
ตารางที่ ค 4 ก๊าซมาตรฐาน 1 เปอร์เซนต์	120
ตารางที่ ค 5 ก๊าซสังเคราะห์ H ₂ :CO:CO ₂ :Ar = 60:32:5:3 ก่อนการทำปฏิกิริยา.....	121
ตารางที่ ค 6 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	121
ตารางที่ ค 7 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	122
ตารางที่ ค 8 ก๊าซสังเคราะห์ H ₂ :CO:CO ₂ :Ar = 60:32:5:3 ก่อนการทำปฏิกิริยา.....	123
ตารางที่ ค 9 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	123
ตารางที่ ค 10 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	124
ตารางที่ ค 11 ก๊าซสังเคราะห์ H ₂ :CO:CO ₂ :Ar = 60:32:5:3 ก่อนการทำปฏิกิริยา.....	125
ตารางที่ ค 12 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	125
ตารางที่ ค 13 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	126
ตารางที่ ค 14 ก๊าซสังเคราะห์ H ₂ :CO:CO ₂ :Ar = 60:32:5:3 ก่อนการทำปฏิกิริยา.....	127
ตารางที่ ค 15 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	127
ตารางที่ ค 16 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ.....	128

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

แอลพีจี (LPG) เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายทั่วโลก และในบางครั้งถือเป็นพลังงานหลัก ยิ่งในปัจจุบันที่ราคาพลังงานน้ำมันเพิ่มมากขึ้นอย่างก้าวกระโดด การใช้ก๊าซจึงถือเป็นทางเลือกหนึ่งที่ดี ซึ่งแอลพีจีสามารถสังเคราะห์โดยใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ โดยทั่วไปแอลพีจีจะบอกลังโพรเพน และบิวเทนอาจอยู่แยกกันหรือผสมกันก็ได้ ซึ่งมีการใช้งานในด้านพลังงานอย่างกว้างขวาง เช่น เกษตรกรรม และอุตสาหกรรม เทคโนโลยีการสังเคราะห์ แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์มีด้วยกัน 3 วิธี คือ การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง (Direct method) การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยผ่านเมทานอล (Methanol)/ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether, DME) (Semi-direct method) และการสังเคราะห์แอลพีจีผ่านโอเลฟินที่ได้จากเมทานอล/ไดเมทิลอีเทอร์ (Indirect method) [1] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ และซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแพร่หลายในการสังเคราะห์เมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ในการสังเคราะห์โพรเพน และบิวเทนจากก๊าซสังเคราะห์ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้จากวิธีการตกตะกอน (Precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) อิมเพร็กเนชัน (Impregnation) ในปัจจุบันมีอีกวิธีการหนึ่งที่มีความสนใจในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสเปรย์ให้เกิดละอองของสารละลายเกิดเป็นอะตอมของสารละลาย และให้ความร้อนกับละอองสารละลายเกิดเป็นอนุภาคของแข็ง ก๊าซจะเป็นตัวพาละอองของเหลวเข้าไปในท่อที่ให้ความร้อน ทำให้ตัวทำละลายในละอองสารละลายถูกระเหย และเกิดเป็นอนุภาคของแข็ง อนุภาคของแข็งถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงในท่อเพื่อให้เปลี่ยนเฟสไปตามที่ต้องการซึ่งอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสมีข้อดี คือ การทำงานง่ายมีความต่อเนื่อง อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม และการกระจายของขนาดอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ ซึ่งเป็นวิธีการที่น่าสนใจแต่ยังไม่เคยนำมาประยุกต์ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

ในงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง (Direct method) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ และซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแพร่หลายในการสังเคราะห์เมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ในการสังเคราะห์โพรเพน และบิวเทนจากก๊าซสังเคราะห์

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis)
2. ศึกษาการสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส สำหรับผลิตแอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส
 - 2.1 ความเข้มข้นของสารละลายผสมคอปเปอร์ไนเตรทและซิงก์ไนเตรทในช่วง 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์
 - 2.2 อุณหภูมิในช่วง 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส
3. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้
 - 3.1 วิเคราะห์ขนาดและรูปร่างโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)
 - 3.2 วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)
 - 3.3 วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffractometer, XRD)
 - 3.4 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption measurement
 - 3.5 วิเคราะห์การรีดิวซ์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction of H₂, TPR)

4. สังเคราะห์แอลพีจีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed bed reactor)
5. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง



บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

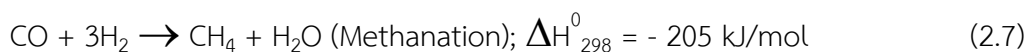
2.1 ก๊าซสังเคราะห์ (Syngas)

โดยทั่วไปก๊าซสังเคราะห์เป็นก๊าซผสมที่มีองค์ประกอบหลัก คือ ไฮโดรเจน (H_2) และ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แต่อาจมีองค์ประกอบอื่นๆ เช่น มีเทน (CH_4) ไนโตรเจน (N_2) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไอน้ำ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น [2]

ก๊าซสังเคราะห์สามารถสังเคราะห์ได้จากก๊าซธรรมชาติ ชีวมวล หรือถ่านหิน ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงและสารเคมีต่างๆ [3] ซึ่งก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากชีวมวลโดยผ่านกระบวนการแกสซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการแปรรูปชีวมวลหรือสารอินทรีย์ ซึ่งมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Carbonaceous Materials) โดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ของชีวมวล ปฏิกิริยาหลักที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการแกสซิฟิเคชัน คือ Combustion (การทำปฏิกิริยากับออกซิเจน) Boudouard reaction (การทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์) และ Steam gasification (การทำปฏิกิริยากับไอน้ำ) แสดงดังสมการที่ 2.1 ถึง 2.4 [4]



และปฏิกิริยาอื่นๆที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแกสซิฟิเคชัน แสดงดังสมการที่ 2.5 ถึง 2.7



โดยก๊าซสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนไปเป็นเชื้อเพลิงเหลวได้โดยผ่านกระบวนการพื้นฐาน [3] ดังต่อไปนี้

(1) Higher alcohols เป็นกระบวนการที่เน้นการสังเคราะห์เอทานอลเป็นส่วนใหญ่ แต่ยังมี การผลิตที่ต่ำ และการเลือกเกิด (Selectivity) ต่ำ

(2) Fischer–Tropsch (FT) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิตไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรง การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และกระบวนการ หลังจากนั้นจะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการ Hydrocracking เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น

(3) Methanol-to-gasoline (MTG) คือ กระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นของผสมระหว่าง C₂ ถึง C₁₀ ซึ่งประกอบด้วยพาราฟิน (Paraffin) อะโรมาติก (Aromatic) และโอเลฟิน (Olefin) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้โดยทั่วไป คือ ZSM-5 และ Pentasil zeolite

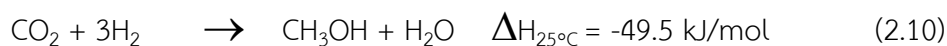
(4) Methanol-to-olefins (MTO) กระบวนการนี้แตกต่างจากกระบวนการ MTG ที่เมทานอลจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เป็นเวลาสั้นเพื่อเปลี่ยนเป็นโอเลฟินซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ และก๊าซโซลีนบางส่วน

(5) Olefins-to-gasoline/distillate (MOGD) เป็นกระบวนการที่ต้องผ่านเครื่องปฏิกรณ์ 2 ขั้นตอน เพื่อเปลี่ยนโอเลฟินเป็นก๊าซโซลีน ซึ่งการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์สูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์

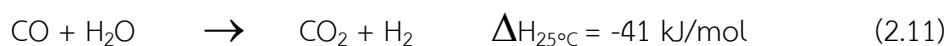
2.2 เมทานอล (Methanol)

เมทานอลเป็นของเหลวปิโตรเคมีที่มีความสำคัญอย่างมากในอุตสาหกรรมเคมี และพลังงาน ซึ่งมีความต้องการมาก เมทานอลนิยมใช้ในการผลิตสารละลาย และเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมี เช่น Formaldehyde, Acetic acid, Methyl methacrylate, Dimethyl terephthalate, Methylamines และ Chloromethanes เป็นต้น เมทานอลเป็นพลังงานที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในด้านการขนส่ง และเป็นพลังงานทางเลือกที่ยืดหยุ่น นอกจากนี้ยังสามารถผสมกับก๊าซโซลีน และใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงได้ [5]

เมทานอลสามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติผ่านก๊าซสังเคราะห์โดยปฏิกิริยา Steam methane reforming ดังสมการต่อไปนี้



โดยมีการเติมก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ของจำนวนคาร์บอนทั้งหมดในก๊าซสังเคราะห์ การเติมก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ใน CO/H₂ ส่งผลในผลผลิตของเมทานอลเพิ่มขึ้น และช่วยสมดุลของพลังงาน เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารตั้งต้นโดยตรงที่เปลี่ยนเป็นเมทานอล และในการสังเคราะห์เมทานอล ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซสังเคราะห์เปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยผ่านกระบวนการ Water-gas shift (WGS) ดังสมการต่อไปนี้



โดยปฏิกิริยาที่ 2.10 และ 2.11 เป็นสมการคายความร้อน (Exothermic) และปฏิกิริยาสุทธิตำหรับ การสังเคราะห์เมทานอลแสดงดังปฏิกิริยาที่ 2.12



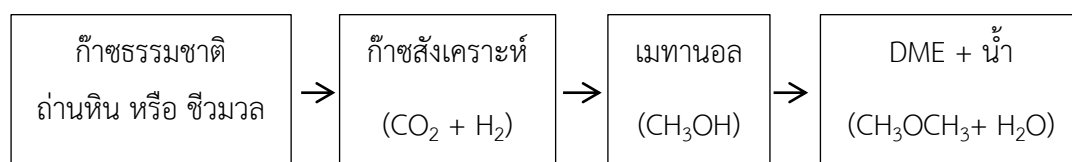
2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกขื่อย่อว่าดีเอ็มอีมีสูตรทางเคมีคือ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศทั้งนี้คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์จะคล้ายคลึงกับแอลพีจี (LPG) กล่าวคือมีจุดเดือด 0 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศที่ -25 องศาเซลเซียส จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่าย [6] ไดเมทิลอีเทอร์เป็นที่รู้จักกันดีในการผลิตสารเคมี เช่น Methyl acetate และ Dimethyl sulfate และเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงแทนการใช้เมทานอล นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเปลี่ยนเป็นน้ำมันดีเซลให้ค่าซีเทนสูงถึง 50-60 อุณหภูมิ การเผาไหม้ต่ำ และลดการปลดปล่อยก๊าซอันตราย เช่น NO_x และ SO_x [7]

2.3.1 เทคโนโลยีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

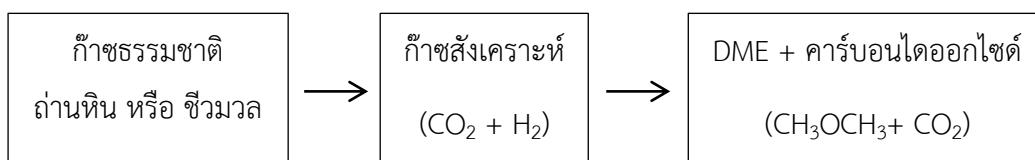
วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้แก่ก๊าซธรรมชาติถ่านหินหรือ ชีวมวลโดย กระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี [6] คือ

1) การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอลการผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ ใช้กันโดยทั่วไปโดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน (ก๊าซสังเคราะห์) ที่ได้จาก กระบวนการแกสซิฟิเคชัน ของถ่านหิน หรือ ชีวมวลหรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอลจากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบน้ำเกิดเป็น ไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME synthesis) หรือ กระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol dehydration) [6]

2) กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรงการผลิตไดเมทิลอีเทอร์วิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อมคือไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอลทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้โดยในกระบวนการผลิตนี้ก๊าซสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้โดยตรง



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME synthesis) [6]

2.3.2 การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ [6] คือ

- 1) ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อนซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซแอลพีจี ดังนั้นจึงสามารถนำมาผสมกับก๊าซแอลพีจีเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้โดยอัตราส่วนผสมของไดเมทิลอีเทอร์ที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเตาเผาและอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุขนส่งหรือเก็บรักษาคือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร
- 2) ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง

เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนสูง ดังนั้นจึงสามารถนำไดเมทิลอีเทอร์มาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่างจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซแอลพีจีผสมกับไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงได้โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของไดเมทิลอีเทอร์ คือ ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ข้อจำกัดในการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซินคือการที่ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้นหากผสมไดเมทิลอีเทอร์ในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์นี้ค็อคได้

เครื่องยนต์ที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ อีซูซุ มิทซูบิชิในประเทศญี่ปุ่น และวอลโว่ในประเทศสวีเดน

2.4 แอลพีจี (LPG)

แอลพีจี หรือ ก๊าซปิโตรเลียมเหลว [8] คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียมอยู่ในรูปของก๊าซ แต่ส่วนใหญ่ใช้อยู่ในรูปของเหลวโดยการอัดความดัน ซึ่งมีองค์ประกอบหลักได้แก่ โพรเพน และบิวเทน อาจมีโพรพิลีนบางส่วน และไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาอื่นๆ โดยโพรเพนพบมากที่สุด โดยแอลพีจีอาจมีอัตราส่วนระหว่างโพรเพนกับบิวเทนตั้งแต่ 30 ต่อ 70 ไปจนถึง 70 ต่อ 30

ในน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ในเครื่องยนต์เบนซิน และดีเซล แอลพีจีเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสำคัญซึ่งในปัจจุบันใช้กันอย่างแพร่หลาย ทั้งในครัวเรือน ร้านอาหารภัตตาคารพาณิชย์กรรมอุตสาหกรรม และในรถยนต์ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่ขนส่งสะดวกไม่เปลืองที่เก็บ และที่สำคัญคือ เผาไหม้แล้วเกิดเขม่าน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นสมบัติทางกายภาพ และเคมีของโพรเพน บิวเทน และของผสมระหว่างโพรเพน/บิวเทน (LPG) แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของโพรเพน บิวเทน และของผสมระหว่างโพรเพน/บิวเทน (LPG) [9]

Characteristics	Butane	Propane	LPG
Chemical formula	C_4H_{10}	C_3H_8	Mix. of mainly 40% C_3H_8 and 60% C_4H_{10}
Burning velocity (cm/sec)	32 in air	32 in air	32 in air
Molecular weight	58	44	50
Specific weight (Kg/l)	0.580	0.510	0.54
Boiling point ($^{\circ}C$)	-0.5	-43	-0.5-43
Lower heating value (Kcal/Kg)	10920	11070	10997
Fire point ($^{\circ}C$)	490	510	~500
Ignition limits (%of volume)	1.5-8.5	2.1-9.5	1.5-9.5

2.4.1 คุณสมบัติของแอลพีจี

แอลพีจีที่มีคุณสมบัติดังต่อไปนี้ [10]

(ก) ความหนาแน่น ปริมาตรจำเพาะและความถ่วงจำเพาะ

ค่าความถ่วงจำเพาะของแอลพีจีเมื่อเป็นก๊าซจะแสดงถึงอัตราส่วนของความหนาแน่นระหว่างก๊าซกับอากาศที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าเป็นตัวเลขที่ชี้ให้เห็นว่าแอลพีจีเมื่อเป็นก๊าซจะหนักเป็นกี่เท่าของอากาศ (เมื่อความหนาแน่นของอากาศ = 1) ที่อุณหภูมิ 15.50 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศโพรเพนมีค่าความถ่วงจำเพาะเมื่อเป็นก๊าซ เท่ากับ 1.5 บิวเทนมีค่าความถ่วงจำเพาะเมื่อเป็นก๊าซ เท่ากับ 2.0

(ข) ช่วงการลุกไหม้ (Flammability limits in air)

ก๊าซที่สันดาปได้จะมีช่วงส่วนผสมกับอากาศเพียงช่วงเดียวที่จุดไฟแล้วลุกไหม้ได้เพราะมีอากาศผสมอยู่ในปริมาณที่พอเหมาะ ช่วงการลุกไหม้ได้จะแสดงค่าเป็นอัตราส่วนร้อยละปริมาตรก๊าซต่ออากาศ ค่าทางด้านความเข้มข้นสูงของช่วงการลุกไหม้ เรียกว่าค่าขอบบน ส่วนทางด้านต่ำเรียกว่าค่าขอบล่างก๊าซแอลพีจีจะสามารถลุกไหม้หรือติดไฟได้ก็ต่อเมื่อมีก๊าซผสมอยู่ในอากาศ 2-9 % คือถ้ามีก๊าซแอลพีจีต่ำกว่า 2 ส่วนหรือมากกว่า 9 ส่วนในส่วนผสมของก๊าซกับอากาศกับอากาศ 100 ส่วน ส่วนผสมนั้นก็เลยจะไม่ติดไฟ

(ค) อุณหภูมิของจุดติดไฟ (Ignition temperature)

เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิให้กับเชื้อเพลิงจนเลยอุณหภูมิค่าหนึ่งแล้ว เชื้อเพลิงก็จะเริ่มลุกไหม้เอง แม้จะไม่มีประกายไฟหรือสาเหตุของการติดไฟ อุณหภูมิต่ำสุดที่เริ่มเกิดการลุกไหม้ตามธรรมชาตินี้ เรียกว่า อุณหภูมิของจุดติดไฟ (Ignition temperature) เนื่องจากอุณหภูมิจุดติดไฟของโพรเพน คือ 460-580 องศาเซลเซียส และของบิวเทน คือ 410-550 องศาเซลเซียส ดังนั้นแอลพีจีจึงติดไฟได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันเบนซินซึ่งมีจุดติดไฟ 280-430 องศาเซลเซียส และน้ำมันดีเซล 250-340 องศาเซลเซียส ดังนั้นเกี่ยวกับเรื่องนี้จึงกล่าวได้ว่าแอลพีจีมีความปลอดภัยสูงกว่า

(ง) อุณหภูมิของเปลวไฟ (Flame temperature)

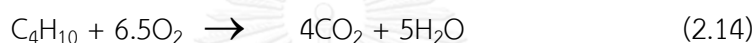
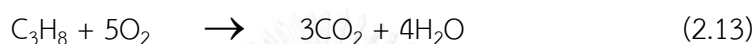
อุณหภูมิของเปลวไฟที่ได้จากการเผาไหม้ของแอลพีจีสูงมากพอที่จะหลอมโลหะต่างๆ ได้ เช่น หลอมเหล็กทองเหลืองอะลูมิเนียมและแก้ว เป็นต้น โดยโพรเพนมีอุณหภูมิของเปลวไฟในอากาศ 1,930 องศาเซลเซียส และบิวเทน 1,900 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับงานอุตสาหกรรมหลอมโลหะ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ในการอบเครื่องเคลือบดินเผาอบสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ

(จ) ค่าออกเทน (Octane number)

ก๊าซแอลพีจีมีค่าออกเทนสูงประมาณ 95-110 ซึ่งสูงกว่าค่าออกเทนของน้ำมันเบนซินจึงเหมาะกับการใช้เป็นเชื้อเพลิงของรถยนต์มาก

(ฉ) ปริมาณอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ (Air requirement)

ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซที่มีส่วนผสมอยู่ในอากาศ 21 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยให้เกิดการเผาไหม้ ดังนั้นปริมาณอากาศที่ป้อนเข้าไปในห้องเผาไหม้จะต้องมีปริมาณที่แน่นอนในกรณีที่ก๊าซแอลพีจีเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ทั้งหมดก็จะกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำการเปลี่ยนแปลงนี้เขียนเป็นสมการเคมีได้ดังต่อไปนี้



ดังจะเห็นได้จากสมการ 2.13 และ 2.14 ปริมาณออกซิเจนที่จำเป็นต่อการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์จะเป็น 5 เท่า ในกรณีของโพรเพน และ 6.5 เท่า ในกรณีของบิวเทน เนื่องจากปริมาณออกซิเจนในอากาศมีประมาณ 21 เปอร์เซ็นต์ฉะนั้นในการเผาไหม้โพรเพนอย่างสมบูรณ์ 1 ลูกบาศก์เมตรจะต้องใช้อากาศ 24 ลูกบาศก์เมตร ส่วนบิวเทน 1 ลูกบาศก์เมตร จะใช้อากาศ 31 ลูกบาศก์เมตร ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันเบนซินแล้วแอลพีจีต้องการปริมาณอากาศมากกว่าเล็กน้อย

(ช) สี กลิ่น และการละลาย

แอลพีจีบริสุทธิ์ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ดังนั้นบริษัทผู้ผลิตก๊าซแอลพีจีจึงต้องเติมสารประกอบที่มีกลิ่นเหม็นลงไปด้วย เพื่อให้ผู้ใช้รู้ตัวเมื่อก๊าซแอลพีจีเกิดรั่ว หรือผู้ใช้ลืมปิดวาล์วใช้ก๊าซ สารประกอบที่เติมลงไปเพื่อทำให้ก๊าซแอลพีจีมีกลิ่นเหม็นเป็นสารพวกเมอร์แคปแทน (Mercaptan) นอกจากนี้ก๊าซแอลพีจีมีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลาย (Solvent) เช่นเดียวกับพวกน้ำมันระเหยจึงสามารถละลายหรือทำให้อุปกรณ์ต่างๆที่ทำมาจากยางธรรมชาติเสียคุณสมบัติได้ เช่น ปะเก็นหรือซีลต่างๆ ดังนั้นอุปกรณ์ที่นำมาใช้กับถังที่บรรจุก๊าซแอลพีจีควรใช้วัสดุอื่นที่ไม่ได้ทำมาจากยางธรรมชาติ เช่น ยางสังเคราะห์ เป็นต้น

2.4.2 ข้อดีของการใช้แอลพีจี

เหตุผลที่แอลพีจีเป็นเชื้อเพลิงที่ดีเยี่ยม และประหยัดสำหรับการเผาไหม้รถยนต์มีหลากหลายเหตุผล [11] เช่น

2.4.2.1 การทำงานของเครื่องยนต์ดีเซล

แอลพีจีเป็นพลังงานที่อยู่ในสถานะก๊าซ ดังนั้น เมื่อผสมกับอากาศเครื่องยนต์สามารถจุดติดได้ที่อุณหภูมิต่ำ เครื่องยนต์สามารถเร่งได้อย่างราบรื่น และรวดเร็ว เครื่องยนต์สามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ การปลดปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนลดลง ปัญหา Vapor lock ที่เกิดกับการใช้น้ำมันเบนซินจะไม่เกิดกับเครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซแอลพีจี

2.4.2.2 ประหยัด

แอลพีจีมีราคาที่ถูกกว่าน้ำมันเบนซิน และดีเซล แอลพีจีไม่เกิดการสูญเสียเนื่องจากระเหยที่เกิดในการใช้น้ำมัน และแอลพีจีดีกว่าการใช้น้ำมันในเรื่อง Stop-and-go driving แอลพีจีปลดปล่อยมลพิษน้อยมากเมื่อเทียบกับการใช้น้ำมัน และการใช้แอลพีจีมีประสิทธิภาพมากที่สุด เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงทางเลือกอื่นๆ เช่น เอทานอลให้ประสิทธิภาพ 70 เปอร์เซ็นต์ เมทานอล 54 เปอร์เซ็นต์ และ CNG 21 เปอร์เซ็นต์

2.4.2.3 ยืดอายุของเครื่องยนต์ และค่าบำรุงรักษาต่ำ

แอลพีจีมีอายุการใช้งานของเครื่องยนต์ ที่ยาวนานกว่า 2 เท่าเมื่อเทียบกับการใช้น้ำมัน การใช้น้ำมันจะเกิดการตกร้างเนื่องจากการเผาไหม้ ซึ่งสารตกร้างจะไปเกาะติดตามกระบอกสูบของเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของเครื่องยนต์ต่ำลง ในขณะที่การเผาไหม้ของแอลพีจีไม่เกิดการตกร้าง ทำให้การใช้แอลพีจีจึงช่วยลดค่าบำรุงรักษาของเครื่องยนต์ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากแอลพีจีมีค่าออกเทนสูงถึง 104 ส่วนน้ำมันเบนซินค่าออกเทนอยู่ในช่วง 84-96 และน้ำมันดีเซลเท่ากับ 8-15 นอกจากนี้การใช้แอลพีจียังช่วยยืดอายุการใช้งานของไส้กรองในเครื่องยนต์ และการใช้น้ำมันในการเผาไหม้จำเป็นต้องเปลี่ยนหัวเทียนหลังจากเครื่องยนต์ผ่านการวิ่ง 48,280 กิโลเมตร ในขณะที่การใช้แอลพีจีจะเปลี่ยนหลังจากผ่านการวิ่งในช่วง 128,748 ถึง 160,934 กิโลเมตร

2.4.2.4 ปลอดภัย

การใช้แอลพีจีในการเผาไหม้เครื่องยนต์มีการปลดปล่อยสารพิษน้อย มีช่วงการติดไฟต่ำ และถึงที่ใช้บรรจุแอลพีจีสามารถต้านทานแรงดันได้ 4 เท่า และต้านทานการรั่วได้ถึง 20 เท่าเมื่อเทียบกับถึงที่ใช้บรรจุน้ำมันเบนซิน นอกจากนี้ถึงสำหรับบรรจุแอลพีจียังมีระบบตัดไฟอัตโนมัติ และรองรับการขยายตัวของก๊าซเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

2.4.3 การผลิตแอลพีจี

2.4.3.1 การผลิตแอลพีจีจากปิโตรเลียม

1. กระบวนการกลั่น

แอลพีจีได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบในโรงกลั่นน้ำมัน ซึ่งจะได้ก๊าซโพรเพน และบิวเทน ประมาณ 1-2 เปอร์เซ็นต์ แต่ก่อนที่จะนำน้ำมันดิบเข้ากลั่นต้องแยกน้ำและเกลือแร่ที่ปนอยู่ออกเสียก่อน หลังจากนั้นนำน้ำมันดิบมาให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 340-400 องศาเซลเซียส จากนั้นจะถูกส่งเข้าสู่หอกลั่น ซึ่งภายในเป็นชั้นๆ ไอร้อนที่ลอยขึ้นไป เมื่อเย็นตัวลงจะกลั่นตัวเป็นของเหลวชั้นต่างๆ และจะอยู่ชั้นใดขึ้นอยู่กับช่วงจุดเดือดต่ำจะลอยขึ้นสู่เบื้องบนของหอกลั่นคือ ไฮโดรคาร์บอนที่มีสถานะก๊าซ ส่วนไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดปานกลางและสูงก็จะแยกตัวออกมาทางตอนกลางและตอนล่างของหอกลั่น ซึ่งได้แก่ แนพทา (Naphtha) น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา ตามลำดับไฮโดรคาร์บอนที่มีสถานะเป็นก๊าซที่ออกจากด้านบนของหอกลั่นรวมเรียกว่า “ก๊าซปิโตรเลียม” ซึ่งประกอบด้วยส่วนผสมของก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 1 อะตอม ถึง 4 อะตอมและมีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไนโตรเจน (N_2) ไฮโดรเจน (H_2) และอื่นๆ ปนอยู่ จำเป็นต้องกำจัดหรือแยกออกโดยนำก๊าซปิโตรเลียมผ่านเข้าหน่วยแยกก๊าซแอลพีจี (Gas recovery unit) เพื่อแยกเอาโพรเพนและบิวเทน (แอลพีจี) ออกมา จากนั้นแอลพีจีจะถูกส่งเข้าหน่วยฟอกซึ่งใช้โซดาไฟ (Caustic soda) เพื่อแยกเอกรด (Acid gas) เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออก หลังจากนั้นแอลพีจีจะถูกส่งไปเก็บในถังเก็บและมีสภาพเป็นของเหลวภายใต้ความดัน

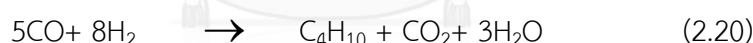
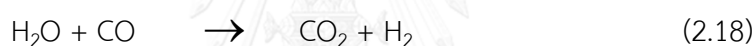
2. กระบวนการแยกก๊าซธรรมชาติ

ก๊าซธรรมชาติมีโพรเพน และบิวเทนอยู่ประมาณ 6-10 เปอร์เซ็นต์ โดยกระบวนการแยกก๊าซธรรมชาติเริ่มต้นด้วยการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำที่เจือปนอยู่ในก๊าซธรรมชาติออกก่อน โดยกระบวนการ Benfield ซึ่งใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) เป็นตัวจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และกระบวนการดูดซับ (Adsorption process) โดยใช้วัสดุจำพวก Molecular sieve ซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุนทำหน้าที่ดูดซับน้ำ ก๊าซธรรมชาติที่แห้งจากหน่วยนี้จะผ่านเข้าไปใน Turbo-expander เพื่อลดอุณหภูมิจาก 250 เคลวิน เป็น 170 เคลวิน และลดความดันลงจาก 43 บาร์ เป็น 16 บาร์ ก่อนแล้วจึงเข้าสู่หอแยกมีเทน (De-methanizer) มีเทนจะถูกกลั่นแยกออกไป และส่วนที่เหลือคือส่วนผสมของก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไป (Ethane plus stream) ซึ่งอยู่ในสถานะของเหลวและจะออกทางส่วนล่างของหอ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหอดังกล่าวจะถูกนำเข้าสู่หอแยกอีเทน (De-ethanizer) และหอแยกโพรเพน (De-propanizer) เพื่อแยกอีเทนและโพรเพนออกตามลำดับต่อไป ในหอแยกโพรเพนนี้ โพรเพนจะถูกแยกออกทางด้านบน

ของหอ ส่วนแอลพีจีซึ่งเป็นส่วนผสมของโพรเพนและบิวเทนจะถูกแยกออกมาจากส่วนกลางของหอ และส่วนผลิตภัณฑ์ที่ออกจากหอทางด้านล่างคือ ก๊าซโซลีนธรรมชาติ (Natural gasoline)

2.4.3.2 การผลิตแอลพีจีจากการสังเคราะห์

เทคโนโลยีการสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์มีด้วยกัน 3 วิธี คือ การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง (Direct method) การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยผ่านเมทานอล (Methanol)/ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether, DME) (Semi-direct method) และการสังเคราะห์แอลพีจีผ่านโอเลฟินที่ได้จากเมทานอล/ไดเมทิลอีเทอร์ (Indirect method) [1] ในงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง (Direct method) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น [12] คือ



โดยการสังเคราะห์แอลพีจีจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์เมทานอล (Methanol synthesis catalyst) และ Pd-β ซีโอไลต์สำหรับเปลี่ยนเมทานอลเป็นแอลพีจี

1. คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมมีความแพร่หลาย เนื่องจากคอปเปอร์มีขนาดเล็กส่งผลให้มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และค่าเฉลี่ยของขนาดรูพรุนสูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์มีความว่องไวและเสถียรภาพสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์ [13]

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ประกอบด้วยวัฏภาคของโลหะคอปเปอร์ (Cu) และวัฏภาคของซิงก์ออกไซด์ (ZnO) โดยตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์คือ คอปเปอร์ไอออน (Cu^+) ที่มีเสถียรภาพบนตำแหน่งเตตระฮีดรอลของ

วิฤภาคซิงก์ออกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงก์สูงจะมีความไวสูงในการสังเคราะห์เมทานอล เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่แข็งแรง และมีการกระจายตัวของอะตอมทั้งสองที่ดี ซึ่งภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อัตราส่วนโดยโมลระหว่างคอปเปอร์และซิงก์ (Cu/Zn molar ratio) อุณหภูมิการแคลไซน์ (Calcination temperature) และประเภทของ Precipitant มีผลต่อการกระจายตัว และขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ [14, 15]

2. ซีโอไลต์ (Zeolite)

การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในกระบวนการต่างๆ จำเป็นต้องพิจารณาขนาดผลึกของซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับกระบวนการนั้นๆ นอกจากนี้องค์ประกอบทางเคมี และความเป็นขั้วของซีโอไลต์ยังเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อการนำซีโอไลต์ไปประยุกต์ใช้ ปัจจัยที่ทำให้ซีโอไลต์มีความสำคัญในอุตสาหกรรมคือซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

องค์ประกอบของซีโอไลต์ (Zeolite compositions)

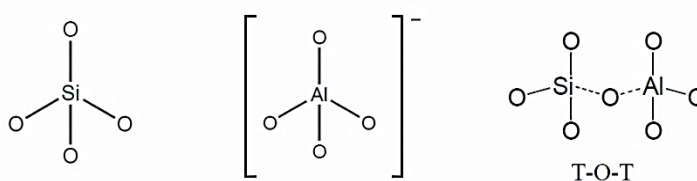
ซีโอไลต์ (Zeolite) คือ ออกไซด์ผสมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมหรือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์คือ $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$

เมื่อ n คือ ประจุของไอออนบวก M

$x+y$ คือ จำนวนหน่วยเตตระฮีดรอลต่อหน่วยเซลล์

y/x คือ อัตราส่วน Si/Al แปรผันได้จาก 1 ถึง ∞

โครงสร้างประกอบด้วยหน่วยปฐมภูมิเตตระฮีดรอล (Tetrahedral structure) ของ TO_4 เมื่อ TO_4 แทน SiO_4 และ/หรือ AlO_4^- เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจนเขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย TO_4 หลายหน่วยจัดเรียงตัวกันซ้ำๆจะก่อตัวเป็นผลึกพอลิเมอร์ (Polymeric crystalline) แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ TO_4 (SiO_4 และ AlO_4^-) และ T-O-T [16]

กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก TO_4 ก่อตัวเป็นหน่วยย่อย (Subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้นเป็นแลตทิซ (Lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็กที่สุดหรือเรียกว่าหน่วยเซลล์ (Unit cell) ได้เป็นผลึกที่สมบูรณ์ที่มีโครงสร้างเป็นสองมิติหรือสามมิติ

โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (Pore structure)

การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในกระบวนการดูดซับหรือการเร่งปฏิกิริยาต้องอาศัยการแพร่โมเลกุลของสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ ซึ่งความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลสารผ่านรูพรุนของซีโอไลต์จะขึ้นกับขนาดรูพรุน โดยโครงสร้างซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุนได้เป็น 3 ชนิดแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน [16]

Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

นอกจากความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลผ่านรูพรุนของซีโอไลต์จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนแล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิด้วยโดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของโมเลกุลที่แพร่ผ่านและเปิดปากโพรงของซีโอไลต์ให้ง่ายต่อการแพร่

คุณสมบัติของซีโอไลต์

- มีโครงสร้างผลึกและสามารถกำหนดขนาดผลึกได้
- สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่างทางเรขาคณิตได้
- มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (Shape selectivity)
- มีสมบัติความแข็งแรงและสามารถปรับค่าความแรงของกรดได้
- มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
- โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถปรับปรุงได้หลังจากการสังเคราะห์
- การมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงซึ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการซึ่งปฏิกิริยาเคมีเกิดที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ที่อุณหภูมิสูง
- มีความจำเพาะต่อขนาดโมเลกุลของสารเคมี นั่นคือในกระบวนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความจำเพาะสูง (High selectivity) ต่อโครงสร้างผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเป็นการลดขั้นตอนในการคัดแยกผลิตภัณฑ์อีกครั้งหนึ่ง

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา [17] คือ สารที่เติมลงไปแล้วช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างมากในอุตสาหกรรมเคมี หากแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาตามสถานะเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ สามารถแบ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็ง มีสถานะที่แตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มีการใช้มากในอุตสาหกรรมเคมีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ขั้นตอนในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สามารถแบ่งได้ 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การถ่ายโอนของสารตั้งต้นไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (External catalyst surface)
2. การถ่ายโอนของสารตั้งต้นเข้าไปภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับสารตั้งต้นบนตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา (Adsorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Reaction on surface)
5. การคายสารผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งกัมมันต์ (Desorption)
6. การถ่ายโอนมวลสารของผลิตภัณฑ์ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การถ่ายโอนมวลสารของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามายังด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ส่วน [17] ได้แก่ วัฏภาคกัมมันต์ ตัวรองรับ และตัวสนับสนุน

2.5.1.1 วัฏภาคกัมมันต์ (Active phase)

วัฏภาคกัมมันต์ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาหลัก โดยวัฏภาคกัมมันต์มีหลากหลายชนิด เช่น โลหะ โลหะออกไซด์ โลหะซัลไฟด์ และโลหะคาร์ไบด์ ซึ่งกระจายตัวบนพื้นผิวรูพรุนของตัวรองรับเพื่อเพิ่มตำแหน่งในการเร่งปฏิกิริยา

2.5.1.2 ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับ ทำหน้าที่กระจายตัวอนุภาคกัมมันต์บนพื้นผิว ตัวรองรับที่ดีจะต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาข้างเคียงมีคุณสมบัติเชิงกลตามที่ต้องการมีความเสถียรภายใต้ภาวะของปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) มีราคาต่ำ มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวเหมาะสม ตัวรองรับที่นิยมใช้ คือ โลหะออกไซด์หรือคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่ใช้กันมาก ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา คาร์บอน ซีโอไลต์ และแมกนีเซียมออกไซด์

2.5.1.3 ตัวสนับสนุน (Promoter)

ตัวสนับสนุน คือสารที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยเสริมสมบัติการเร่งปฏิกิริยา การเลือกจำเพาะและเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวสนับสนุนแบ่งออกเป็น 2 ประเภท [18] ได้แก่ ตัวสนับสนุนเชิงกายภาพ (Textural promoter) เป็นสารเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ใส่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้รวมตัวกันเนื่องจากความร้อน ดังนั้นจึงเป็นการช่วยป้องกันหรือลดการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการใช้งานเพื่อประสิทธิภาพที่ดีตัวสนับสนุนเชิงกายภาพควรมีขนาดเล็กกว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการกระจายตัวที่ดี และตัวสนับสนุนเชิงโครงสร้าง (Structural promoter) จะมีผลทางเคมีกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

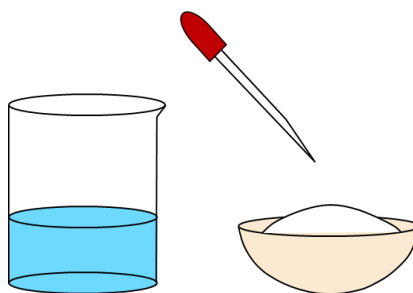
2.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในอุตสาหกรรมการที่จะได้มาซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมต้องมีความว่องไว (Activity) ความเลือกจำเพาะ (Selectivity) และความเสถียร (Stability) สูง ในปัจจุบันการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี เช่น อิมเพรกเนชัน (Impregnation) การตกตะกอน (Precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis)

2.5.2.1 อิมเพรกเนชัน (Impregnation) [17]

การอิมเพรกเนชันเป็นวิธีที่ง่าย และสะดวกที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสารตั้งต้นโลหะกัมมันต์ต้องละลายได้ดีในน้ำหรือตัวทำละลาย เช่น เกลือไนเตรท เกลืออะซิเตต และเกลือคลอไรด์ เป็นต้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิมเพรกเนชันสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1. อิมเพรกเนชันแบบเปียก (Wet impregnation)
2. อิมเพรกเนชันแบบแห้ง (Dry impregnation or Incipient wetness impregnation)



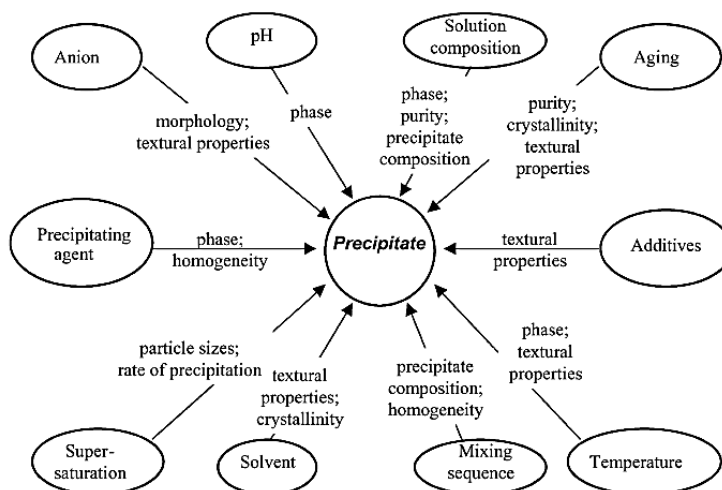
รูปที่ 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอิมเพรกเนชัน [18]

ขั้นตอนการอิมเพรกเนชันเริ่มจากการอบหรือเผาตัวรองรับเพื่อไล่ความชื้น สิ่งปนเปื้อนออกจากพื้นผิวตัวรองรับก่อน จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายของเกลือโลหะลงบนตัวรองรับ และกวนผสมให้สารละลายกระจายทั่วตัวรองรับ หยดสารละลายจนตัวรองรับอิมตัวด้วยสารละลาย โดยปริมาณน้ำที่ต้องใช้ในการละลายเกลือของโลหะสามารถคำนวณจากปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับ หลังจากนั้นนำตัวรองรับที่อิมตัวด้วยสารละลายไปอบแห้ง (อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 80-150 องศาเซลเซียส) จะเกิดการพอกพูนของโลหะบนตัวรองรับโดยหากอัตราการอบแห้งต่ำ ส่งผลให้โลหะเกิดการพอกพูนอยู่บนส่วนลึกของรูพรุนตัวรองรับ ขณะที่อัตราการอบแห้งสูง ทำให้ของเหลวเดือดและดันโลหะออกมาด้านนอกรูพรุน ส่งผลให้เกิดการพอกพูนของโลหะบริเวณปากรูพรุนตัวรองรับ ดังนั้นอัตราการอบแห้งควรอยู่ในช่วงที่เหมาะสม

2.5.2.2 การตกตะกอน (Precipitation) [19]

วิธีการนี้สารละลายจะประกอบไปด้วยเกลือของโลหะ และเกลือของสารประกอบที่จะถูกเปลี่ยนไปเป็นตัวรองรับ (Support) สารละลายจะถูกปั่นกวนเพื่อให้เกิดการสัมผัสกัน และทำการเติมเบส เช่น โซเดอโรไซด์ หรือคาร์บอเนตเพื่อให้เกิดการตกตะกอน หลังจากนั้นนำมาล้าง และให้ความร้อนเพื่อให้อยู่ในรูปของออกไซด์ ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมโดยวิธีนี้ คือ นิกเกิลบนอะลูมินา ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และคอปเปอร์ซิงก์ออกไซด์บนอะลูมินา ($\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมมากมาย คือ Steam reforming และ Methanol synthesis การเลือกเกลือ หรืออัลคาไลขึ้นกับราคา หาได้ง่าย ความสามารถในการละลายในสารละลาย (น้ำ) และต้องหลีกเลี่ยงการนำมาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดความเป็นพิษ (Poison) บนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นที่ทราบกันดีว่าคลอไรด์ไอออนสามารถหลีกเลี่ยงความเป็นพิษที่เกิดจากซัลเฟต ซึ่งสามารถลดซัลไฟต์ในขั้นตอนการกระตุ้นได้ (Activation) นอกจากนี้ยังมีเกลือไนเตรท หรือสารประกอบอินทรีย์ เช่น ออกซาเลต และฟอร์มเมต แต่เนื่องจากออกซาเลต และฟอร์มเมตนั้นมีราคาแพง และในระหว่างการแคลไซน์ (Calcination) อาจสลายตัวไม่หมด ในขณะที่ไนเตรทมีราคาถูก และสามารถละลายในน้ำได้ดี สำหรับ อัลคาไลโซเดียม

ไอออน (Na^+) โพแทสเซียมไอออน (K^+) และแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ของไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และไบคาร์บอเนต สามารถใช้เป็นสารช่วยในการตกตะกอนได้โดยปัจจัยต่างๆของกระบวนการที่มีผลต่อการตกตะกอนแสดงดังรูปที่ 2.5

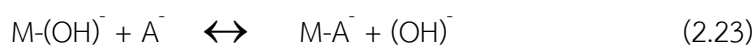
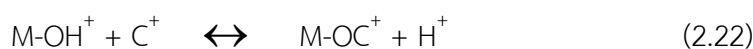


รูปที่ 2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการตกตะกอน [20]

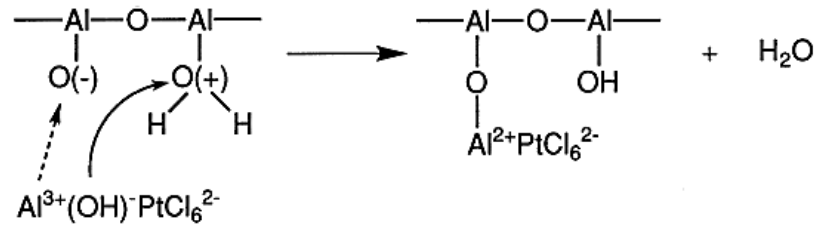
ข้อดีของวิธีการตกตะกอน [17] คือ สามารถใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะกัมมันต์สูงถึง 10-50% โดยน้ำหนัก แต่ยังคงมีการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ที่สม่ำเสมอ

2.5.2.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) [17]

การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นการนำตัวรองรับที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหรือโปรตอนบนพื้นผิวผสมกับสารละลายเกลือของโลหะกัมมันต์ สมการการดูดซับแคตไอออนแสดงดังสมการที่ 2.22 และสมการดูดซับแอนไอออนแสดงดังสมการที่ 2.23



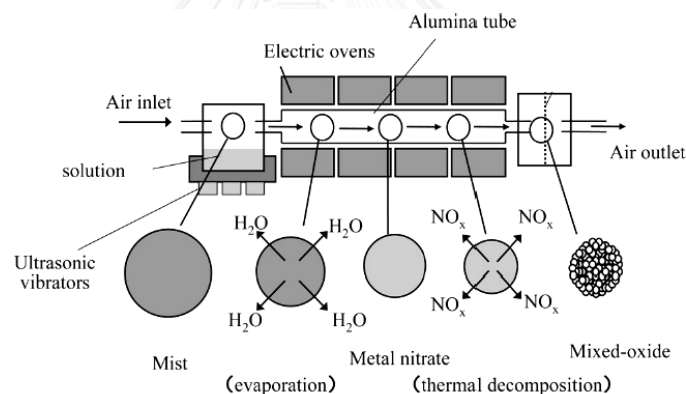
สมการที่ 2.22 ถูกควบคุมโดยค่า pK_a สมการเลื่อนไปทางขวาเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น และความแข็งแรงของการดูดซับขึ้นกับประจุของแคตไอออน ($\text{C}^{4+} > \text{C}^{3+} > \text{C}^{2+} > \text{C}^+ \approx \text{H}^+$) และสมการที่ 2.23 สำหรับการดูดซับแอนไอออนโพลวาเลนต์เช่นลดลงตามประจุลบที่เปลี่ยนดังนี้ $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเกลือของโลหะ pH ของสารละลาย และชนิดของตัวรองรับ ซึ่งวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนเหมาะกับโลหะมีตระกูลที่มีราคาแพง ใช้ปริมาณของโลหะน้อย ตัวอย่างเช่น การดูดซับ H_2PtCl_6 บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20] แสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การดูดซับ H_2PtCl_6 บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20]

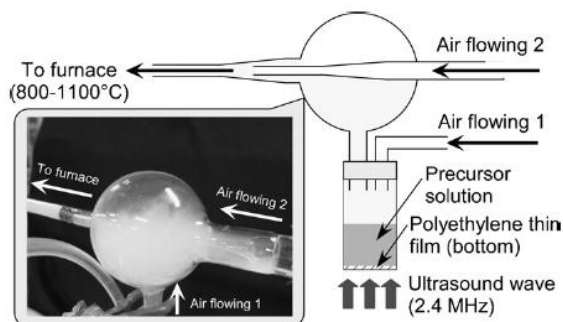
2.5.2.4 อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis)

อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส คือ กระบวนการสเปรย์ให้เกิดละอองของสารละลายเกิดเป็นอะตอมของสารละลาย และให้ความร้อนกับละอองสารละลาย (Droplets) เกิดเป็นอนุภาคของแข็ง ก๊าซจะเป็นตัวพาละอองของเหลวเข้าไปในท่อที่ให้ความร้อนทำให้ตัวทำละลายละอองสารละลายถูกระเหย และเกิดเป็นอนุภาคของแข็ง อนุภาคของแข็งถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงในท่อเพื่อให้เปลี่ยนเฟสไปตามที่ต้องการ [21] โดยกระบวนการอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสมีขั้นตอนดังต่อไปนี้ [22]



รูปที่ 2.7 กระบวนการอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส [22]

1. การเกิดละอองของสารละลาย (Atomization) ซึ่งอยู่ในรูปของหมอก โดยเครื่องอัลตราโซนิก
2. การให้ความร้อนเพื่อให้น้ำระเหย (Drying) และการสลายตัวของหมอก (Decomposition) โดยหมอกจะเกิดการเคลื่อนที่เข้าไปในท่อที่ให้ความร้อนโดยเตาเผา
3. การสะสมของอนุภาคโลหะออกไซด์ (Collection of fired particle)

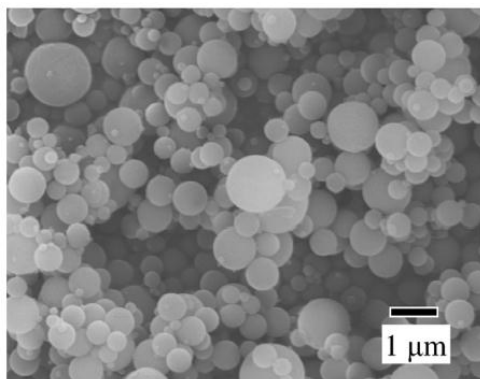


รูปที่ 2.8 ระบบการเกิดหมอกของสารละลายเริ่มต้นโดยการอัลตราโซนิก [23]

หลักการทำงานของเครื่อง (รูปที่ 2.8) โดยสารละลายจะถูกบรรจุอยู่ในภาชนะพลาสติกบางและจุ่มอยู่ในน้ำ (สารละลายจะไม่สัมผัสกับน้ำ) และวงจรรีเลกทรอนิกส์จะกระตุ้นหัวสเปรย์ เกิดการสั่นด้วยความถี่ โดยคลื่นอัลตราโซนิกนี้จะถูกส่งผ่านไปยังน้ำ และสารละลายอีกทอดหนึ่ง ทำให้โมเลกุลของสารละลายเคลื่อนที่เร็วมากจนมีความเร็วกว่าแรงโน้มถ่วงของโลก ทำให้เกิดเป็นละอองหมอก และหมอกจะเกิดการเคลื่อนที่เข้าสู่ท่อที่ถูกให้ความร้อนด้วยเตาเผา อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสเป็นวิธีที่สามารถผลิตผลิตภัณฑ์แบบผงได้อย่างต่อเนื่องโดยการเกิดการสลายตัวของละอองสารละลายไปเป็นอนุภาคอย่างต่อเนื่อง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์กับเทคนิคอื่นๆ อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสมีข้อดี [24] คือ

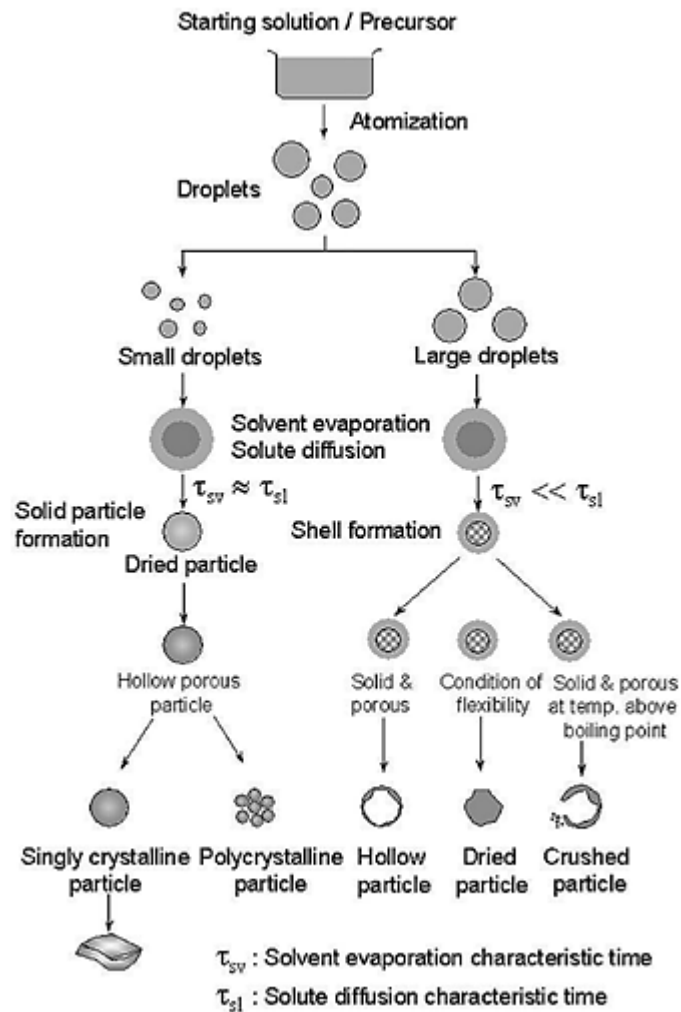
1. การทำงานง่าย และมีความต่อเนื่อง
2. อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม
3. มีความบริสุทธิ์สูง
4. การกระจายของขนาดอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ
5. สามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตรจนถึงอนุภาคที่มีขนาดต่ำกว่าระดับไมโครเมตร
6. สมบัติทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้ใกล้เคียงกัน

แต่มีข้อเสีย คือ โครงสร้างของอนุภาคสามารถเกิดการแตกหักได้ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสมีลักษณะเป็นทรงกลมดังรูปที่ 2.9 [25]



รูปที่ 2.9 ลักษณะอนุภาคที่ได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส [25]

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมจากวิธีสเปรย์ขึ้นกับภาวะที่ใช้ (รูปที่ 2.10) เช่น สมบัติของ Precursor อัตราเร็วของก๊าซที่ใช้ (เวลาในการให้ความร้อน และการระเหยของตัวทำละลาย) และอุณหภูมิที่ใช้ในการไฟโรไลซิส โดยอนุภาคที่หนาแน่น (Dense particle) หรืออนุภาคกลวง (Hollow particle) อาจเกิดการฟอร์มตัวได้ [26] และหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปผ่านการแคลไซน์ (Calcination) เพื่อไล่ Impurity ต่างๆที่ตกค้างให้หมดไป



รูปที่ 2.10 สัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมจากวิธีสเปรย์ [26]

2.5.3 การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมจำเป็นต้องผ่านการกระบวนกระตุ้น เพื่อเปลี่ยนโลหะกัมมันต์ให้มีโครงสร้างทางเคมีที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ต้องการใช้งาน หรือกำจัดแอนไอออนที่ตกค้างอยู่บนตัวรองรับ

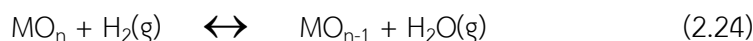
2.5.3.1 การแคลไซน์ (Calcination) [17]

การแคลไซน์เป็นการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดการออกซิไดซ์ภายใต้บรรยากาศหรือภายใต้ก๊าซชนิดอื่นๆที่อุณหภูมิสูง การแคลไซน์หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวัตถุประสงค์ เช่น

1. เพื่อสลายแอนไอออนของเกลือโลหะที่ตกค้างบนตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไนเตรทคาร์บอเนต อะซีเตทและคลอไรด์ เป็นต้น อุณหภูมิที่ใช้จะแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของเกลือโลหะ
2. การแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศเพื่อให้สารประกอบโลหะเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นโครงสร้างเคมีที่ง่ายต่อการนำไปรีดิวซ์
3. วัฏภาคออกไซด์ของตัวรองรับบางชนิดมีความเสถียรภาพในวัฏภาคที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ เช่น ตัวรองรับอะลูมินาจะเปลี่ยนวัฏภาคไปเป็น $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส
4. การแคลไซน์จะกระตุ้นการรวมตัวของอนุภาคขนาดเล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ผลึกหรืออนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และทำให้โลหะกัมมันต์ยึดจับกับตัวรองรับได้แข็งแรงมากขึ้น

2.5.3.2 การรีดักชัน (Reduction) [17]

การรีดักชัน คือ กระบวนการเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน (หรือไฮโดรเจนเจือจาง) ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในปฏิกิริยาที่ต้องการ หรืออาจใช้ก๊าซชนิดอื่นๆ ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ฟอรัลดีไฮด์ (Formaldehyde) หรือไฮดราซีน (Hydrazine) โดยอัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจน และอัตราการไหลของก๊าซขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนแสดงดังสมการที่ 2.24



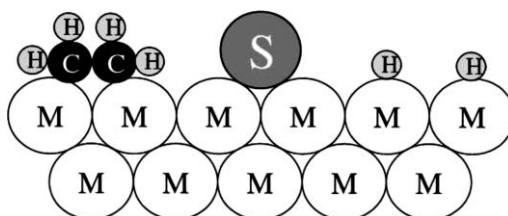
โดยเทคนิคที่ใช้ในการศึกษากระบวนการรีดักชัน คือ Temperature programmed reduction (TPR)

2.5.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.4.1 การเกิดพอยซอนิง (Poisoning) [17]

กลไกการเสื่อมสภาพนี้เกิดจากการดูดซับเชิงเคมีอย่างแรงของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ หรือสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นความรุนแรงของการเกิดพอยซอนิงขึ้นกับความรุนแรงของการดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา Partial oxidation ของเอทิลีนไปเป็นเอทิลีนออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน แต่จะเป็น

พอยซอนิงในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล นอกจากนั้นการเกิดพอยซอนิงจะทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง กลไกการเกิดพอยซอนิงพื้นผิวโลหะด้วยซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเอทิลีนแสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 รูปแบบการเกิดพอยซอนิงบนพื้นผิวโลหะด้วยซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเอทิลีน [27]

จากรูปที่ 2.11 เนื่องจากซัลเฟอร์มีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่แข็งแรงจึงสามารถเกิดพันธะที่แข็งแรงกับโลหะเมื่ออะตอมของซัลเฟอร์เกิดการดูดซับที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแข็งแรง ทำให้โครงสร้างพื้นผิวของโลหะบริเวณใกล้เคียงมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับของสารตั้งต้นลดลง (จากรูปคือ ไฮโดรเจน และเอทิลีน) และเกิดการบดบังตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นผิวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 2.3 สารพอยซอนิงของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการที่สำคัญ [27]

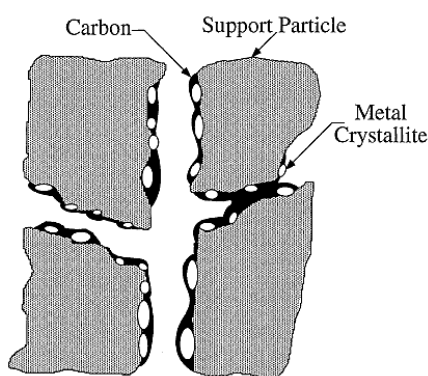
Catalyst	Reaction	Poisons
Silica-alumina, zeolites	Cracking	Organic bases, hydrocarbons heavy metals
Nickel, platinum, palladium	Hydrogenation dehydrogenation	Compounds of S, P, As, Zn, Hg, halides, Pb, NH ₃ , C ₂ H ₂
Nickel	Steam reforming of methane, naphtha	H ₂ S, As
Iron, ruthenium	Ammonia synthesis	O ₂ , H ₂ O, CO, S, C ₂ H ₂ , H ₂ O
Cobalt, and iron	Fischer-Tropsch synthesis	H ₂ S, COS, As, NH ₃ , metal carbonyls
Noble metals on zeolites	Hydrocracking	NH ₃ , S, Se, Te, P
Silver	Ethylene oxidation to ethylene oxide	C ₂ H ₂
Vanadium oxide	Oxidation selective catalytic reduction	As, Fe, K, Na from fly ash
Platinum, palladium	Oxidation of CO and hydrocarbons	Pb, P, Zn, SO ₂ , Fe
Cobalt and molybdenum sulfides	Hydrotreating of residue	Asphaltenes, N compounds, Ni, V

การป้องกันการเกิดพอยซอนิงทำได้โดยการกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ส่งผลเกิดพอยซอนิงออกจากสารป้อน และเลือกสภาวะของปฏิกิริยาเพื่อลดการดูดซับของสารพอยซอนิงบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ปฏิกิริยายังคงดำเนินไปได้

2.5.4.2 ตะกรันคาร์บอน และการเกิดโค้ก (Fouling and coking) [17]

การเกิดตะกรันคาร์บอน (Fouling) คือ การสะสมสารประกอบคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์ในการเร่งปฏิกิริยา และเกิดการอุดตันของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และอาจส่งผลให้เครื่องปฏิกรณ์เกิดการอุดตัน

คาร์บอนและโค้กมีความหมายใกล้เคียงกัน โดยทั่วไปคาร์บอนหมายถึงผลิตภัณฑ์จาก CO disproportionation ในขณะที่โค้กเกิดจากการสลายตัว หรือการรวมตัวกันของไฮโดรคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ การเกิดตะกักรันคาร์บอน และโค้กบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การเกิดตะกักรันคาร์บอน และโค้กบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา [27]

การสะสมของคาร์บอน และโค้กมีหลายรูปแบบสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนดังนี้

1. คาร์บอนเกิดการดูดซับเชิงเคมีแบบชั้นเดียว หรือทางกายภาพแบบหลายชั้น ซึ่งเป็นสาเหตุให้ตำแหน่งกัมมันต์ถูกบดบัง
2. คาร์บอนแผ่ปกคลุมทั่วทั้งอนุภาคโลหะ ทำให้อนุภาคโลหะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้
3. คาร์บอนเกิดการอุดตันในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้ในรูพรุน
4. ในกรณีที่รูพรุนแรงจะเกิดเป็นเส้นใยคาร์บอนภายในรูพรุน ทำให้เกิดความเครียด (Stress) ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวรองรับเกิดการแตกหัก ส่งผลให้เกิดการอุดตันของเครื่องปฏิกรณ์

การป้องกันการเกิดตะกักรันคาร์บอน และโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการป้อนก๊าซไฮโดรเจน และ/หรือน้ำเพื่อยับยั้งการขยายขนาดของคาร์บอนและโค้ก การเติมโลหะบางชนิดผสมกับโลหะหลักส่งผลให้ขนาดและการแพร่ขยายของคาร์บอนกลายเป็นโค้กลดลง และการเลือกเครื่องปฏิกรณ์หรือโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสม

2.5.4.3 การเสื่อมสภาพด้วยความร้อน (Thermal degradation) และซินเทอริง (Sintering) [17]

การเสื่อมสภาพด้วยความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจาก

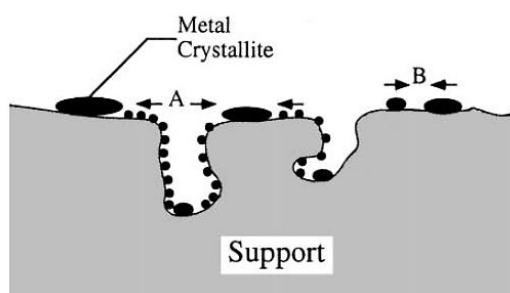
1. การสูญเสียพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากความร้อนทำให้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น

2. การสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวรองรับ เนื่องจากตัวรองรับเสื่อมสภาพ และการพังทลายของตัวรองรับภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตำแหน่งกัมมันต์เกิดการบดบัง
3. เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของวัฏภาคกัมมันต์เป็นวัฏภาคที่เฉื่อย ทำให้ไม่เกิดการเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการ 1 และ 2 เกิดจากซินเทอริง โดยทั่วไปซินเทอริงเกิดที่อุณหภูมิสูง ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) และมีไอน้ำในการช่วยเร่งการเกิดซินเทอริง

กลไกการเจริญเติบโตของผลึกโลหะสามารถแบ่งออกเป็น 4 แบบ ได้แก่

1. การเคลื่อนย้ายของผลึก (Crystallite migration)
2. การเคลื่อนย้ายของอะตอม (Atomic migration)
3. การแพร่กระจายและการแตกออก (Spreading and splitting)
4. การถ่ายโอนในวัฏภาคไอ (Vapor transport) ที่อุณหภูมิสูงมาก



รูปที่ 2.13 โมเดลการขยายขนาดของผลึกเนื่องจากการซินเทอริง (A) การเคลื่อนย้ายของอะตอม (B) การเคลื่อนย้ายของผลึก [27]

การเคลื่อนย้ายของผลึก และอะตอมแสดงดังรูปที่ 2.13 การเคลื่อนย้ายของผลึกบนพื้นผิวดำรงรับทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของผลึก ส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น และการเคลื่อนย้ายของอะตอมเกิดจากการหลุดออกของอะตอมโลหะจากผิวของผลึกหนึ่งเคลื่อนไปบนพื้นผิวของอีกผลึกหนึ่ง ทำให้ผลึกเกิดการรวมตัวกลายเป็นผลึกขนาดใหญ่ขึ้น

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดซินเทอริง คือ อุณหภูมิและบรรยากาศของปฏิกิริยา ชนิดของโลหะ การกระจายตัวของโลหะ การใช้ตัวสนับสนุน พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวรองรับ อัตราการเกิดซินเทอริงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โลหะจะเกิดการซินเทอริงอย่างรวดเร็วในบรรยากาศของออกซิเจน ในขณะที่จะเกิดช้าๆในบรรยากาศของไฮโดรเจน และไอน้ำเป็นตัวเร่งในการเกิดซินเทอริง

การป้องกันการเกิดการเสื่อมสภาพด้วยความร้อน และซินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการเลือกภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสม การใช้อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะ สำหรับ

ปฏิกิริยาที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง และมีการป้อนไอน้ำ การลดปริมาณไอน้ำในปฏิกิริยาจะช่วยลดกระบวนการเกิดซินเทอร์ริง เนื่องจากไอน้ำเป็นตัวเร่งการเกิดกระบวนการซินเทอร์ริง

2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhang และคณะ [12] การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Hybrid catalyst) ประกอบด้วยคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์และซีโอไลต์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed bed reactor) โดยเมทานอลเกิดจากก๊าซสังเคราะห์บนตัวเร่งคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ จากนั้นเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งซีโอไลต์ การกระจายของไฮโดรคาร์บอนขึ้นกับลักษณะของซีโอไลต์ ในขณะที่ค่าความเป็นกรด (Acidity) ขึ้นกับลักษณะของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมด้วยซีโอไลต์ประเภท USY และคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรคาร์บอนตัวเบาๆ และค่าการเลือกเกิดแอลพีจีมากกว่า 75 เปอร์เซ็นต์

Ge และคณะ [28] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ผสม Pd- β สำหรับผลิตแอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์ โดยศึกษาอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาใน Pd- β ขนาดอนุภาคของ Pd- β ปริมาณแพลเลเดียมใน Pd- β และภาวะในการทำปฏิกิริยา พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์ คือ อุณหภูมิ 325-350 องศาเซลเซียส ความดัน 2.1-3.6 MPa ความเร็วของก๊าซ (W/F) 4.5-9 g h/mol และอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา 37-75 ซึ่งได้ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 72.2 เปอร์เซ็นต์ Hydrocarbon yield 45.3 เปอร์เซ็นต์ และ ค่าการเลือกเกิดแอลพีจี 78.0 เปอร์เซ็นต์

Zhang และคณะ [29] การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Hybrid catalyst) ประกอบด้วย Pd-Ca/SiO₂ และ β -ซีโอไลต์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ca/SiO₂/ β -ซีโอไลต์ ให้ความว่องไวและให้การเลือกเกิดแอลพีจีเท่ากับ 75 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn/USY เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีของแพลเลเดียมบนซิลิกา (SiO₂) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการเกิดเมทานอล ซึ่งเมทานอลเป็นสารมัธยันตร์ในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน และลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ส่งผลต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอน ซึ่ง β -ซีโอไลต์ ให้การเลือกเกิดของแอลพีจีสูงกว่า USY และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ca/SiO₂/ β -ซีโอไลต์ ยังมีความเสถียรมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn/USY ที่อุณหภูมิสูง โดยภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์แอลพีจีคือ ความดัน 4-6 MPa อุณหภูมิ 648 เคลวิน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Pd-Ca/SiO₂ ต่อ β -ซีโอไลต์ เท่ากับ 2/1

Ma และคณะ [30] การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์ผ่านระบบปฏิกิริยา 2 ชั้น โดยชั้นที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ และ ZSM-5 อัตราส่วน 3/1 และชั้นที่ 2 เป็นการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากชั้นที่ 1 ไปเป็นแอลพีจีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Y ที่เตรียมได้จากวิธีแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งอัตราส่วน Cu-Zn-Al ต่อ Pd-Y เท่ากับ 7/9 พบว่าชั้นที่ 1 ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งสูงสุดที่ 80 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมีแนวโน้มไปในทางเดียวกับร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส เพราะว่าไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยา 250 ถึง 280 องศาเซลเซียส ชั้นที่ 2 ไดเมทิลอีเทอร์เกือบทั้งหมดเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงกว่า 335 องศาเซลเซียส

An และคณะ [31] การสังเคราะห์ Barium hexaferrite ขนาดนาโนเมตรโดยใช้สารละลายเกลือ NaCl ช่วยในการอัตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เกลือเกิดการหลอมอย่างมีประสิทธิภาพ และเกิดการเรียงการเติบโตของอนุภาค Barium hexaferrite ขนาดนาโนเมตร การสังเคราะห์ Barium hexaferrite ขนาดนาโนเมตรด้วยการใช้สารละลายเกลือ NaCl ช่วยในการอัตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสถูกเปรียบเทียบกับอัตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสแบบธรรมดา อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกวิเคราะห์สมบัติต่างๆด้วยเทคนิค XRD SEM และ TEM ซึ่ง Barium hexaferrite ที่ได้จากการไม่ใช้สารละลายเกลือที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นเฉพาะเฟส Barium hexaferrite ในขณะที่การใช้สารละลายเกลืออนุภาค Barium hexaferrite ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นรูปร่าง Hexagonal plate ขนาด 72 นาโนเมตร และสมบัติทางแม่เหล็กถูกวิเคราะห์ด้วย Vibrating sample magnetometer (VSM) ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า Barium hexaferrite ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายเกลือให้ค่า Saturation magnetization เท่ากับ 63.2 emu/g

Kim และคณะ [24] $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ เป็นสารประกอบออกไซด์ของฟอสเฟอริ (Phosphor) โดยเตรียมได้โดยตรงจากละอองสารละลายเปลี่ยนเป็นอนุภาคได้อย่างต่อเนื่องด้วยวิธีอัตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ในงานนี้จะทำการศึกษากลไกของกระบวนการเปลี่ยนละอองสารละลายไปเป็นอนุภาคที่ต่อเนื่อง พื้นผิว และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาไพโรไลซิส และสารละลายที่เตรียมเริ่มต้น จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิการไพโรไลซิสสูงขึ้นทำให้พื้นผิวของอนุภาคมีความเรียบ และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และพื้นผิวของอนุภาคมีความเรียบขึ้นเมื่อเติมไฮโดรเจน

เปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เพราะว่า สามารถควบคุมอัตราการสลายตัว และเมื่อลดความเข้มข้นของสารละลายทำให้ขนาดอนุภาคลดลง

Lee และคณะ [32] ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรโดยสเปร์ย์ไพโรไลซิสจากสารละลายซิงก์แอซิเตตไดไฮเดรตที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ คือ 900 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.01 0.1 และ 1.0 โมลาร์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆด้วย XRD SEM FT-IR และ UV-vis spectroscopy พบว่าขนาดของ Primary particles และ Secondary particles เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Precursor เพิ่มขึ้น และเป็นผลให้พื้นผิวลดลงด้วย จากผล IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ พบพีกที่ 1386 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงแอซิเตต และที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ พบพีกของซิงก์ออกไซด์และผลของ Photocatalytic efficiency พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิงก์ออกไซด์ให้ค่า Photocatalytic activity ที่ดีหลังจากวิเคราะห์ UV-vis spectroscopy เป็นเวลา 20 นาที ให้ค่า Photocatalytic efficiency เท่ากับ 31 67 และ 94 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 1.0 โมลาร์ ตามลำดับ และเมื่อวิเคราะห์เป็นเวลา 30 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ให้ค่า Photocatalytic efficiency เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์

Shishido และคณะ [33] ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/MeO/ZnO (Me หมายถึง Alkaline-earth metal, Mg, Ca, Sr และ Ba) ถูกเตรียมโดยวิธี Homogeneous precipitation (hp) โดยใช้ยูเรียในการไฮโดรไลซิส โดยที่โครงสร้าง และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา Water-gas shift ของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา hp-Cu/MgO/ZnO มีความว่องไวสูงสุด ปริมาณแมกนีเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 1.0 เปอร์เซ็นต์ โลหะคอปเปอร์เตรียมโดยวิธี Homogeneous precipitation มีพื้นที่ผิวมากกว่า และขนาดอนุภาคเล็กกว่าการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม การเติมแมกนีเซียม 0.1 เปอร์เซ็นต์ ให้ประสิทธิภาพสูงสุด การเกิดแมกนีเซียมออกไซด์ทำให้เกิด Cu^+ ตีมากขึ้น และหลังจากการ Pre-reduction ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา hp-Cu/MgO/ZnO ไม่ทำให้ความว่องไวลดลง ซึ่งเป็นการสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา Reduction-oxidation ระหว่าง $\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^+$

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและก๊าซที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมี

	บริษัท
1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Qrec
2. ซิงก์ (III) ไนเตรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Lobachemie
3. ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 เกรดการค้า (HSZ-800 (840NHA))	Tosoh Corporation
สมบัติ : สัดส่วน Si/Al เท่ากับ 20	
พื้นที่ผิว เท่ากับ $433.80 \text{ m}^2/\text{g}$	
ปริมาตรรูพรุน เท่ากับ $0.225 \text{ cm}^3/\text{g}$	
ขนาดรูพรุน เท่ากับ 20.69 \AA	
ขนาดผลึก เท่ากับ 3.58 \mu m	
4. สารละลายซิลิกา 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	Sigma Aldrich
5. อะลูมิเนียมไนเตรท	Ajax Finechem
6. เซอร์โคเนียมไนเตรทไดไฮเดรต	Wako
7. โซเดียมคาร์บอเนต	Ajax Finechem
8. แพลเลเดียม (II) ไนเตรทไดไฮเดรต 40 เปอร์เซ็นต์	Merck

3.1.2 ก๊าซ

1. ก๊าซสังเคราะห์ อัตราส่วนโดยโมล $\text{H}_2:\text{CO}:\text{Ar}$ เท่ากับ 65:32:3	TIG
2. ก๊าซสังเคราะห์ อัตราส่วนโดยโมล $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{Ar}$ เท่ากับ 60:32:5:3	BIG
3. ก๊าซไฮโดรเจน 99.99 เปอร์เซ็นต์ (Hydrogen, 99.9%)	BIG
4. ก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ (Hydrogen 5 % balance Nitrogen)	BIG
5. ก๊าซไนโตรเจน 99.9 เปอร์เซ็นต์ (Nitrogen, 99.9%)	BIG
6. อากาศปราศจากความชื้น (Air zero)	Praxair

3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องอัตราโซนิกความถี่ 1.7 เมกะเฮิร์ตซ์
2. แก้วควอทซ์ยาว 70 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร
3. เตาควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ (Furnace)
4. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
5. เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง
6. เตาเผา
7. ตู้อบ
8. ปั๊มลม
9. เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซรวมโดยใช้ฟองอากาศ (Bubble flow meter)
10. นาฬิกาจับเวลา
11. เทอร์โมมิเตอร์
12. อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermocouple)
13. เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (Mass flow)
14. ชุดคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
15. ข้อต่อ Swagelog และ VCR GASKET 1/2"
16. ปีกเกอร์ขนาด 50 250 600 1000 มิลลิลิตร
17. แท่งแก้วคนสาร
18. ขวดลดความดัน (Suction flask)
19. ซ้อนตักสาร
20. กระจกชั่งน้ำหนัก
21. หลอดหยดสาร
22. สายยางซิลิโคน
23. ไยแก้ว
24. อะลูมิเนียมฟอยล์
25. ถุงมือ
26. โกร่งบดสาร
27. โถดูดความชื้น



รูปที่ 3.1 เครื่องอัตราโซนิก



รูปที่ 3.2 เตาควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ



รูปที่ 3.3 ปัมสุญญากาศ



รูปที่ 3.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.5 เตาเผา



รูปที่ 3.6 ตู้อบ



รูปที่ 3.7 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล



รูปที่ 3.8 ชุดคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [17] คือ พื้นผิวของสารตัวอย่างจะถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ที่มีพลังงาน 5-30 eV และผ่านสนามไฟฟ้า ทำให้เกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนและนิวเคลียสในสารตัวอย่างรูปแบบต่างๆ เช่น การกระเจิงกลับอิเล็กตรอน (Electron backscattering) เนื่องจากการชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) การสูญเสียอิเล็กตรอนชั้นนอกเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) มีพลังงานในช่วง 5-50 eV การสูญเสียอิเล็กตรอนชั้นในเป็นการทำให้เกิดรังสีเอกซ์ (Characteristic X-ray) และการเปล่งแสงขาว (Continuum X-ray หรือ Bremsstrahlung) และดีเทคเตอร์ภายในเครื่อง SEM จะทำหน้าที่ตรวจจับอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เก็บข้อมูล และแปลงสัญญาณอิเล็กตรอนเป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ และแสดงบนหน้าจอคอมพิวเตอร์



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

หลักการการทำงานเกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน โดยทั่วไปการเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้นเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (Electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุดแต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแรงที่สุดและอิเล็กตรอนชั้นนอกจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ ซึ่งการชนของอิเล็กตรอนตั้งต้นจะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอม จึงเกิดสภาวะที่ไม่เสถียรจึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียรโดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่โดยไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไปแล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมานับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่งอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไปซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวดังนั้นเราสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ว่ามีองค์ประกอบของธาตุใดบ้างและมีปริมาณเท่าใด [34] ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ SHIMADZU Model : EDX-720 ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

3.3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

หลักการโดยทั่วไปของการเกิดรังสีเอกซ์ [34] คือ เกิดจากการระดมยิงวัตถุ เช่น โลหะ หรือ สารประกอบ เป็นต้น ด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น ลำอิเล็กตรอน หรือโปรตอน หรือโพตอน (รังสีเอกซ์ หรือรังสีแกมมา) อิเล็กตรอนของอะตอมที่ประกอบอยู่ในวัตถุนั้นเมื่อถูกระดมยิง ทำให้อิเล็กตรอนในเชลล์ในหลุดออกไป เมื่อเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากเชลล์นอกซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จาก L หรือ M \rightarrow K M \rightarrow L หรือ N \rightarrow M จะทำให้เกิดรังสีเอกซ์ขึ้น

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เกิดจากเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่าๆกัน การเลี้ยวเบนก็จะมีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน สิ่งสำคัญในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการคือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกันกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

โดยข้อมูลจากการวิเคราะห์ XRD สามารถคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ย (Mean crystallite size, d_p) โดยการเลือกพีคที่เป็นตัวแทนวัฏภาคโลหะหรือโลหะออกไซด์ที่สนใจและใช้ความสัมพันธ์ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 3.1

$$d_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

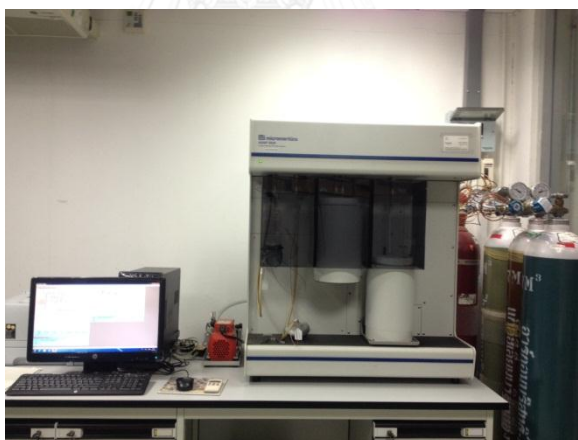
เมื่อ K คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (Shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้มิติ มีค่าระหว่าง 0.89 (ผลึกทรงกลม) 0.94 (ผลึกทรงลูกบาศก์) กรณีไม่ทราบรูปร่างของผลึกให้สมมติค่าเท่ากับ 0.90 และ β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full width at half maximum, FWHM) ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า $\text{CuK}\alpha$ ที่มุม 2θ ในช่วง 20 ถึง 80 ในการวิเคราะห์ตัวอย่างดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่อง X-ray diffractometer

3.3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน (BET)

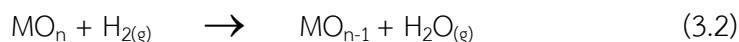
BET เป็นการวิเคราะห์สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้หลักการดูดซับทางกายภาพของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน และคริปทอนด้วยวิธีวัดเชิงปริมาตร (Volumetric method) เทียบกับความดันของก๊าซที่วัดได้ที่อุณหภูมิจุดเดือดของก๊าซนั้นๆ สำหรับการวัดการดูดซับ/การคายก๊าซมีองค์ประกอบด้วยกัน 2 ส่วน คือ ส่วนเตรียมพื้นผิวของตัวอย่าง (Degassing station) และส่วนการดูดซับก๊าซ น้ำหนักของสารตัวอย่างให้อยู่ในช่วง 40-60 มิลลิกรัม ขึ้นกับปริมาณพื้นผิวของตัวอย่าง ก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างต้องให้ความร้อนภายใต้สุญญากาศเพื่อกำจัดสารที่ดูดซับบนพื้นผิวของสารอย่างก่อน การกำจัดความชื้นบนผิวของสารทั่วไปจะใช้ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถ้าตัวอย่างซีโอไลต์หรือสารที่มีรูพรุนขนาดเล็กและดูดความชื้นได้ดี อุณหภูมิที่ใช้จะสูงถึง 300 องศาเซลเซียส และใช้เวลานาน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิไม่ควรเร็วเกินไป เนื่องจากความชื้นบนตัวอย่างจะกลายเป็นไอน้ำและทำลายโครงสร้างของสารตัวอย่าง [17] ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ Micromeritics Model : ASAP2020 ดังรูปที่ 3.12 โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ก่อนการทดสอบจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 3.12 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

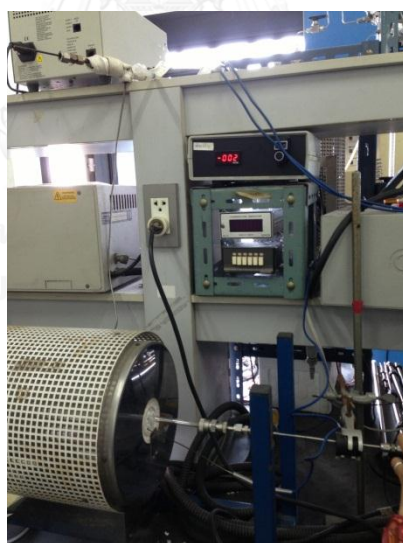
3.3.5 เครื่องวิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศหรือบรรยากาศที่มีออกซิเจน โลหะกัมมันต์จะอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (MO_n) หากต้องการให้โลหะมีประจุเป็นศูนย์จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านการรีดิวซ์ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นดังสมการที่ 3.2



ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยามีปัจจัยหลายอย่างที่มีผลต่อการเกิดรีดักชันของโลหะออกไซด์ เช่น ปริมาณตัวอย่าง อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ขนาดอนุภาคของโลหะออกไซด์ ความพรุน และอันตรกิริยาของโลหะออกไซด์และตัวรองรับ เป็นต้น

เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์การรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Temperature-programmed reduction หรือ TPR โดยหลักการทำงานเริ่มจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกำจัดความชื้น และทำความสะอาดพื้นผิวในบรรยากาศก๊าซเฉื่อยที่อุณหภูมิประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยก๊าซที่มีสมบัติการรีดักชัน เช่น H_2 หรือ CO ที่เจือจางในก๊าซเฉื่อย (โดยทั่วไป 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราการไหลคงที่ ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามอัตราที่โปรแกรมไว้ (ประมาณ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) ทำให้น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาถูกกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ดีเทคเตอร์จะตรวจวัดก๊าซรีดิวซ์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและแปลงเป็นปริมาณก๊าซที่ใช้ในการรีดิวซ์ [17] ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม ก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อัตราการไหล 25 มิลลิลิตร/นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 3.13 อุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์การเกิดรีดักชัน

3.3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (TEM)

ในกรณีที่ต้องการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่มีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร หรือกำลังขยายสูงระดับแสนเท่า จำเป็นต้องใช้เทคนิค Transmission electron microscopy (TEM) หลักการทำงาน คือ การยิงลำอิเล็กตรอนพลังงาน 100 keV ที่กำเนิดจากขดลวดทังสเตน และถูกเร่ง

ผ่านสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ใช้ความดันสุญญากาศต่ำกว่า 10^{-4} พาสคัล ในการเพิ่มระยะทางอิสระเฉลี่ยของอิเล็กตรอน ทำให้สามารถตรวจสอบรายละเอียดขนาดเล็กระดับ 0.1 นาโนเมตร เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมบนพื้นผิว อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างจะผ่านเข้าเลนส์เพื่อขยายกำลังให้ได้ภาพที่มีความละเอียดสูง และฉายลงบนฉากรเรืองแสง (Fluorescence screen) फिल्मถ่ายภาพ (Photographic film) หรือตรวจวัดด้วยเซนเซอร์

กรรมวิธีในการเตรียมตัวอย่างสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผง และมีอนุภาคขนาดเล็กสามารถเตรียมได้โดยผสมผงตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวกลางของเหลวและสั่นด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonication) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาค โดยตัวกลางจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตัวอย่าง ไม่ทำให้อนุภาคเกาะกลุ่มกัน ระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง และไม่ทิ้งคราบบนผิวตัวอย่าง จากนั้นจุ่มตะแกรงตัวอย่าง (Sample grid) ที่เคลือบผิวด้วยคาร์บอนลงไป ดึงขึ้นในแนวตั้ง และทำให้แห้งบนกระดาษกรองภายใต้หลอดแสงอินฟราเรดแล้วจึงนำไปวิเคราะห์ [17] สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้ตัวกลางเป็นเอทานอล และเครื่องยี่ห้อ Hitachi high-tech (HITACHI) : HT7700

3.3.7 แก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคชนิดหนึ่งที่ใช้สำหรับแยกสารผสม ซึ่งสามารถแยกสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นก๊าซเฟสได้ที่อุณหภูมิหนึ่ง (ไม่เกิน 450 องศาเซลเซียส) องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบด้วยดังนี้ [34]

1. ถังก๊าซที่ใช้บรรจุตัวพา (Carrier gas) เพื่อพาไอของสารตัวอย่างผ่านเข้าไปในคอลัมน์ ได้แก่ ไนโตรเจน ฮีเลียม และอาร์กอน เป็นต้น
2. ส่วนที่ใช้ควบคุมการไหลของก๊าซต่างๆ (Flow controller) ได้แก่ ไฮโดรเจน อากาศ และไนโตรเจน เป็นต้น
3. ส่วนที่จะฉีดสารตัวอย่างเข้าไป (Injection port)
4. คอลัมน์ (Column) ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้สำหรับแยกสาร
5. ดีเทคเตอร์ (Detector) เป็นส่วนที่ใช้สำหรับตรวจวัดสารแต่ละชนิดที่ถูกระบายออกจากคอลัมน์
6. ส่วนที่ใช้ควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) ให้กับคอลัมน์ดีเทคเตอร์ และ Injector
7. ส่วนที่ใช้ประมวลผลและข้อมูลต่างๆ ได้แก่ อินทิเกรเตอร์ เครื่องบันทึกโครมาโทแกรม หรือ Data processor หรือคอมพิวเตอร์

เมื่อนำสารตัวอย่างไปฉีดเข้าที่ Sample injection port สารจะกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยก๊าซพา (Carrier gas) อย่างช้า สารผสมจะถูกออกเป็นส่วนๆที่คอลัมน์นี้ แล้วออกไปสู่ดีเทคเตอร์ (Detector) จะทำให้ได้สัญญาณเกิดขึ้น ซึ่งสามารถเขียนออกมาอยู่ในรูปโครมาโทแกรมด้วยเครื่อง Recorder ทำให้สามารถทราบองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้สำหรับในงานวิจัยนี้ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงดังรูปที่ 3.14 และโปรแกรม GC ที่ใช้คือ

คอลัมน์ : อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส Hold time 7 นาที

Rate 15 นาที อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส Hold time 17 นาที

ดีเทคเตอร์ : อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

กระแส 70 mA

การฉีดสารตัวอย่าง : Flow 20 ml/min Hold time 1 นาที

Rate 40 นาที อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส Hold time 26 นาที



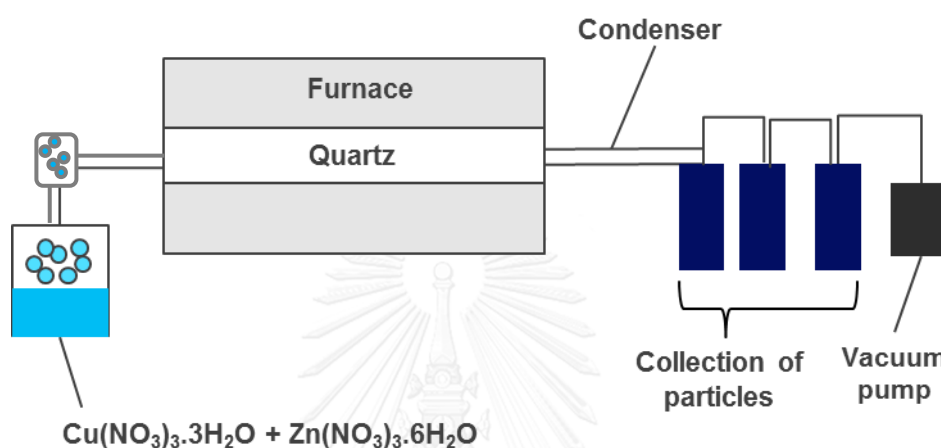
รูปที่ 3.14 แก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

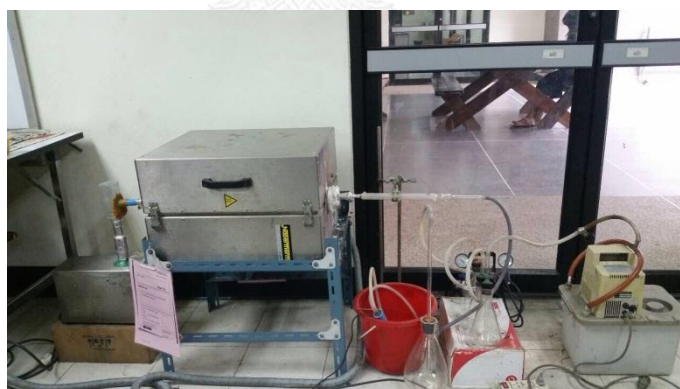
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 50:50 ด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิส

- เตรียมสารละลายผสมคอปเปอร์ (II) ไนเตรทและซิงก์ (III) ไนเตรทที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร
- นำสารละลายที่เตรียมได้ใส่ในเครื่องอัลตราโซนิก ทำการพ่นสารละลายที่ความถี่ 1.7 เมกะเฮิรตซ์ ลักษณะละอองที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะคล้ายหมอก

- ละอองของสารละลายจะถูกพาเข้าไปในท่อควอทซ์ที่ถูกให้อุณหภูมิ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ของแข็งจะเกิดการฟอร์มตัว และถูกดักจับด้านหลังเตาควบคุมอุณหภูมิแสดงดังรูปที่ 3.15
- นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.15 แผนผังเครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไพโรไลซิส



รูปที่ 3.16 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปร์รี่ไพโรไลซิส

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 50:50 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

- เตรียมสารละลายผสมคอปเปอร์ (II) ไนเตรทและซิงก์ (III) ไนเตรทที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 500 มิลลิลิตร
- เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

- นำสารละลายผสมคอปเปอร์ (II) ไนเตรทซิงก์ (III) ไนเตรทและสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต หยดลงในบีกเกอร์ขนาด 2000 มิลลิลิตร บรรจุด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มีการปั่นกววนควบคุมอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และควบคุม pH เท่ากับ 7 แสดงดังรูปที่ 3.17
- เมื่อหยุดสารละลายหมดให้ปั่นกววนสารละลายทิ้งไว้ 30 นาที จากนั้นนำตะกอนมาพักไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์
- นำตะกอนมารองล้าง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.17 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการตกตะกอนร่วม

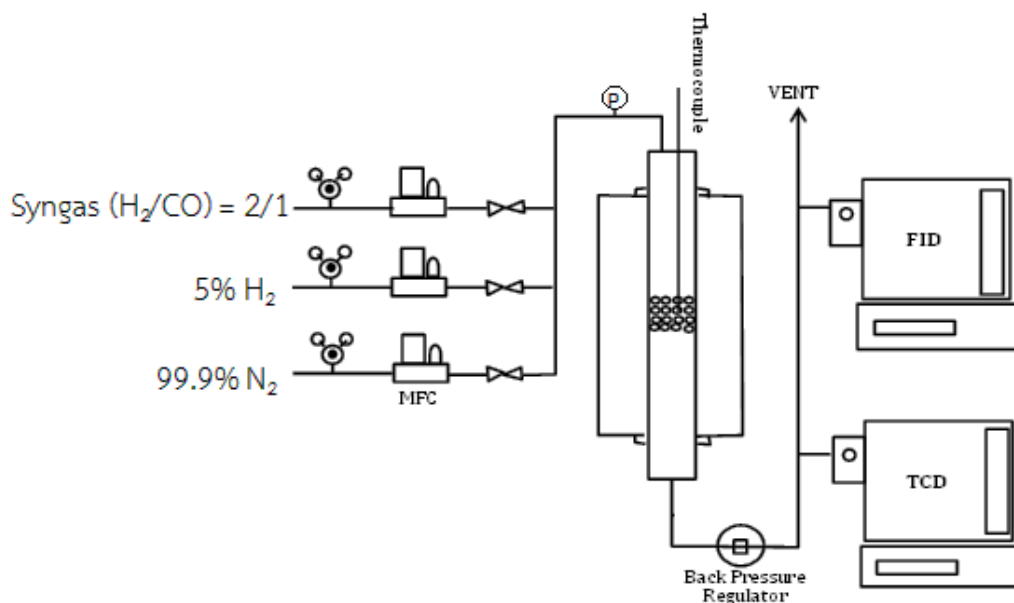
3.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1 สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี

- คัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ให้ได้ขนาด 0.3-0.7 มิลลิเมตร โดยใช้สารละลายซิลิกา 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นตัวประสาน
- นำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่คัดขนาดได้ผสมกับแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1 ด้วยวิธีทางกายภาพให้ได้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเท่ากับ 0.25 กรัม

3.5 การสังเคราะห์แอลพีจี

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-แพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์น้ำหนัก 0.25 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่แสดงดังรูปที่ 3.18 และรูปที่ 3.19
- เพิ่มอุณหภูมิให้ได้เท่ากับ 250 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นโดยใช้ก๊าซไนโตรเจน 99.9 เปอร์เซ็นต์

- เปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ เพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะคอปเปอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- เพิ่มอุณหภูมิเป็น 260 องศาเซลเซียส และอัดความดันโดยใช้ก๊าซสังเคราะห์ (อัตราส่วนโดยโมล $H_2:CO:Ar$ เท่ากับ 65:32:3 และอัตราส่วนโดยโมล $H_2:CO:CO_2:Ar$ เท่ากับ 60:32:5:3) ให้ได้ 3.0 MPa
- วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทุกๆ 30 นาที โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์เป็นเวลา 4.5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.18 แผนผังเครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี



รูปที่ 3.19 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี

บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และศึกษาปัจจัยที่มีผล เช่น ความเข้มข้น อุณหภูมิในการไพโรไลซิส และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อสังเคราะห์แอลพีจีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

4.1.1.1 การศึกษาหาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (65 องศาเซลเซียส) ที่ภาวะความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ด้วยเทคนิค EDX แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม

วิธีการเตรียม	องค์ประกอบ (wt%)	
	CuO	ZnO
*USP ที่ 800 องศาเซลเซียส	51.75	48.25
ตกตะกอนร่วมที่ 65 องศาเซลเซียส	49.66	50.34

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

*USP = อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส

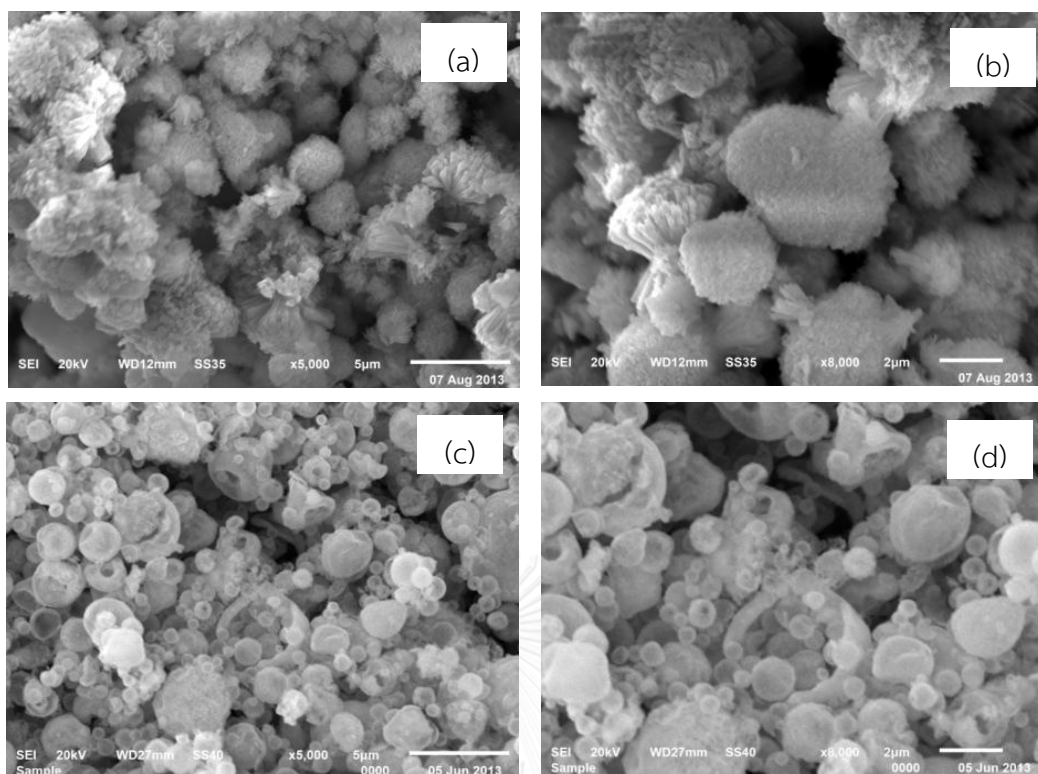
ผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสมีองค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 51.75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 48.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วมมีองค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 49.66 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 50.34 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทั้ง

2 วิธีให้ค่าใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50) เนื่องจากวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสเป็นเพียงการสเปรย์สารละลายคอปเปอร์ในเตรทและซิงก์ในเตรทให้เกิดเป็นละอองและเกิดการไฟโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้ทำให้น้ำสารหายไป องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้จึงใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง และวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นการทำให้สารละลายกรด (คอปเปอร์ในเตรทและซิงก์ในเตรท) เกิดปฏิกิริยากับสารละลายเบส (โซเดียมคาร์บอเนต) ที่มากเกินไปแล้วเกิดการตกตะกอน องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้จึงใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง และเห็นได้ว่าวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสมีองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์น้อยกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ เพราะว่าซิงก์ในเตรทบางส่วนถูกไฟโรไลซิสไม่สมบูรณ์ (แสดงในผลการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD) อาจเนื่องจากเวลาการเกิดไฟโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์สั้นสามารถแก้ไขโดยการเพิ่มเวลาการเกิดไฟโรไลซิส

4.1.1.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วย

เทคนิค SEM

จากรูปที่ 4.1 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (65 องศาเซลเซียส) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 4.1 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วม (65°C) (a) กำลังขยาย 5000เท่า (b) กำลังขยาย 8000 เท่า และอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิส (800°C) (c) กำลังขยาย 5000 เท่า (d) กำลังขยาย 8000 เท่า

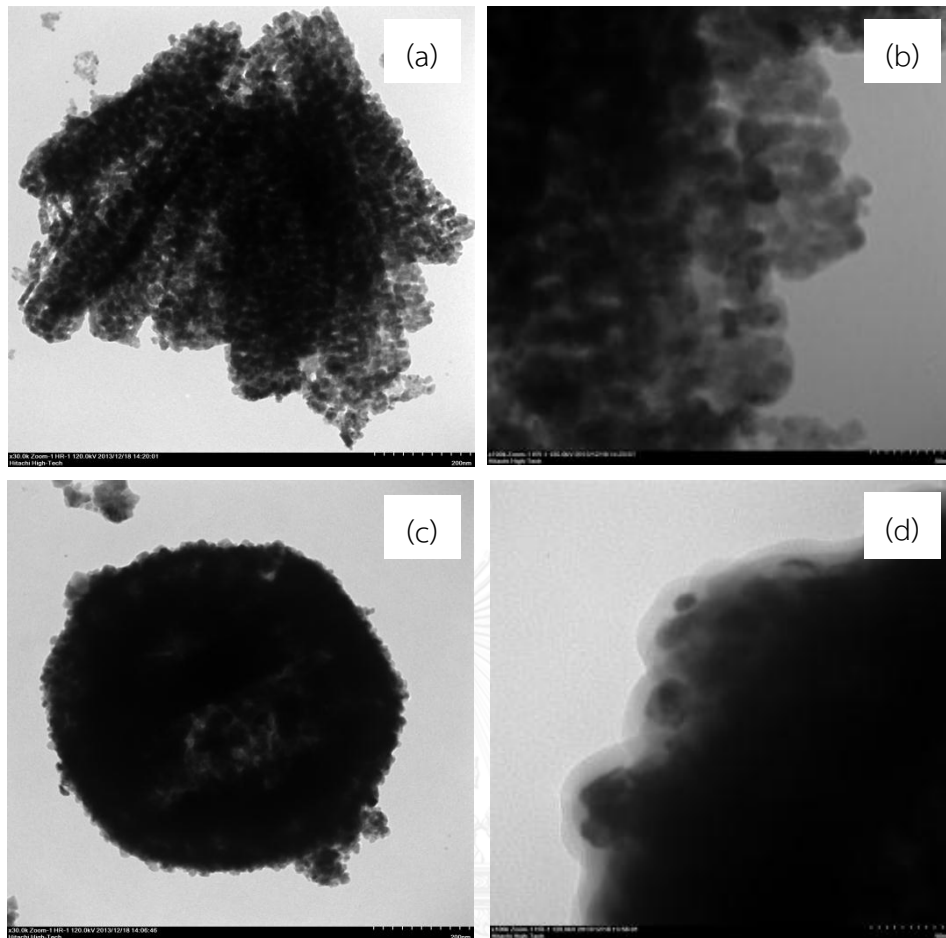
รูปที่ 4.1(a) ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมมีลักษณะเป็นแฉกเกาะกันกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น รูปที่ 4.1(c) พบว่า อนุภาคที่ได้จากอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสมีลักษณะเป็นทรงกลม มีทั้งอนุภาคขนาดเล็ก และขนาดใหญ่ปะปนกัน เนื่องจากเมื่อทำการสเปร์ย์สารละลายให้เกิดเป็นละออง บางส่วนจะเกิดการรวมตัวกัน ปริมาณเนื้อสาร (คอปเปอร์ไนเตรท และซิงก์ไนเตรท) มากขึ้น เมื่อเกิดการไฟโรไลซิส อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่การที่วิธีอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไฟโรไลซิสให้อนุภาครวม เนื่องจากวิธีนี้เป็นการให้คลื่นความถี่กับสารละลายจนเกิดการสั่น จนเกิดเป็นละออง (ลักษณะคล้ายหมอก) หลังจากนั้นละอองสารละลายเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ให้ความร้อนสูง น้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายเกิดการระเหยตามด้วยการสลายตัวของหมู่ไนเตรทคงเหลือออกไซด์ของโลหะ (คอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์) หรือการตกตะกอนของแข็ง (Solid precipitation) โดยหากเกิดการสลายตัวเป็นของแข็งเฉพาะที่บริเวณพื้นผิวของละอองสารละลาย (Surface precipitation) จะทำให้อนุภาคของแข็งที่ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคกลวง (Hollow

particle) แต่ถ้าเกิดการตกตะกอนทั้งละอองสารละลาย (Volume precipitation) จะเกิดเป็นอนุภาคที่หนาแน่น (Dense particle) [21] แสดงต่อไปดังรูปที่ 4.2

4.1.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิค

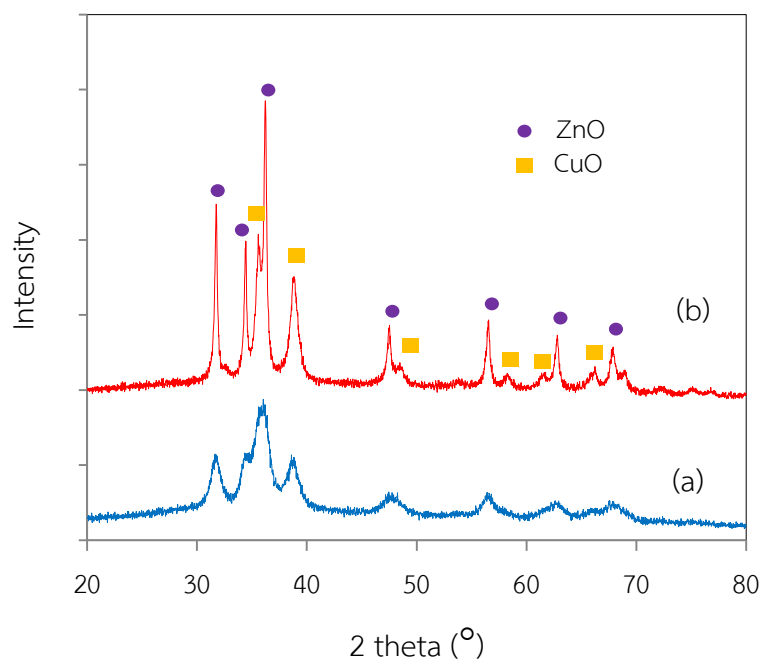
TEM

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ด้วยเทคนิค TEM รูปที่ 4.2(b) และ (d) ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากอนุภาคโลหะออกไซด์ขนาดเล็กเกาะกลุ่มกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ในขณะที่การตกตะกอนร่วมนั้นอนุภาคมีการเกาะกันอย่างหลวมๆ (รูปที่ 4.2(b)) อนุภาคโลหะออกไซด์ดังกล่าวมีขนาดที่สม่ำเสมอประมาณ 21.74 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (รูปที่ 4.2(d)) จะได้อนุภาคโลหะออกไซด์ที่มีการเกาะกันอย่างหนาแน่น อนุภาคดังกล่าวมีขนาดประมาณ 32.61 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าการตกตะกอนร่วม และอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวง (Hollow spherical) สังเกตได้จากบริเวณกึ่งกลางอนุภาคมีลักษณะโปร่งแสงเนื่องจากการไพโรไลซิสสูง (800 องศาเซลเซียส) ทำให้อัตราการระเหยของสารละลายเพิ่มมากขึ้น เกิดการระเหยของสารละลายอย่างรวดเร็วและเกิดการตกตะกอนแค่บริเวณพื้นผิว (Surface precipitation) [35]



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ($\times 30000$ และ $\times 100000$) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเตรียมด้วยการตกตะกอนร่วม (65°C) (a) กำลังขยาย 30000 เท่า (b) กำลังขยาย 100000 เท่า และอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (800°C) (c) กำลังขยาย 30000 เท่า (d) กำลังขยาย 100000 เท่า

4.1.1.4 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) ตกตะกอนร่วม (65°C) (b) อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (800°C)

จากรูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และการตกตะกอนร่วม ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 จากรูปที่ 4.3(a) รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากตกตะกอนร่วม ปรากฏพีคคอปเปอร์ออกไซด์เด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 38.3 แต่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.6 46.8 55.7 61.8 และ 66.9 คอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์แยกออกจากกันไม่ชัดเจน ซึ่งให้เห็นว่าคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์มีผลึกขนาดเล็กและกระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสแสดงดังรูปที่ 4.3(b) ปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.5 38.7 48.3 58.0 61.3 และ 65.6 และพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 34.4 36.2 47.5 56.5 62.7 และ 67.8 ซึ่งพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์มีความเข้มสูง (High intensity) และคมชัดกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตกตะกอนร่วม ซึ่งบอถึงขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสมีขนาดใหญ่กว่า [35] แสดงให้เห็นต่อไปในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม

วิธีการเตรียม	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
*USP ที่ 800 องศาเซลเซียส	12.42	38.66
ตกตะกอนร่วมที่ 65 องศาเซลเซียส	9.14	7.91

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

*USP = อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส

จากตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (ไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 โดยขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์คำนวณจากพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปรากฏเด่นชัดสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 38.7 และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์คำนวณจากพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ปรากฏเด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.2 โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 12.42 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 38.66 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วมให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 9.14 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 7.91 นาโนเมตร โดยวิธีการตกตะกอนร่วมให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เล็กกว่าอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และความเป็นผลึกต่ำกว่า สังเกตจากรูปแบบ XRD (รูปที่ 4.3) เห็นว่าวิธีการตกตะกอนร่วมให้พีคที่มีความเข้มต่ำพีคคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์แยกไม่ชัดเจน เนื่องจากการผสมกันที่ดีของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์

4.1.1.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption measurement

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการตกตะกอนร่วม

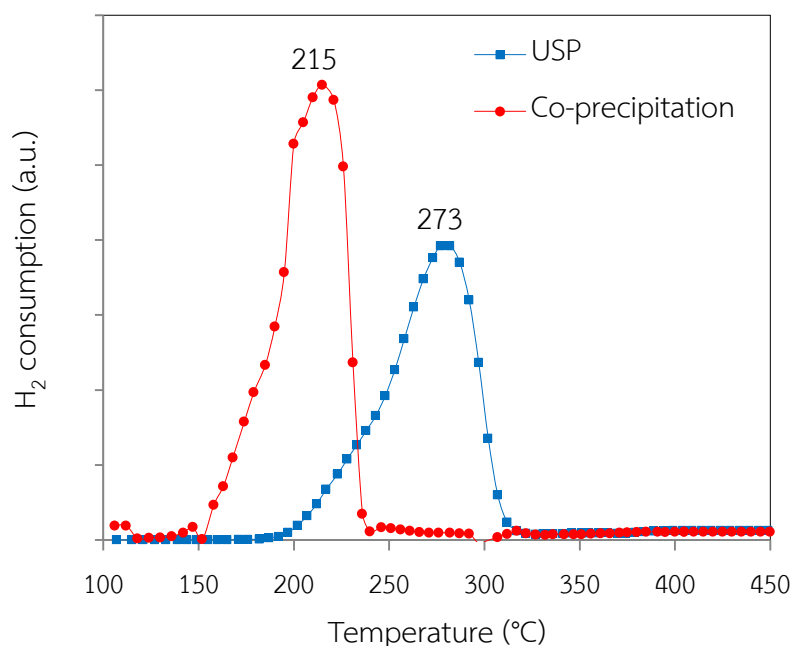
วิธีการเตรียม	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Å)
*USP ที่ 800 องศาเซลเซียส	19.12	0.026	54.8
ตกตะกอนร่วม ที่ 65 องศาเซลเซียส	50.85	0.078	61.8

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

*USP = อัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส (800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (65 องศาเซลเซียส) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ด้วยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption measurement ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 19.12 ตารางเมตร/กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 50.85 ตารางเมตร/กรัม เนื่องจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการตกตะกอนร่วมมีขนาดเล็กกว่า พื้นที่ผิวที่ได้จึงมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลที่แสดงดังตารางที่ 4.2 และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและการตกตะกอนร่วมเท่ากับ 54.8 Å และ 61.8 Å ตามลำดับ ซึ่งจัดเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) (ค่าตามทฤษฎี 20-50 Å)

4.1.1.6 การวิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR ของ H_2



รูปที่ 4.4 โพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสและการตกตะกอนร่วมความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

โพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (ไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 แสดงดังรูปที่ 4.4 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสเกิดการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมเกิดการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 215 องศาเซลเซียส การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการตกตะกอนร่วมเกิดการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็ก และคอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์ [36] ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบ XRD รูปที่ 4.4(a) ซึ่งให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีของคอปเปอร์และซิงก์ออกไซด์และวิธีการตกตะกอนร่วมให้พื้นที่ได้กราฟของการรีดักชันคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่า บวกถึงการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยามาก เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมมีความว่องไว (Active) มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

4.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

4.1.2.1 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

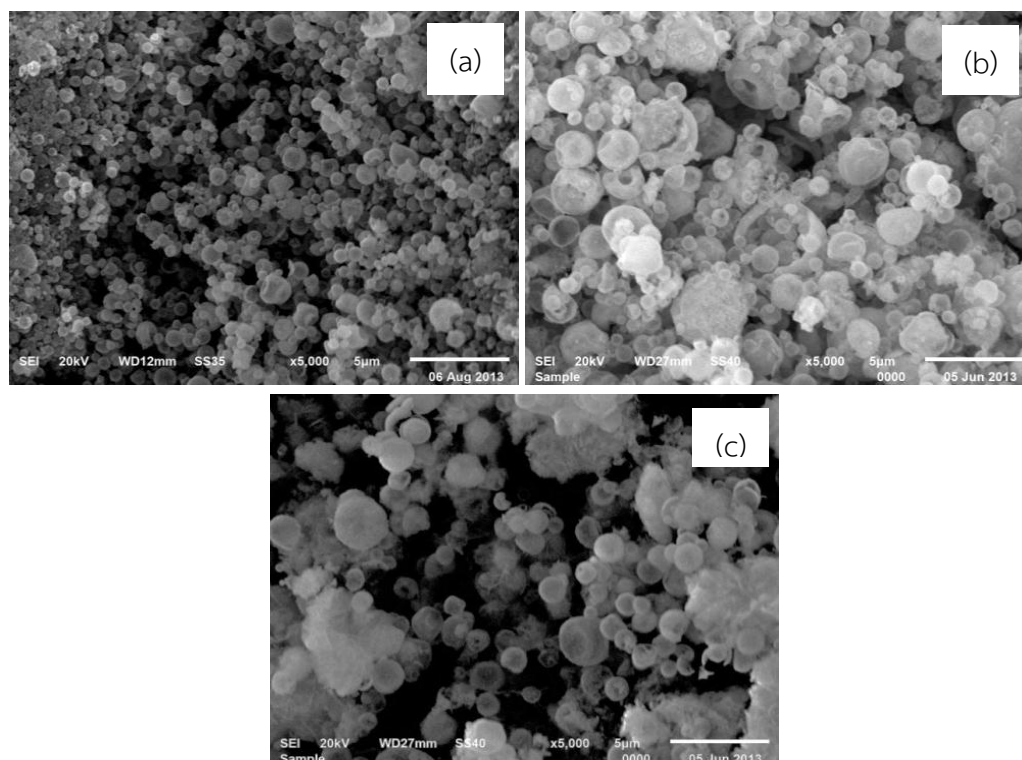
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EDX

ความเข้มข้น (โมลาร์)	องค์ประกอบ (wt%)	
	CuO	ZnO
0.05	50.71	49.29
0.1	51.75	48.25
0.5	50.79	49.06

ภาวะในการเตรียมที่การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EDX แสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งให้เห็นว่า องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆอยู่ในช่วง 50-52 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆอยู่ในช่วง 48-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นของสารละลายแตกต่างกันที่ 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ พบว่า องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์มีปริมาณใกล้เคียงกันและมีค่าใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50) เนื่องจากวิธีอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสเป็นเพียงการสเปรย์สารละลายคอปเปอร์ไนเตรทและซิงก์ไนเตรทให้เกิดเป็นละอองและเกิดการไฟโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้ทำให้เนื้อสารหายไป องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้จึงใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์น้อยกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากซิงก์ไนเตรทบางส่วนถูกไฟโรไลซิสไม่สมบูรณ์และเกิดการสูญเสียซิงก์ไนเตรท ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเวลาการเกิดไฟโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่สั้นเกินไป สามารถแก้ไขโดยการเพิ่มเวลาการเกิดไฟโรไลซิส

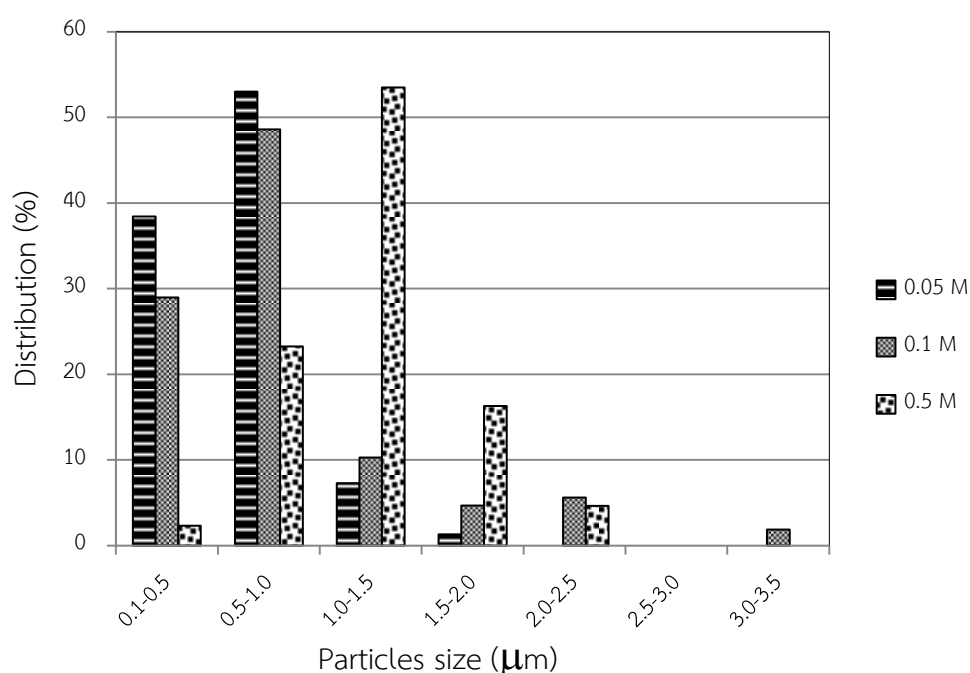
4.1.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.5 M มหาวิทยาลัย

สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิส การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ความเข้มข้นของสารละลายระหว่าง 0.05 ถึง 0.5 โมลาร์ แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่า สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทุกความเข้มข้นมีอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กใหญ่ปะปนกันเนื่องจากเมื่อทำการสเปร์ย์สารละลายให้เกิดเป็นละออง โดยบางส่วนจะเกิดการรวมตัวกัน ปริมาณเนื้อสาร (คอปเปอร์ไนเตรท และซิงก์ไนเตรท) มากขึ้น เมื่อเกิดการไพโรไลซิส อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ นอกจากนั้นอนุภาคบางส่วนมีลักษณะบิดเบี้ยว ยุบตัว หรือแตกออกจากกันเห็นชัดในรูปที่ 4.5(b) อาจเป็นผลมาจากภายในอนุภาคมีอุณหภูมิสูงในขณะที่เกิดการไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่ออนุภาคหลุดออกจากเครื่องปฏิกรณ์ อนุภาคภายนอกเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิต่ำ ทำให้อนุภาคเกิดการยุบตัว หรือแตกออกจากกันและที่ความเข้มข้นอื่นๆให้ผลเช่นเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นที่แตกต่างกัน พบว่า เมื่อความเข้มข้นเพิ่มจาก 0.05 ถึง 0.5 โมลาร์ ส่งผลให้อนุภาค

ขนาดใหญ่ขึ้นจาก 0.63 เป็น 1.21 ไมโครเมตร ตามลำดับ (วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semafore 5.21) เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แรงตึงผิว (Surface tension) ของสารละลายมากขึ้น ละอองของสารละลายที่เกิดจากการสเปรย์มีขนาดใหญ่ขึ้น และเนื้อสารในละอองสารละลายมีปริมาณมากขึ้น [37] ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ (รูปที่ 4.5(c)) อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกัน กระจายตัวไม่สม่ำเสมอเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ อาจเป็นสาเหตุจากเมื่อความเข้มข้นมากระหว่างการสลายตัวของแข็งที่แขวนลอยในอนุภาคมีจำนวนมาก โอกาสในการชนกันของของแข็งมีมากกว่าที่ความเข้มข้นอื่นๆ



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์

รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยขนาดอนุภาคสามารถคำนวณได้จากโปรแกรม Semafore 5.21 แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ขนาดอนุภาคมีการกระจายในช่วง 0.1 ถึง 1.0 ไมโครเมตร และสูงสุดในช่วง 0.5 ถึง 1.0 ไมโครเมตร เท่ากับ 53 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ขนาดอนุภาคมีการกระจายในช่วง 0.1 ถึง 1.5 ไมโครเมตร และสูงสุดในช่วง 0.5 ถึง 1.0 ไมโครเมตร เท่ากับ 48.6 เปอร์เซ็นต์ และที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ขนาดอนุภาคมีการกระจายในช่วง 0.5 ถึง 2.0 ไมโครเมตร และสูงสุดในช่วง 1.0 ถึง 1.5 ไมโครเมตร

เท่ากับ 53.5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ (0.05 โมลาร์) แคบกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นสูง (0.5 โมลาร์) เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงเนื้อสารในละอองสารละลายมีปริมาณมาก จึงทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ [37]

ตารางที่ 4.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์

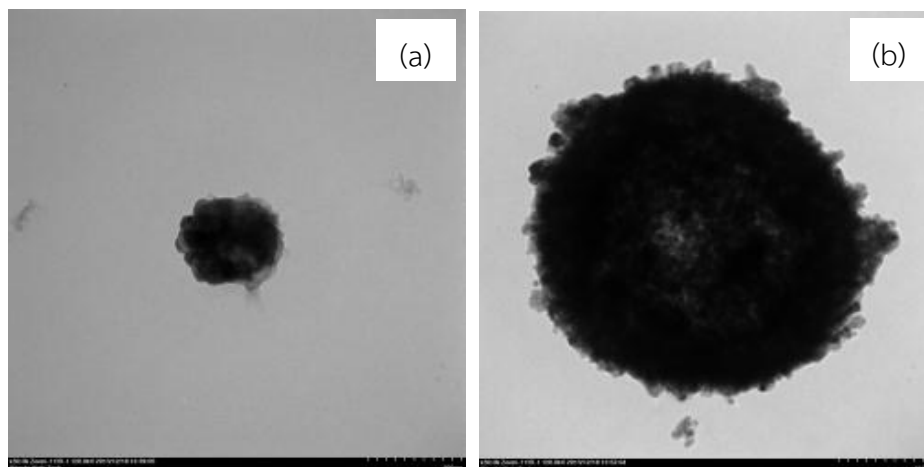
ความเข้มข้น (โมลาร์)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
0.05	0.63
0.1	0.86
0.5	1.21

ภาวะในการเตรียมที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ พบว่าที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 0.63 0.86 และ 1.21 ไมโครเมตร ตามลำดับ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มจาก 0.05 ถึง 0.5 โมลาร์ ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มจาก 0.63 เป็น 1.21 ไมโครเมตร เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แรงตึงผิว (Surface tension) ของสารละลายมากขึ้น ละอองของสารละลายที่เกิดจากการสเปรย์มีขนาดใหญ่ขึ้น และเนื้อสารในละอองสารละลายมีปริมาณมากขึ้น [37]

4.1.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM

รูปที่ 4.7 แสดงการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.1 โมลาร์ ด้วยเทคนิค TEM กำลังขยาย 30000 เท่า

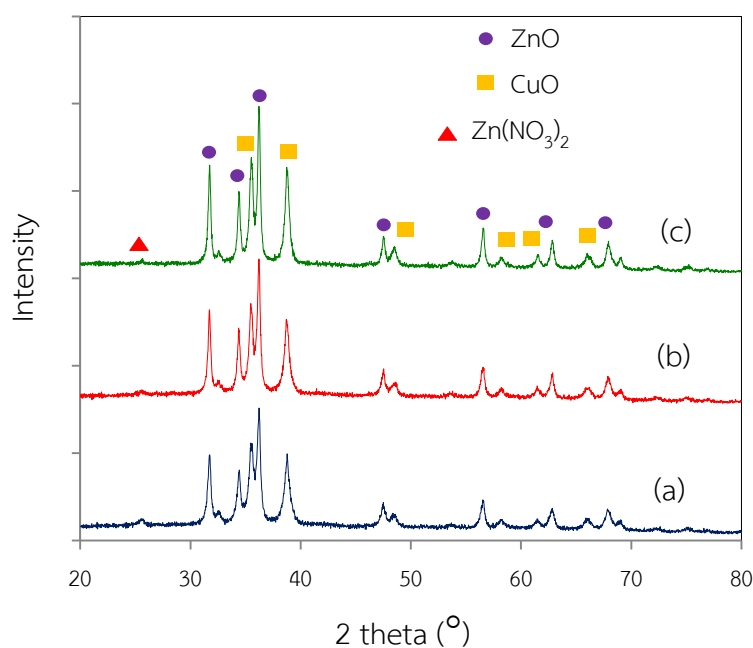


รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (x30000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0.05 M (b) 0.1 M

รูปที่ 4.7(a) ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับรูปที่ 4.7(b) และอนุภาคของทั้งสองตัวอย่างเกิดจากอนุภาคขนาดเล็กๆเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่นจน กลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดประมาณ 750 นาโนเมตร ซึ่งมีความใหญ่กว่าที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ซึ่งมีขนาดประมาณ 228.57 นาโน เมตร และจากรูปที่ 4.3(b) อนุภาคที่เกิดขึ้นมีลักษณะทรงกลมกลวง (Hollow spherical) ซึ่งสังเกต ได้จากบริเวณกลางอนุภาคจะมีความโปร่งแสง

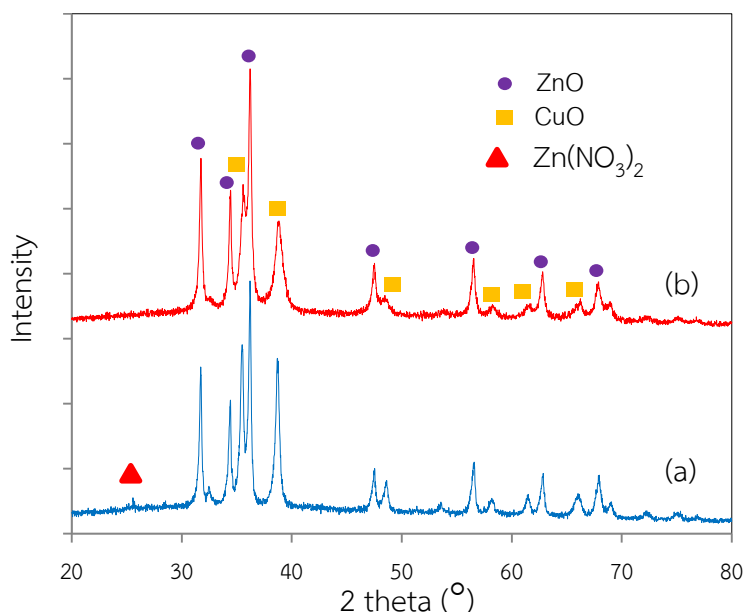
4.1.2.4 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ก่อนการแคลไซน์ ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.8



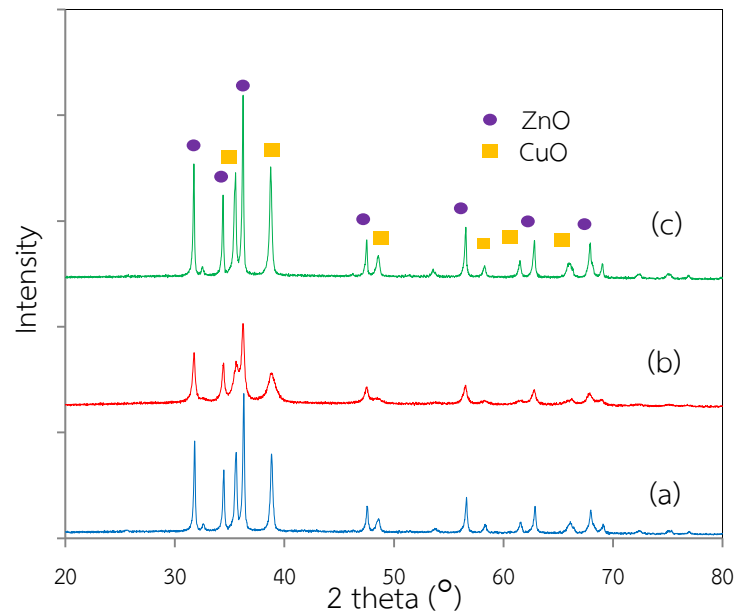
รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ก่อนแคลไซน์ (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.5 M

รูปที่ 4.8(a) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่งเดียวกัน และแยกออกจากกันอย่างชัดเจน โดยปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.5 38.7 48.3 58.0 61.3 และ 65.6 ในขณะที่ปรากฏพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 34.4 36.2 47.5 56.5 62.7 และ 67.8 แต่ยังคงมีพีคของซิงก์ไนเตรท ($Zn(NO_3)_2$) ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.0 เล็กน้อย อาจเนื่องจากเวลาในการไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่สั้น จึงทำให้ไนเตรทสลายตัวไม่สมบูรณ์ สามารถกำจัดให้หมดไปโดยการเพิ่มเวลาการเกิดไพโรไลซิสซึ่งให้ผลคล้ายคลึงกับรูปที่ 4.8(b) และรูปที่ 4.8(c) ดังนั้นหลังจากไพโรไลซิสจำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ไปแคลไซน์เพื่อกำจัดไนเตรทที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 (a) Non-calcine (b) Calcine 300°C 1 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.9 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ก่อนนำไปแคลไซน์ (รูปที่ 4.9(a)) พิกของคอปเปอร์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.5 38.7 48.3 58.0 61.3 และ 65.6 พิกของซิงก์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 34.4 36.2 47.5 56.5 62.7 และ 67.8 และปรากฏพิกของซิงก์ไนเตรทอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.0 เล็กน้อยอาจเนื่องมาจากเวลาการเกิดไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่สั้น จึงทำให้ไนเตรทสลายตัวไม่สมบูรณ์ ดังนั้นหลังจากไพโรไลซิสจำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ไปแคลไซน์เพื่อกำจัดไนเตรทที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.9(b) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (รูปที่ 4.9(b)) ไม่ปรากฏพิกของซิงก์ไนเตรท เนื่องจากสารละลายเกลือไนเตรทเกิดการสลายตัวทางความร้อนออกมาในรูปของ NO_x เมื่อเปรียบเทียบกับก่อนแคลไซน์กับหลังแคลไซน์ความคมชัด และมีความเข้มไม่ได้สูงขึ้นอาจเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่ทำให้ในการไพโรไลซิสสูงมาก ทำให้ความคมชัด และความเข้มสูงมากแล้ว เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงมีผลไม่มากต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.5 M

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ (รูปที่ 4.10(a)) คอปเปอร์ออกไซด์ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.5 38.7 48.3 58.0 61.3 และ 65.6 ซิงก์ออกไซด์ปรากฏที่พีคตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 34.4 36.2 47.5 56.5 62.7 และ 67.8 ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกับที่ความเข้มข้น 0.1 และ 0.5 โมลาร์ (รูปที่ 4.10(b) และรูปที่ 4.10(c)) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัวอย่างผ่านการแคลไซน์พีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์มีความคมชัดมากขึ้น Baseline ของกราฟมีความเรียบมากกว่า และไม่ปรากฏพีคของซิงก์ไนเตรท ($Zn(NO_3)_2$) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.0 และเมื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นที่ 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ จะเห็นได้ว่าพีคคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มีความเข้มต่ำที่สุด และความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์ มีความเข้มของพีคใกล้เคียงกัน ซึ่งการที่ความเข้มของพีคต่ำบ่งบอกถึงผลึกขนาดเล็ก [38] โดยแสดงผลของขนาดผลึกต่อไปในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์

ความเข้มข้น (โมลาร์)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
0.05	37.31	56.70
0.1	12.42	38.66
0.5	39.49	65.95

ภาวะในการเตรียมที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.6 แสดงขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์คำนวณจากพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปรากฏเด่นชัดสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 38.7 และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์คำนวณจากพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ปรากฏเด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.2 ที่ได้จากรูปแบบ XRD โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer พบว่าที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ คอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์มีขนาดผลึกเล็กที่สุด เท่ากับ 12.42 นาโนเมตร และ 38.66 นาโนเมตร ตามลำดับ และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่าคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์

4.1.2.5 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption measurement

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption measurement ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การดูดและคายก๊าซไนโตรเจนภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มีพื้นที่ผิวมากที่สุด เท่ากับ 19.12 ตารางเมตร/กรัม เนื่องจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มีขนาดเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับภาวะอื่นๆ ในขณะที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 7.05 และ 7.05 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน โดยขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/

ซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์ มีค่าใกล้เคียงกันด้วย (ตารางที่ 4.6) ขนาดรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้ง 3 ตัวอย่างมีขนาดอยู่ในช่วง 36-55 Å จัดเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) (ค่าตามทฤษฎี 20-50 Å) และที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ รูพรุนมีขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ ส่งผลให้มีปริมาตรรูพรุนมากที่สุดด้วย เท่ากับ 0.026 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม

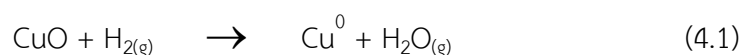
ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์

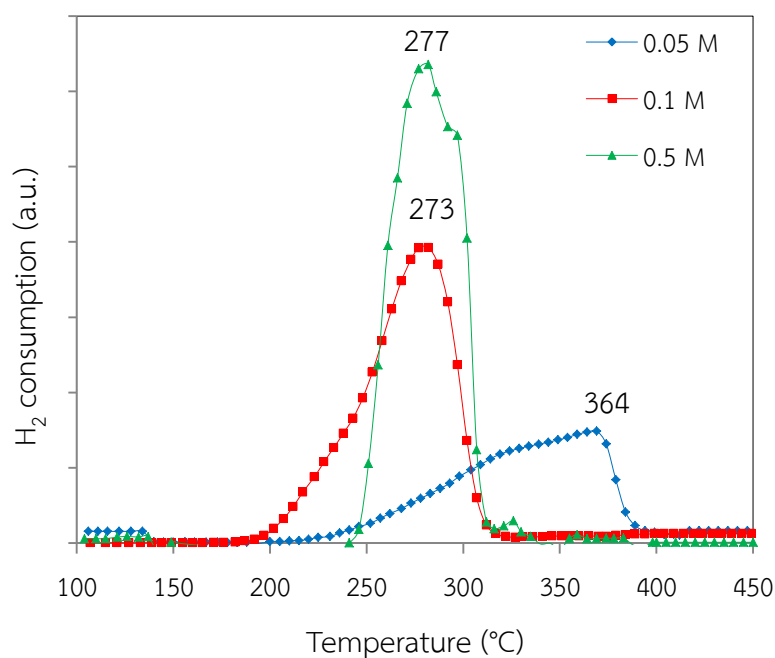
ความเข้มข้น (โมลาร์)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Å)
0.05	7.05	0.008	42.3
0.1	19.12	0.026	54.8
0.5	7.05	0.006	36.8

ภาวะในการเตรียมที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.1.2.6 การวิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR ของ H₂

การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) เป็นกระบวนการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน (หรือไฮโดรเจนเจือจาง) ซึ่งเป็นกระบวนการที่จำเป็นก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในปฏิกิริยาที่ต้องการ จากรูปที่ 4.11 แสดงการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้ก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ในการรีดิวซ์ ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ โดย Cu²⁺ (Copper two ion) จะเปลี่ยนไปเป็น Cu⁰ (Copper metal) ดังสมการที่ 4.1





รูปที่ 4.11 โพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์

งานวิจัยนี้ทำการรีดิวซ์เฉพาะคอปเปอร์ออกไซด์ โดยซิงก์ออกไซด์ไม่เกิดการรีดิวซ์ ซึ่งซิงก์ออกไซด์จะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 500 องศาเซลเซียส [39] ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ คอปเปอร์ออกไซด์เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 192 องศาเซลเซียส รีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส และเกิดการรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 317 องศาเซลเซียส ในขณะที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์ เกิดการรีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิ 364 และ 277 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวที่ดี ที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์ เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง อาจเพราะอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างคอปเปอร์และซิงก์มีความแข็งแรง และมีเหตุผลที่สนับสนุนว่าผลึกขนาดใหญ่ มีแนวโน้มจะเกิดการรีดิวซ์ได้ช้ากว่าผลึกขนาดเล็ก เนื่องจากโอกาสที่พื้นที่ผิวจะสัมผัสกับก๊าซไฮโดรเจนน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกที่วิเคราะห์ได้ในตารางที่ 4.6 [39]

4.1.3 ผลของการไฟโรไลซิสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยเทคนิค อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส

4.1.3.1 การศึกษาหาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX

ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบของคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส ที่การไฟโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

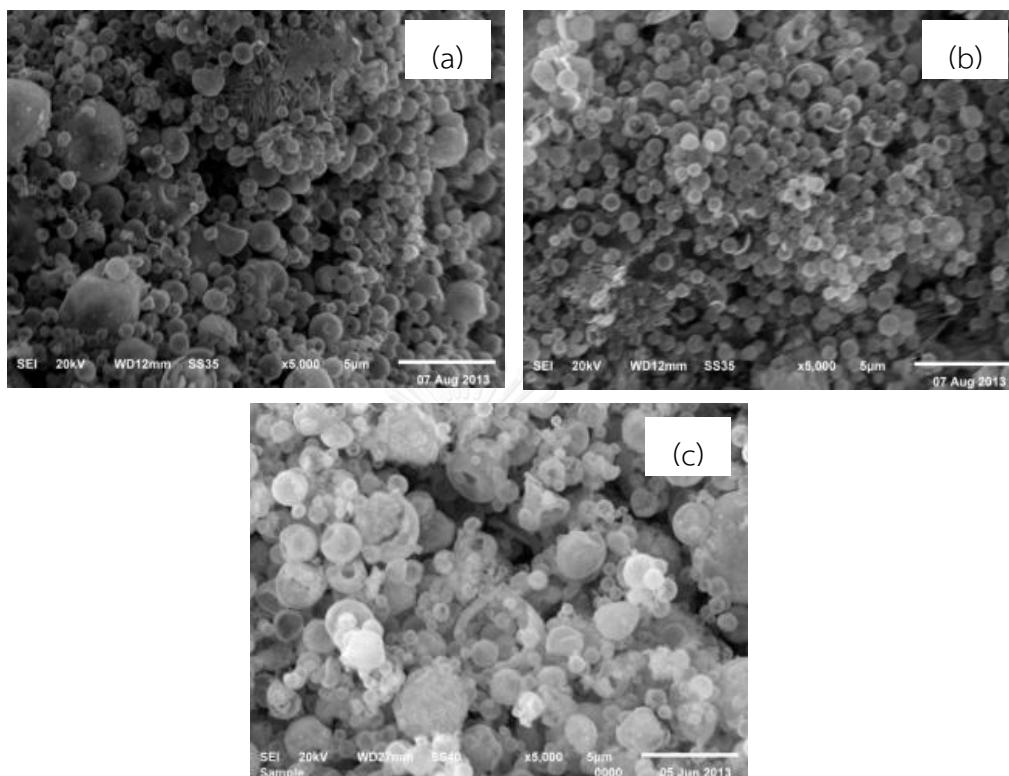
การไฟโรไลซิส (องศาเซลเซียส)	องค์ประกอบ (wt%)	
	CuO	ZnO
600	51.78	48.22
700	52.35	47.65
800	51.75	48.25

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วย อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ด้วยเทคนิค EDX แสดงในตารางที่ 4.8 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอัลตรา โซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสให้องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่การไฟโรไลซิสต่างๆ อยู่ในช่วง 51-53 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิการไฟโรไลซิสต่างๆ อยู่ในช่วง 47-51 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยเมื่อเปรียบเทียบที่การไฟ โรไลซิสแตกต่างกันที่ 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่า องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์มีปริมาณใกล้เคียงกัน และมีค่าใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริง (อัตราส่วนโดย น้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50) เนื่องจากวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสเป็นเพียงการ สเปรย์สารละลายคอปเปอร์ในเตรทและซิงก์ในเตรทให้เกิดเป็นละอองและเกิดการไฟโรไลซิสในเครื่อง ปฏิกรณ์ไม่ได้ทำให้เนื้อสารหายไป องค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ได้จึง ใกล้เคียงกับที่ใช้ในการสังเคราะห์จริงและเห็นได้ว่าองค์ประกอบของซิงก์ออกไซด์น้อยกว่าคอปเปอร์ ออกไซด์ เพราะว่าซิงก์ในเตรทบางส่วนถูกไฟโรไลซิสไม่สมบูรณ์ อาจเนื่องจากเวลาการเกิด ไฟโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์สั้น สามารถแก้ไขโดยการเพิ่มเวลาการเกิดไฟโรไลซิส

4.1.3.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วย

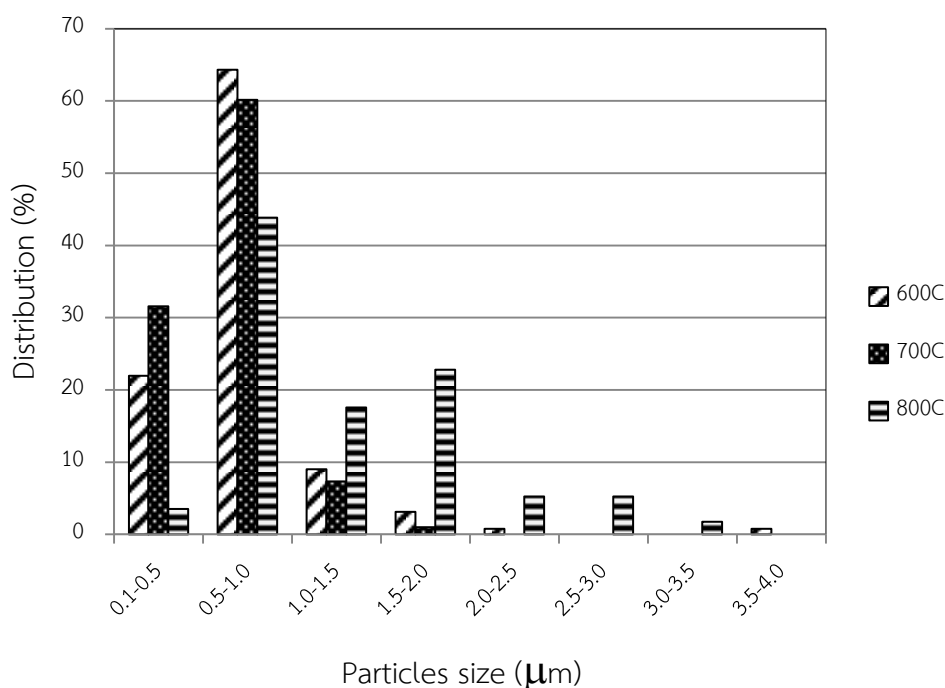
เทคนิค SEM



รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การไพโรไลซิสต่างๆ (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C

การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าที่การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.12(a)) อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม บางอนุภาคอาจเกิดการแตก หรือยุบตัวได้ อาจเป็นผลมาจากอัตราการไหลสูง (Flow rate) ละอองสารละลายไหลไปสู่บริเวณการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว และภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิสูง ตัวทำละลาย (น้ำ) มีเวลาในการระเหยสั้นกว่าเวลาในการแพร่ของตัวถูกละลาย (Solute) [32] ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับที่การไพโรไลซิส 700 และ 800 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.12(b) และรูปที่ 4.12(c)) เมื่อการไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่

ในช่วง 0.64 ถึง 0.86 ไมโครเมตร (วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semafore 5.21) และเมื่อการไพโรไลซิสสูงขึ้น อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น และอนุภาคขนาดใหญ่มีโอกาสที่จะเกิดการแตกมากกว่าอนุภาคขนาดเล็ก เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความดันภายในระบบก็จะเพิ่มตาม ทำให้อัตราการระเหยของสารละลายเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เกิดการระเหยของสารละลายอย่างรวดเร็วและเกิดการตกตะกอนแค่บริเวณพื้นผิว (Surface precipitation) และทำให้เกิดการแตกของอนุภาคที่แห้งได้ [35] และจากภาพที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสม่ำเสมอที่สุด



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆ โดยขนาดอนุภาคสามารถวัดจากภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 4.12) โดยใช้โปรแกรม Semafore 5.21 ผลของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแสดงดังรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าการไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคมีการกระจายในช่วง 0.1 ถึง 1.0 ไมโครเมตร และสูงสุดในช่วง 0.5 ถึง 1.0 ไมโครเมตร เท่ากับ 64.3 เปอร์เซ็นต์ ที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคมีการกระจายในช่วง 0.1

ถึง 1.5 ไมโครเมตร และสูงสุดในช่วง 0.5 ถึง 1.0 ไมโครเมตร เท่ากับ 60.1 เปอร์เซ็นต์ และที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคมีการกระจายในช่วง 0.5 ถึง 2.0 ไมโครเมตร และสูงสุดในช่วง 0.5 ถึง 1.0 ไมโครเมตร เท่ากับ 43.9 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบที่สุดเมื่อเทียบกับภาวะอื่นๆ

ตารางที่ 4.9 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

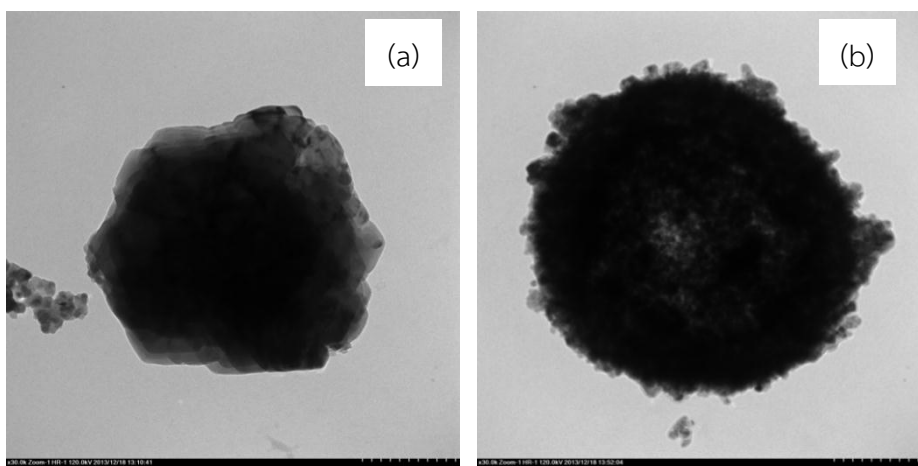
การไพโรไลซิส (องศาเซลเซียส)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
600	0.74
700	0.64
800	0.86

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 การไพโรไลซิสต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.9 ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.74 0.64 และ 0.86 ไมโครเมตร ตามลำดับ และเมื่อการไพโรไลซิสเพิ่มจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.64 ถึง 0.86 ไมโครเมตร โดยที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส อนุภาคเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ที่สุด เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูง สารละลายเกิดการระเหยที่บริเวณพื้นผิวอย่างรวดเร็ว โอกาสที่จะเกิดอนุภาคที่มีลักษณะกลวงมากขึ้น โดยอนุภาคที่ลักษณะกลวงจะมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่มีลักษณะทึบ ซึ่งจะแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.14

4.1.3.3 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

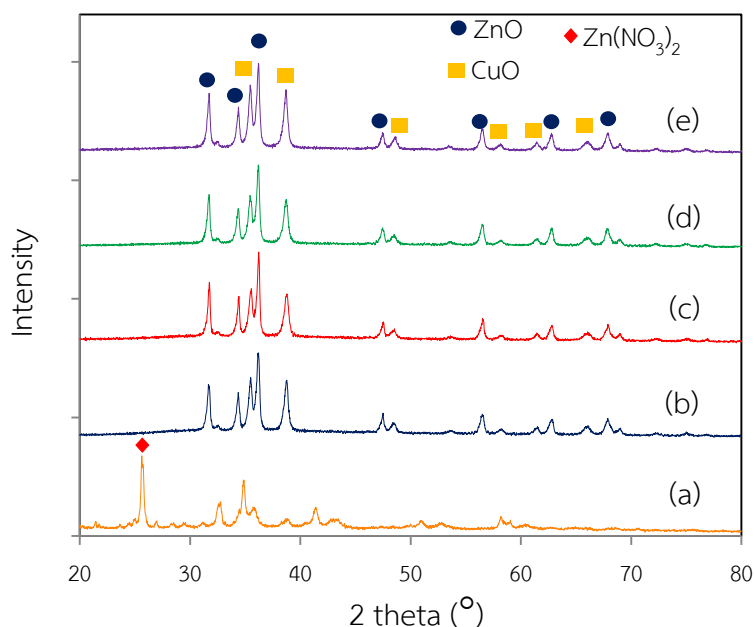
รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์กำลังขยาย 30000 เท่า เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ด้วยเทคนิค TEM รูปที่ 4.14(a) และรูปที่ 4.14(b) แสดงการไพโรไลซิส 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (x30000) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การไพโรไลซิสต่างๆ (a) 700°C (b) 800°C

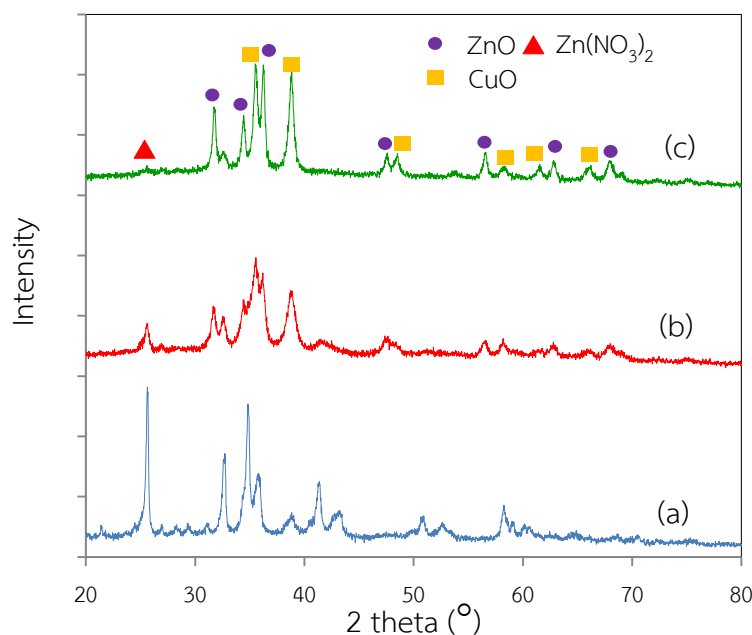
รูปที่ 4.14(a) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมเช่นเดียวกับรูปที่ 4.14(b) นอกจากนี้ อนุภาคยังเกิดการบิดเบี้ยว อาจเนื่องมาจากภายนอกเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิต่ำกว่าภายในเครื่องปฏิกรณ์เมื่ออนุภาคออกจากเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิของอนุภาคลดลงอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้อนุภาคเกิดการหดตัวและอนุภาคของทั้งสองตัวอย่างเกิดจากอนุภาคขนาดเล็กๆเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น จนกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบการไพโรไลซิสแตกต่างกัน จะเห็นว่าที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ให้อนุภาคที่มีลักษณะกลวงมากกว่า และอนุภาคมีขนาดประมาณ 750 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส มีขนาดประมาณ 614.28 นาโนเมตร เพราะว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้อัตราการระเหยของสารละลายเพิ่มมากขึ้น เกิดการระเหยของสารละลายอย่างรวดเร็วและเกิดการตกตะกอนแค่บริเวณพื้นผิว (Surface precipitation) อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมกลวง [35]

4.1.3.4 การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD



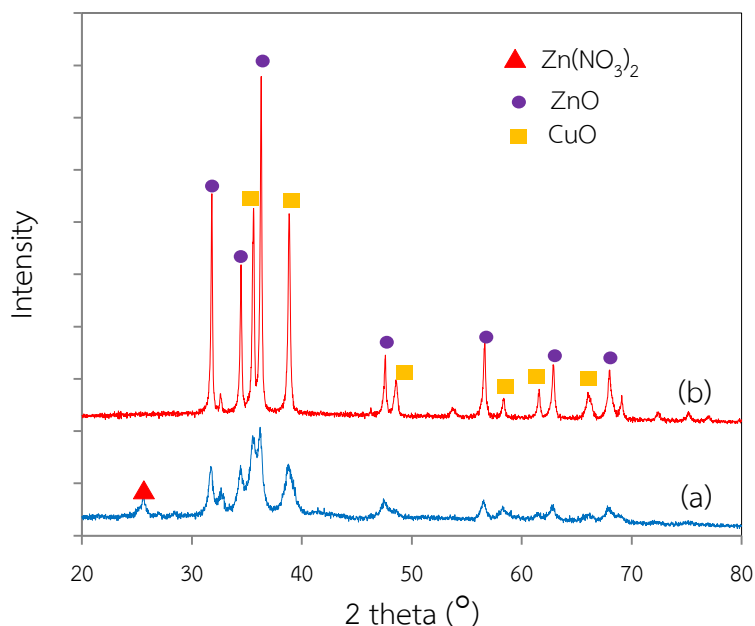
รูปที่ 4. 15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) non-calcine (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปร์ย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 แคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่า เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.15(b)) ส่งผลให้พีคของคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์แยกออกจากกันอย่างชัดเจนในตรงที่เกิดการสลายตัวหมดเมื่อเทียบกับก่อนแคลไซน์ (รูปที่ 4.15(a)) เช่นเดียวกับการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.15(c)-(e)) และหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะเห็นได้ว่าค่าความเข้มของพีคคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ไม่ได้เพิ่มขึ้นมากนักเมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากผลของการไพโรไลซิสที่สูงอยู่แล้ว ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เพื่อหลีกเลี่ยงการเพิ่มของขนาดผลึกเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



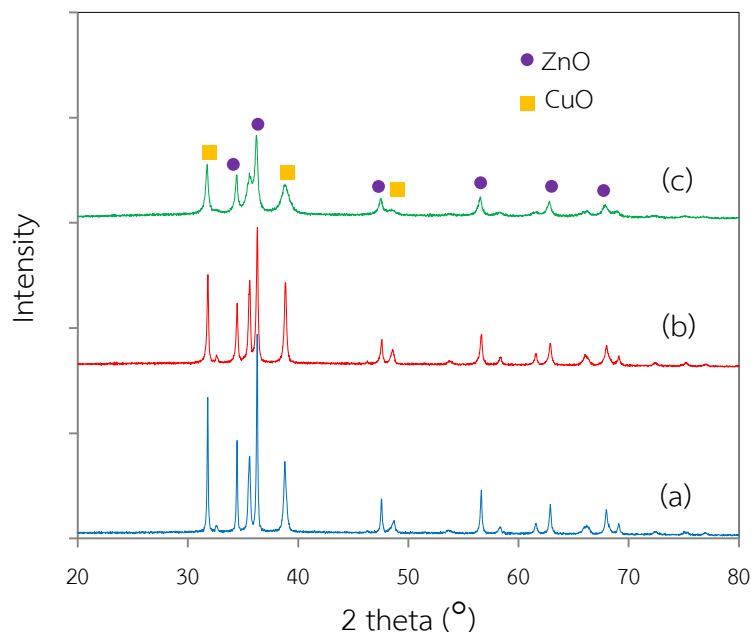
รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆก่อนการแคลไซน์ (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C

การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์แสดงดังรูปที่ 4.16 จะเห็นได้ว่าการไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.16(a)) ยังคงปรากฏพีคของซิงก์ไนเตรทอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.0 ซึ่งมีความเข้มที่สูง พีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ยังปรากฏและแยกจากกันไม่ชัดเจน เพราะสารตั้งต้น (คอปเปอร์ไนเตรท และซิงก์ไนเตรท) ผ่านเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว ทำให้มีเวลาในการสัมผัสกับความร้อนน้อย แต่เมื่อการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นเป็น 700 และ 800 องศาเซลเซียส พีคของซิงก์ไนเตรทเริ่มหายไปมากขึ้น เนื่องจากสารละลายเกลือไนเตรทเกิดการสลายตัวทางความร้อนออกมาในรูปของ NO_x แต่ยังคงปรากฏพีคของซิงก์ไนเตรทเพียงเล็กน้อย และพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ปรากฏแยกออกจากกันอย่างชัดเจนมากขึ้น ดังนั้นหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสยังคงต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์เพื่อกำจัดไนเตรทและสิ่งปนเปื้อนต่างๆ ถึงแม้ว่าจะผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมาแล้ว



รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 (a) Non-calcine (b) Calcine (300°C 1 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 4.17 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ก่อนนำไปแคลไซน์ (รูปที่ 4.17(a)) ปรากฏพีคของซิงก์ไนเตรทอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.0 และพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.5 38.7 48.3 58.0 61.3 และ 65.6 พีคของซิงก์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 34.4 36.2 47.5 56.5 62.7 และ 67.8 ในขณะที่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (รูปที่ 4.17(b)) ไม่ปรากฏพีคของซิงก์ไนเตรท เนื่องจากสารละลายเกลือไนเตรทเกิดการสลายตัวทางความร้อนออกมาในรูปของ NO_x ส่วนพีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกัน และเกิดการแยกจากกันชัดเจนมากขึ้น Baseline ที่ได้เรียบมากขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนแคลไซน์ พีคคมชัด และมีความเข้มสูงขึ้น ซึ่งการที่ความเข้มของพีคสูงและแคบบ่งบอกถึงความเป็นผลึกสูง [38]



รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไพโรไลซิสต่างๆ (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C

จากรูปที่ 4.18 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ให้พีคของคอปเปอร์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.5 38.7 48.3 58.0 61.3 และ 65.6 ในขณะที่พีคของซิงก์ออกไซด์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.7 34.4 36.2 47.5 56.5 62.7 และ 67.8 เช่นเดียวกับที่การไพโรไลซิส 600 และ 700 องศาเซลเซียส และทั้ง 3 ตัวอย่างให้พีคของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่ตำแหน่งเดียวกันเมื่อเปรียบเทียบผลของการไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน พบว่า เมื่อการไพโรไลซิสสูงขึ้น ความเข้มข้นของพีคคอปเปอร์ออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ลดลงบ่งบอกถึงผลึกมีขนาดเล็ก (แสดงดังในตารางที่ 4.10) ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิสูง ทำให้พลังงานทางความร้อน (Thermal energy) ที่เกิดในขั้นตอนการไพโรไลซิสมาก จึงเป็นสาเหตุให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมากและส่งผลให้ผลึกที่ได้มีขนาดเล็ก [22]

ตารางที่ 4.10 ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

การไพโรไลซิส (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
600	35.21	75.93
700	41.64	56.58
800	12.42	38.66

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.10 แสดงขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส โดยขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์คำนวณจากพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปรากฏเด่นชัดสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 38.7 และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์คำนวณจากพีคของซิงก์ออกไซด์ที่ปรากฏเด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.2 ที่ได้จากรูปแบบ XRD (รูปที่ 4.17) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer พบว่าที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 35.21 41.64 และ 12.42 นาโนเมตร ตามลำดับ และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์เท่ากับ 75.93 56.58 และ 38.66 นาโนเมตร ตามลำดับ เห็นได้ว่าการไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เล็กที่สุด ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิสูง ทำให้พลังงานทางความร้อน (Thermal energy) ที่เกิดในขั้นตอนการไพโรไลซิสมาก จึงเป็นสาเหตุให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมากและส่งผลให้ผลึกที่ได้มีขนาดเล็ก [22] และขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในทุกตัวอย่าง

4.1.3.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption measurement

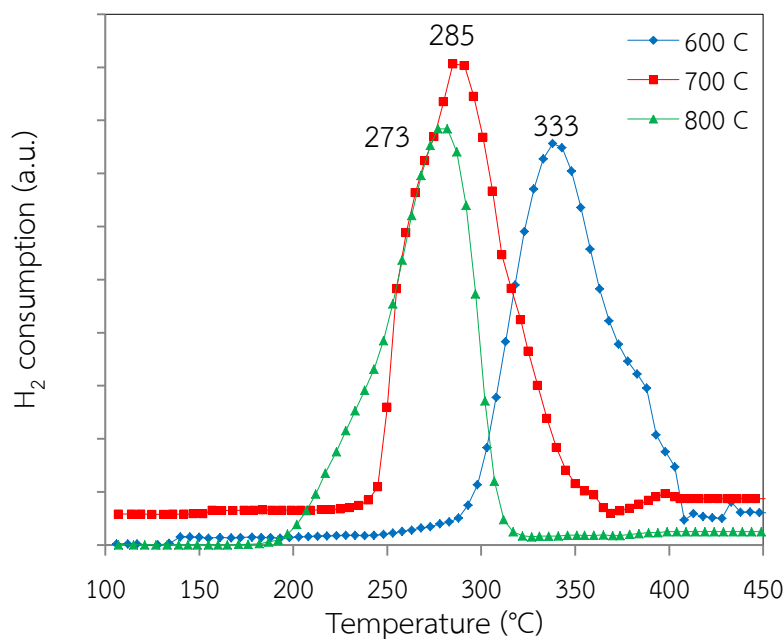
ตารางที่ 4.11 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

การไพโรไลซิส (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Å)
600	3.42	0.002	21.5
700	5.28	0.003	29.2
800	19.12	0.026	54.8

ภาวะในการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ผลของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส แสดงดังในตารางที่ 4.11 พบว่า ที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ให้พื้นที่ผิวมากที่สุดเท่ากับ 19.12 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งอาจเป็นผลมาจากขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส มีขนาดเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับที่การไพโรไลซิสอื่นๆ (แสดงดังในตารางที่ 4.10) ในขณะที่การไพโรไลซิส 600 และ 700 องศาเซลเซียส ให้พื้นที่ผิวเท่ากับ 3.42 และ 5.28 ตารางเมตร/กรัม ตามลำดับ ทั้ง 3 ตัวอย่าง มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 21.5 ถึง 54.8 Å ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์มีรูพรุนขนาดกลาง และเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนมากขึ้นด้วย

4.1.3.6 การวิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR ของ H_2



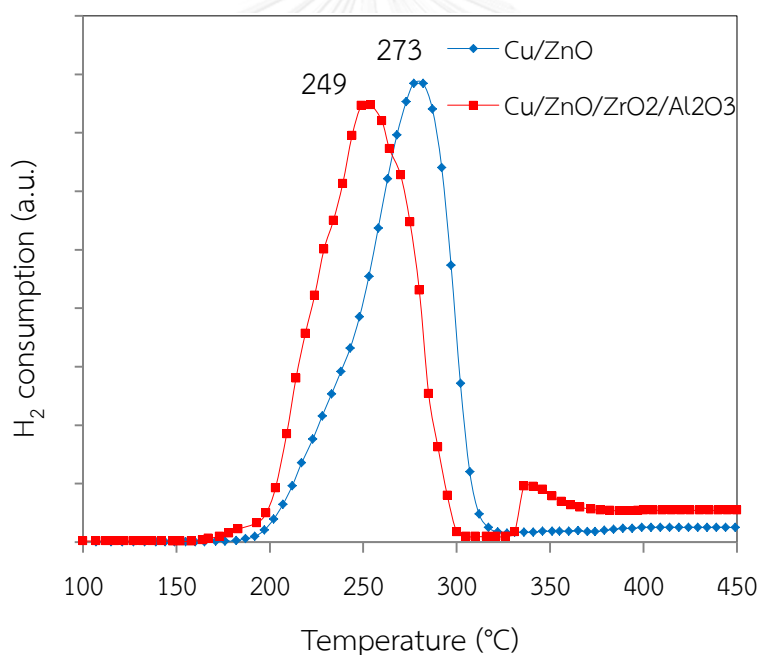
รูปที่ 4.19 โพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

ผลการวิเคราะห์ของการไพโรไลซิสที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆแสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส คอปเปอร์ออกไซด์เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 192 องศาเซลเซียส รีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส และเกิดการรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 317 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิการไพโรไลซิส 600 และ 700 องศาเซลเซียส ให้การรีดิวซ์ที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 333 และ 285 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สังเกตได้ว่าเมื่อการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์มีแนวโน้มต่ำลง ซึ่งชี้ให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับที่ภาวะอื่นๆ ในขณะที่การไพโรไลซิส 600 และ 700 องศาเซลเซียส เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง อาจเพราะอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างคอปเปอร์และซิงก์มีความแข็งแรง และมีเหตุผลที่สนับสนุนว่าผลึกขนาดใหญ่ มีแนวโน้มจะเกิดการรีดิวซ์ได้ช้ากว่าผลึกขนาดเล็ก เนื่องจากโอกาสที่พื้นผิวจะสัมผัสกับก๊าซไฮโดรเจนน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกที่วิเคราะห์ได้ในตารางที่ 4.10 และจากกราฟการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์

ออกไซด์ปรากฏการรีดิวซ์เพียง 1 พีค ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) สามารถบอกได้ว่าเป็นการเกิดรีดักชันแบบขั้นตอนเดียว (One reduction stage) โดยจะเกิดเมื่ออุณหภูมิของคอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวของขนาดที่สม่ำเสมอ ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบสองขั้นตอน (Two reduction stage) จะปรากฏการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ 2 พีคคือ $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ [39] โดยการเกิด $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และการเกิด $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ จะเกิดที่อุณหภูมิสูง [40]

4.1.4 ผลของการเติม ZrO_2 และ Al_2O_3

จากการศึกษาการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของการเติม ZrO_2 และ Al_2O_3 ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ซึ่งอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6/3/0.5/0.5



รูปที่ 4.20 โพรไฟล์เกิดรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส

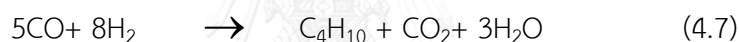
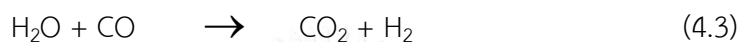
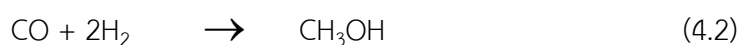
จากรูปที่ 4.20 แสดงโพรไฟล์รีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 198 องศาเซลเซียส รีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิ 249 องศาเซลเซียส และเกิดการ

รีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เกิดการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเติม ZrO_2 เป็นการเพิ่มเสถียรภาพคอปเปอร์ และป้องกันไม่ให้เกิดการเติบโตของผลึกคอปเปอร์ [39]



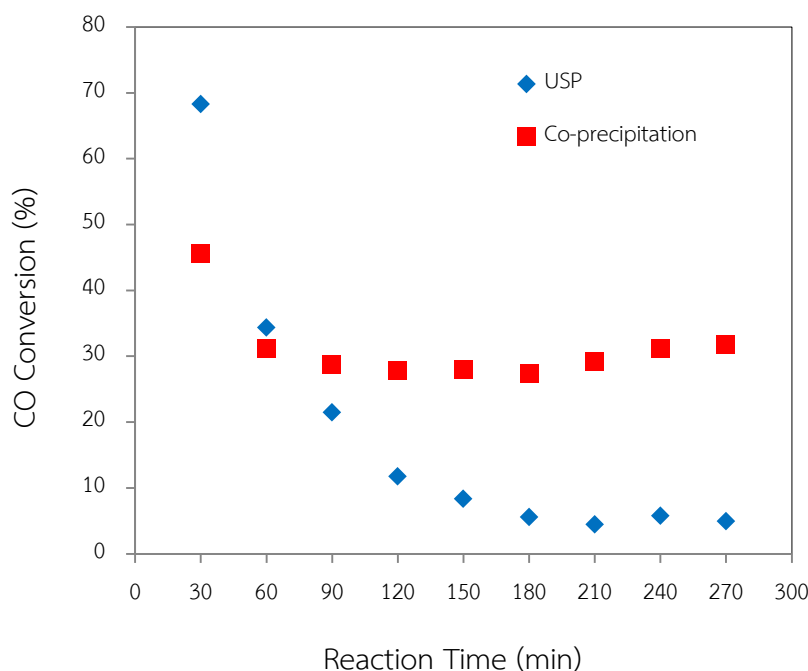
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Hybrid catalyst) ซึ่งประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์เมทานอล (Methanol synthesis catalyst) และซีโอไลต์ (Zeolite) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed bed reactor) สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ (Pd-β) โดยมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา [12] ดังสมการต่อไปนี้



โดยก๊าซสังเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) เป็นเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (สมการที่ 4.2) หลังจากนั้นเมทานอลเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (Dehydration) กลายเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (DME) (สมการที่ 4.4) และเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอน (C₃ และ C₄) (สมการที่ 4.5) บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเบต้าซีโอไลต์ ซึ่งในการสังเคราะห์แอลพีจีสามารถเกิดปฏิกิริยา Water-gas shift (สมการที่ 4.3)

4.2.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี



รูปที่ 4.21 ค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ Pd β ซีโอไลต์ที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu:ZnO: Pd β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)

ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd β ซีโอไลต์ด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส (การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่มีต่อค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่าที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาทีแรกตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd β ซีโอไลต์ ที่เตรียมด้วยวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 68.33 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสูงกว่าวิธีการตกตะกอนร่วม ที่ให้ค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 45.66 เปอร์เซ็นต์

แต่ค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสเกิดการลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยาผ่านไปจนถึง 180 นาที จึงเริ่มคงที่เนื่องจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและให้ค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 5.80 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ค่าย่อยผลการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมเริ่ม

คงที่เมื่อเวลา 60 นาที ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 31.18 เปอร์เซ็นต์ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าการตกตะกอนร่วมที่ภาวะสมดุลอาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เกิดการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เกิดการซินเทอริง ส่งผลให้พื้นผิว (ตารางที่ 4.2) ในการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลงเมื่อเทียบกับการตกตะกอนร่วมที่ใช้อุณหภูมิสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพียง 65 องศาเซลเซียส และในการสังเคราะห์แอลพีจีมีน้ำเกิดขึ้นซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ

ตารางที่ 4.12 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส และการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที

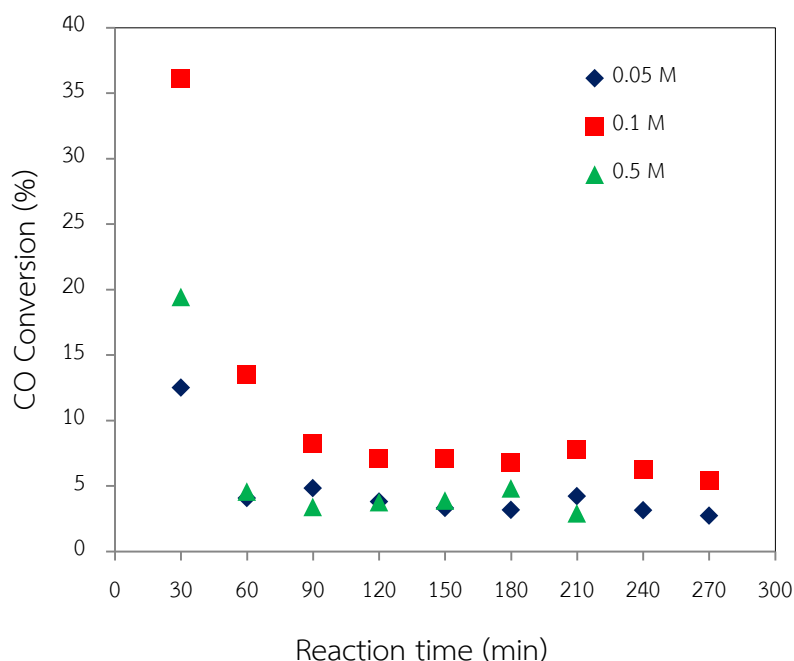
การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน	วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	
	อัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส	ตกตะกอนร่วม
C ₁	1.42	0.31
C ₂	3.93	2.14
C ₃	17.77	7.44
C ₄	49.17	48.56
C ₅	12.44	22.14
C ₆	15.26	19.42
C ₃ +C ₄	66.94	56.00
CO Conversion (%)	5.80	31.18

ภาวะในการสังเคราะห์แอลพีจีที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO : Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส (การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส) และการตกตะกอนร่วม (อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส) ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที แสดงดังในตารางที่ 4.12 สังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) มากกว่าวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งมีค่าเท่ากับ 66.94 เปอร์เซ็นต์

ในขณะที่วิธีการตกตะกอนร่วมให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C_3+C_4) เท่ากับ 56.00 เปอร์เซ็นต์ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าการตกตะกอนร่วมมาก

4.2.2 ผลของความเข้มข้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อการสังเคราะห์แอลพีจี



รูปที่ 4.22 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO-Pd-β ซีโอไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ CuZnO: Pd-β ซีโอไซด์เท่ากับ 1:1)

การศึกษาผลของความเข้มข้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd-β ซีโอไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีแสดงดังรูปที่ 4.22 ก่อนการทำปฏิกิริยาจำเป็นต้องทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เป็นโลหะคอปเปอร์ (Cu^0) จากกราฟสังเกตได้ว่าที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะสูงในช่วง 60 นาทีแรก

ของการทำปฏิกิริยา และลดต่ำลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไปจนเข้าสู่สมดุลและที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.5 โมลาร์ มีแนวโน้มการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เช่นเดียวกัน โดยที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3.13 6.27 และ 2.88 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ เนื่องจากที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเปอร์/ซิงก์ออกไซด์มีอุณหภูมิการรีดิวซ์ออกไซด์ต่ำที่สุด และมีขนาดผลึกเล็ก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ แสดงดังในตารางที่ 4.7 จึงเป็นผลให้มีพื้นที่สัมผัสกับก๊าซสังเคราะห์เพื่อเกิดปฏิกิริยาไปเป็นเมทานอล ซึ่งเมทานอลเป็นตัวควบคุมการเกิดไฮโดรคาร์บอนจากก๊าซสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะว่าเมทานอลเป็นสารมัธยันต์ของการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และแอลพีจี [28] แต่อย่างไรก็ตามทั้ง 3 ตัวอย่างก็ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสเป็นการเกิดการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการซินเทอริง (Sintering) และปฏิกิริยาการเกิดแอลพีจีมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (สมการที่ 4.6 และ 4.7) ซึ่งเป็นอีกสาเหตุในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปมาใช้ในการสังเคราะห์แอลพีจี ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพที่รวดเร็ว

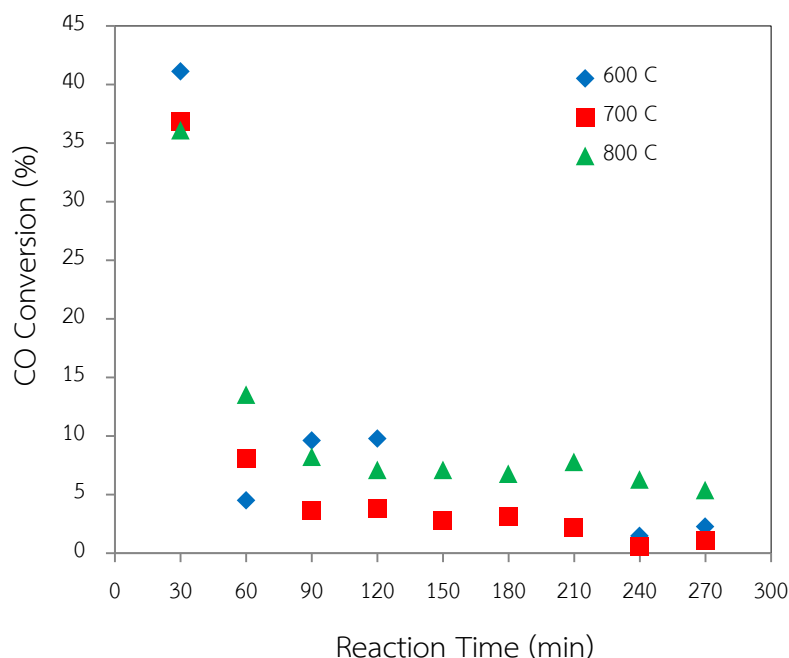
การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO-Pd-}\beta$ ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นต่างๆสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที แสดงดังในตารางที่ 4.13 เห็นได้ว่าการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน C_1 ถึง C_6 ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ให้ C_4 มากที่สุด และการเลือกเกิดของแอลพีจี (C_3+C_4) ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ เท่ากับ 73.42 61.65 และ 76.98 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ เท่ากับ -7.09 -4.91 และ 6.50 เปอร์เซ็นต์ โดยค่าติดลบบ่งบอกถึงการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้ามค่าบวกบ่งบอกถึงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา พบว่าที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.1 โมลาร์ มีการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาและให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน เท่ากับ 1.75 4.76 และ 9.09 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนคำนวณได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 4.13 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้น 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที

กระจายตัวของไฮโดรคาร์บอน	ความเข้มข้น (โมลาร์)		
	0.05	0.1	0.5
C ₁	0.29	6.06	0.42
C ₂	4.16	6.26	4.73
C ₃	14.78	12.06	17.31
C ₄	58.63	49.60	59.67
C ₅	14.95	18.11	12.57
C ₆	7.18	7.92	5.30
C ₃ +C ₄	73.42	61.65	76.98
CO Conversion (%)	3.13	6.27	2.88**
CO ₂ Conversion (%)	-7.09	-4.91	6.50*
C Conversion (%)	1.75	4.76	9.09*

ภาวะในการสังเคราะห์แอลพีจีที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO : Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1 *270 นาที **210 นาที

4.2.3 ผลของอุณหภูมิการไพโรไลซิสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ต่อการสังเคราะห์แอลพีจี



รูปที่ 4.23 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิสต่างๆ (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ อัตราการไหล 20 mL/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO : Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)

การศึกษาผลของการไพโรไลซิสตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 โมลาร์ ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีแสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะสูงสุดที่ 30 นาทีแรกของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเท่ากับ 36.09 เปอร์เซ็นต์ และลดต่ำลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป และคงที่เนื่องจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ให้ผลเช่นเดียวกัน และคล้ายคลึงกับผลของความเข้มข้น และเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล จะเห็นได้ว่าการไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.46 0.56 และ 6.27 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับโดยที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเมื่อเทียบกับที่การไพโรไลซิสอื่นๆซึ่งเป็นผลมาจาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส มีขนาดผลึกเล็ก (ดังในตารางที่ 4.10) ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด (ดังในตารางที่ 4.11)

ตารางที่ 4.14 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที

กระจายตัวของไฮโดรคาร์บอน	การไพโรไลซิส (องศาเซลเซียส)		
	600	700	800
C ₁	8.01	0.77	6.06
C ₂	11.91	1.48	6.26
C ₃	18.14	4.02	12.06
C ₄	38.45	90.16	49.60
C ₅	11.66	2.09	18.11
C ₆	12.43	1.47	7.92
C ₃ +C ₄	56.59	94.18	61.65
CO Conversion (%)	1.46	0.56	6.27
CO ₂ Conversion (%)	-1.72	-7.18	-4.91
C Conversion (%)	1.03	-0.49	4.76

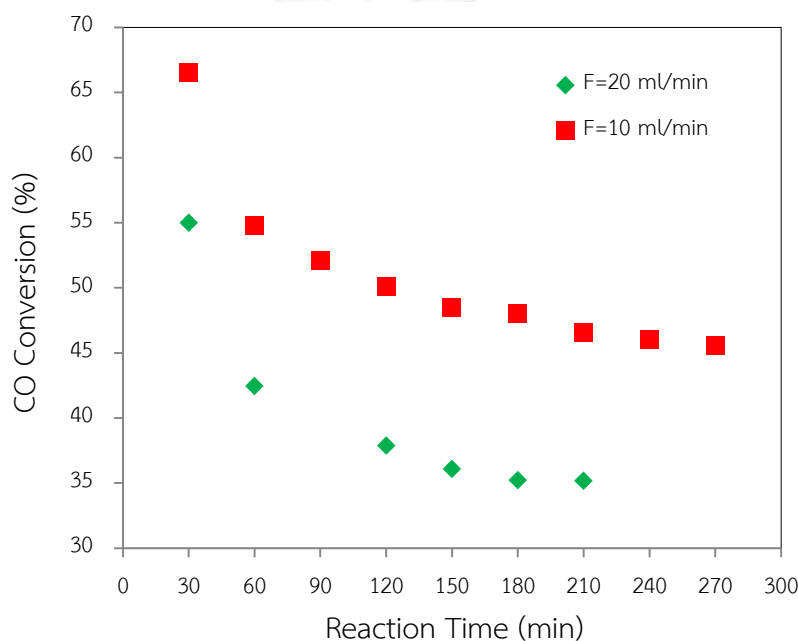
ภาวะในการสังเคราะห์แอลพีจีที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO : Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ตารางที่ 4.14 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิสต่างๆสำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที จะเห็นได้ว่าการไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส เท่ากับ 56.59 เปอร์เซ็นต์ การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส ให้การเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) เท่ากับ 94.18 เปอร์เซ็นต์ และการไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส เท่ากับ 61.65 เปอร์เซ็นต์ ถึงแม้ว่าการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสต่างๆจะสูง แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ยังคงต่ำ ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่การไพโรไลซิส 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส เท่ากับ -1.72 -7.18 และ -4.91 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งให้เห็นว่าทั้ง 3 ตัวอย่างมีการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเล็กน้อยและที่การไพโรไลซิส 600 700 และ

800 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน เท่ากับ 1.03 -0.49 และ 4.76 เปอร์เซ็นต์สังเกตได้ว่าการไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมากที่สุดเมื่อเทียบกับภาวะอื่นๆ เนื่องจากมีค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์มากที่สุด และที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนติดลบเพราะว่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำมากหรือแทบจะไม่มีเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์

4.2.4 ผลของอัตราการไหลที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี

ผลของอัตราการไหลของก๊าซสังเคราะห์ (10 และ 20 มิลลิลิตร/นาท) ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี แสดงดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่อัตราการไหลแตกต่างกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (0.1 M การตกตะกอนรวม): Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)

อัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาท ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วง 60 นาทแรกและเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไปจะค่อยๆลดลงจนเข้าสู่สมดุลมีแนวโน้มเช่นเดียวกับที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาท โดยที่อัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาท ให้ค่าร้อยละ

การเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 45.99 เปอร์เซ็นต์ (240 นาที) และที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 35.16 เปอร์เซ็นต์ (210 นาที) จะเห็นได้ว่าโดยที่อัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าอัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที เนื่องจากที่อัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาที ก๊าซสังเคราะห์มีเวลาในการสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า [41]

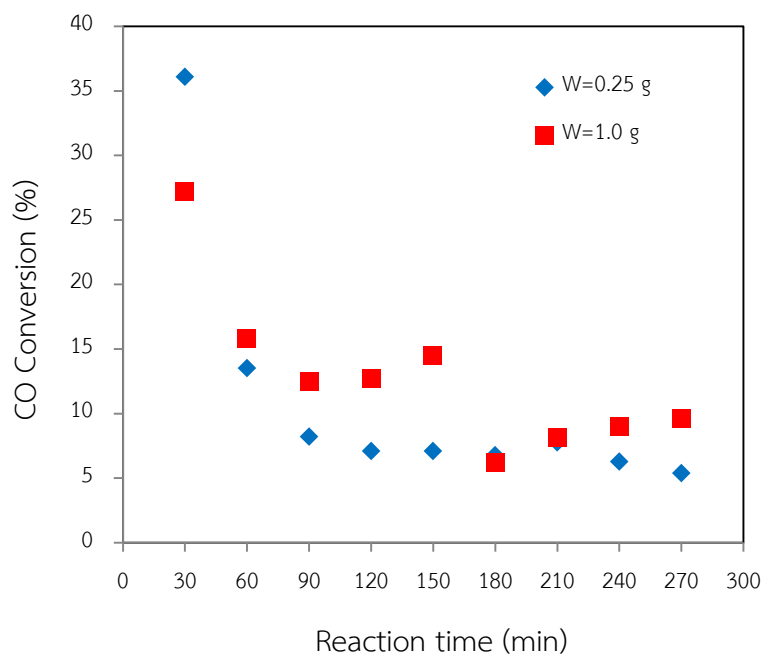
ตารางที่ 4.15 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์ ที่อัตราการไหล 10 และ 20 มิลลิลิตร/นาที ในการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที

การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน	อัตราการไหล (มิลลิลิตร/นาที)	
	10	20*
C ₁	0.25	0.33
C ₂	1.41	1.45
C ₃	5.19	4.98
C ₄	46.64	41.98
C ₅	25.13	22.64
C ₆	21.39	28.62
C ₃ +C ₄	51.83	46.96
CO Conversion (%)	45.99	35.16

ภาวะในการสังเคราะห์แอลพีจีที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (0.1 M การตกตะกอนร่วม) : Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1 *210 นาที

ตารางที่ 4.15 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์ ที่อัตราการไหลแตกต่างกัน (10 และ 20 มิลลิลิตร/นาที) สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที โดยเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลที่อัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาที ให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) เท่ากับ 51.83 เปอร์เซ็นต์ และที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที ให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) เท่ากับ 46.96 เปอร์เซ็นต์

4.2.5 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี



รูปที่ 4.25 ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน (อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ อัตราการไหล 20 ml/min อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.1 M 800°C USP): Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)

การศึกษาผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี แสดงดังรูปที่ 4.25 สังเกตได้ว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาทีแรกที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 กรัม มีค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 36.03 และ 27.25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แต่เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาผ่านไปน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม มีค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็วและคงที่ที่ 6.27 เปอร์เซ็นต์ แต่ในขณะที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม มีช่วงร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 2 ช่วง คือในช่วงแรกจะคงที่จนถึงเวลา 150 นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 14.50 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นจะลดลงและเริ่มคงที่อีกครั้ง (ช่วงที่สอง) ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 9.02 เปอร์เซ็นต์ (240 นาที) เหตุที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม มีช่วงร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วงแรกอาจเนื่องมาจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่

มากทำให้มีพื้นที่ผิวที่มากพอ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ แต่เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการเสื่อมสภาพ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง จึงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำลงใกล้เคียงกับค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

ตารางที่ 4.16 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์ที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 กรัม ในการสังเคราะห์แอลพีจีที่เวลา 240 นาที

การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	
	0.25	1.00
C ₁	6.06	0.27
C ₂	6.26	3.26
C ₃	12.06	13.94
C ₄	49.60	62.63
C ₅	18.11	14.11
C ₆	7.92	5.79
C ₃ +C ₄	61.65	76.57
CO Conversion (%)	6.27	9.02
CO ₂ Conversion (%)	-4.91	-10.70
C Conversion (%)	4.76	6.35

ภาวะในการสังเคราะห์แอลพีจีที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 อัตราการไหล 20 ml/min อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.1 M 800°C USP) : Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์ สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจีแสดงดังในตารางที่ 4.16 จะเห็นได้ว่าที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) เท่ากับ 61.65 เปอร์เซ็นต์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ -4.91 เปอร์เซ็นต์ และร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน เท่ากับ 4.76เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม ให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) เท่ากับ 76.57 เปอร์เซ็นต์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ -10.70 เปอร์เซ็นต์ และร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน เท่ากับ 6.35 เปอร์เซ็นต์

4.2.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์แอลพีจี

ตารางที่ 4.17 การเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-0.5%Pd/ZSM-5 ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์แอลพีจีแตกต่างกันที่เวลา 240 นาที

กระจายตัวของ ไฮโดรคาร์บอน	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	
	260	325
C ₁	32.11	37.94
C ₂	25.39	20.12
C ₃	23.76	12.50
C ₄	18.74	8.02
C ₅	0.00	7.83
C ₆	0.00	13.59
C ₃ +C ₄	42.50	20.52

ภาวะในการสังเคราะห์แอลพีจีที่ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 อัตราการไหล 20 mL/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.05 M 800°C USP) : 0.5%Pd/ZSM-5 เท่ากับ 2:1

ตารางที่ 4.17 แสดงผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์แอลพีจีที่มีต่อการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-0.5%Pd/ZSM-5 ที่เวลา 240 นาที เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มจาก 260 เป็น 325 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C₃+C₄) ลดจาก 42.50 เป็น 20.52 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้เกิดเมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์ลดลง เมทานอลจึงเป็นตัวควบคุมการเกิดไฮโดรคาร์บอนจากก๊าซสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะว่าเมทานอลเป็นสารมัธยันต์ของการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และแอลพีจี [28]

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนด้วยกันคือในส่วนแรกเป็นการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส และศึกษาปัจจัยที่มีผล เช่น ความเข้มข้น อุณหภูมิในการไพโรไลซิสและเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม และส่วนที่สองเป็นการสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสโดยใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และซิงก์ไนเตรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมกลวง และทึบปะปนกัน โดยที่การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายอยู่ในช่วง 0.05 ถึง 0.5 โมลาร์ ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 0.63 ถึง 1.21 ไมโครเมตร และที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.64 ถึง 0.86 ไมโครเมตร ที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส มีการเลือกเกิดของขนาดอนุภาคแคบที่สุดเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสอื่นๆ และจากการวิเคราะห์ BET Surface area ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไพโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวมากที่สุด เท่ากับ 19.12 ตารางเมตร/กรัม เมื่อเทียบกับภาวะอื่นๆ แต่เมื่อเทียบกับการตกตะกอนร่วมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 50.85 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส เนื่องจากขนาดผลึกของที่ได้จากการตกตะกอนร่วมมีขนาดเล็กที่สุด

5.1.2 การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์

การสังเคราะห์แอลพีจีจากก๊าซสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-Pd- β ซีโอไลต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ ภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{Ar} = 60:32:5:3$ อัตราการไหล 20 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO : Pd- β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์

ออกไซด์ที่เตรียมจากอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ 30 นาที่แรกของการเกิดปฏิกิริยาและลดต่ำลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าคงที่เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาผ่านไป โดยที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 6.27 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับภาวะอื่นๆ และให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C_3+C_4) เท่ากับ 61.65 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับการตกตะกอนร่วมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากการตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 31.18 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าการเลือกเกิดของแอลพีจี (C_3+C_4) เท่ากับ 56.00 เปอร์เซ็นต์ (ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:Ar = 65:32:3$) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าการตกตะกอนร่วมที่ภาวะสมดุลอาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เกิดการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (การไฟโรไลซิส 800 องศาเซลเซียส) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เกิดการซินเทอริง ส่งผลให้พื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลงเมื่อเทียบกับการตกตะกอนร่วมที่ใช้อุณหภูมิสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 65 องศาเซลเซียส

5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสนำศึกษาปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เช่น

1. เวลาในการเกิดไฟโรไลซิสของอนุภาคภายในเครื่องปฏิกรณ์อาจต้องควบคุมเวลาในการเกิดไฟโรไลซิสของอนุภาคภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้ใกล้เคียงกันมากขึ้น
2. อาจป้อนก๊าซพา (Carrier gas) เช่น ไนโตรเจน เพื่อช่วยในการพาละอองของสารละลายเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ความดันที่เกิดภายในเครื่องปฏิกรณ์สูงด้วย ทำให้ละอองของสารละลายเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ได้ยาก
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสสามารถแบ่งเครื่องปฏิกรณ์ออกเป็นสองๆ โดยช่วงแรกอาจใช้อุณหภูมิไม่สูงมากเพียงให้ตัวทำละลายเกิดการระเหย หลังจากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเพื่อให้สารเกิดการไฟโรไลซิส

รายการอ้างอิง

1. K. Asami, Q. Zhang, X. Li, S. Asaoka, and K. Fujimoto, *Semi-indirect synthesis of LPG from syngas: Conversion of DME into LPG*. *Catalysis Today*, 2005. 106(1-4): p. 247-251.
2. Y. He, Z. Wang, W. Weng, Y. Zhu, J. Zhou, and K. Cen, *Effects of CO content on laminar burning velocity of typical syngas by heat flux method and kinetic modeling*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(17): p. 9534-9544.
3. R.A. Dagle, J.A. Lizarazo-Adarme, V. Lebarbier Dagle, M.J. Gray, J.F. White, D.L. King, and D.R. Palo, *Syngas conversion to gasoline-range hydrocarbons over Pd/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5 composite catalyst system*. *Fuel Processing Technology*, 2014. 123(0): p. 65-74.
4. P. Mondal, G.S. Dang, and M.O. Garg, *Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments*. *Fuel Processing Technology*, 2011. 92(8): p. 1395-1410.
5. S.G. Jadhav, P.D. Vaidya, B.M. Bhanage, and J.B. Joshi, *Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014(0).
6. กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิงและสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, *ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)*. 2554.
7. A. García-Trenco and A. Martínez, *Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. 411–412(0): p. 170-179.
8. [http://www.doeb.go.th/v3/knowledge/knowledge_article_Natural1 . htm](http://www.doeb.go.th/v3/knowledge/knowledge_article_Natural1.htm), บทความเรื่องก๊าซปิโตรเลียมเหลว.
9. L. Raslavičius, A. Keršys, S. Mockus, N. Keršienė, and M. Starevičius, *Liquefied petroleum gas (LPG) as a medium-term option in the transition to sustainable fuels and transport*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. 32(0): p. 513-525.

10. http://www.doeb.go.th/v3 / knowledge/knowledge_article_Natural2 . htm, คุณสมบัติของก๊าซปิโตรเลียมเหลว.
11. A. Simons and S. Nunoo, *Liquefied Petroleum Gas as an Alternative Vehicle Fuel in Ghana*. *Petroleum Science and Technology*, 2009. 27(18): p. 2223-2233.
12. Q. Zhang, X. Li, K. Asami, S. Asaoka, and K. Fujimoto, *Synthesis of LPG from synthesis gas*. *Fuel Processing Technology*, 2004. 85(8-10): p. 1139-1150.
13. Q.S. Yan Ma, Dong Wu, Wen-Hao Fan, Jing-Fa Deng, *A gel-oxalate co-precipitation process for preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂H₂:(II) effect of various calcination conditions*. *Applied Catalysis A: General*, 1999. 177(2): p. 177-184.
14. Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, and M.R. Rahimpour, *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014. 82: p. 150-172.
15. A.A. Khassin, T.P. Minyukova, and T.M. Yurieva, *Genesis of catalysts for methanol synthesis*. *Mendeleev Communications*, 2014. 24(2): p. 67-74.
16. ศิรินุช ลอยหา, ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์. วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2556. 41(1): p. 56-66.
17. นพิตา ธิญชีระนันท์และชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา (*Catalyst Technology*). 2556, กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
18. นายภาสกร ศรีสุวรรณ, ผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับ ZSM-5 ที่มีต่อการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์, in สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2551, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. p. 83.
19. F. Pinna, *Supported metal catalysts preparation*. *Catalysis Today*, 1998. 41: p. 129-137.
20. M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*. *Catalysis Today*, 2003. 77(4): p. 299-314.
21. O.S. Shenglei Che, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani, *Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis*. *Journal Aerosol Science* 1998. 29(3): p. 271-278.

22. T. Watanabe, Y. Miki, T. Masuda, H. Deguchi, H. Kanai, S. Hosokawa, K. Wada, and M. Inoue, *Synthesis of γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ solid solutions by spray pyrolysis method*. *Ceramics International*, 2011. 37(8): p. 3183-3192.
23. K. Hieda, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Preparation of porous tin dioxide powder by ultrasonic spray pyrolysis and their application to sensor materials*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008. 133(1): p. 144-150.
24. J.K.P. K.H. Kim, C.H. Kim, H.D. Park, H. Chang, S.Y. Choi, *Synthesis of SrTiO₃:Pr,Al by ultrasonic spray pyrolysis*. *Ceramics International*, 2002. 28: p. 29-36.
25. T. Watanabe, Y. Miki, T. Masuda, H. Kanai, S. Hosokawa, K. Wada, and M. Inoue, *Pore structure of γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ particles prepared by spray pyrolysis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 145(1-3): p. 131-140.
26. K. Okuyama and I. Wuled Lenggoro, *Preparation of nanoparticles via spray route*. *Chemical Engineering Science*, 2003. 58(3-6): p. 537-547.
27. C.H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 212: p. 17-60.
28. Q. Ge, Y. Lian, X. Yuan, X. Li, and K. Fujimoto, *High performance Cu-ZnO/Pd- β catalysts for syngas to LPG*. *Catalysis Communications*, 2008. 9(2): p. 256-261.
29. Q. Zhang, X. Li, K. Asami, S. Asaoka, and K. Fujimoto, *Direct synthesis of LPG fuel from syngas with the hybrid catalyst based on modified Pd/SiO₂ and zeolite*. *Catalysis Today*, 2005. 104(1): p. 30-36.
30. X. Ma, Q. Ge, J. Ma, and H. Xu, *Synthesis of LPG via DME from syngas in two-stage reaction system*. *Fuel Processing Technology*, 2013. 109: p. 1-6.
31. G.-H. An, T.-Y. Hwang, J. Kim, J. Kim, N. Kang, S. Kim, Y.-M. Choi, and Y.-H. Choa, *Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 583: p. 145-150.
32. S.D. Lee, S.-H. Nam, M.-H. Kim, and J.-H. Boo, *Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO nanoparticles Prepared by Spray-Pyrolysis Method*. *Physics Procedia*, 2012. 32: p. 320-326.

33. T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, and K. Takehira, *Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water-gas shift reaction*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006. 253(1-2): p. 270-278.
34. แม้น อมรสิทธิ์และอมร เพชรสม, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. 2534, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์.
35. W. Widiyastuti, R. Balgis, F. Iskandar, and K. Okuyama, *Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions*. *Chemical Engineering Science*, 2010. 65(5): p. 1846-1854.
36. T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, and K. Takehira, *Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. 303(1): p. 62-71.
37. Y. Aman, C. Rossignol, V. Garnier, and E. Djurado, *Low temperature synthesis of ultrafine non vermicular α -alumina from aerosol decomposition of aluminum nitrates salts*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. 33(10): p. 1917-1928.
38. J.S. Cho and S.-H. Rhee, *Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. 33(2): p. 233-241.
39. J.H. Flores, D.P.B. Peixoto, L.G. Appel, R.R. de Avillez, and M.I.P.d. Silva, *The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas*. *Catalysis Today*, 2011. 172(1): p. 218-225.
40. P. Kowalik, M. Konkol, K. Antoniak, W. Próchniak, and P. Wiercioch, *The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water-gas shift (LT-WGS)*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014. 392: p. 127-133.
41. D. Mao, J. Xia, B. Zhang, and G. Lu, *Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO-ZnO-Al₂O₃ and antimony*

oxide modified HZSM-5 zeolite. Energy Conversion and Management, 2010.
51(6): p. 1134-1139.



ภาคผนวก



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์

1. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

<u>ข้อมูล</u>	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	241.6	กรัม
	มวลโมเลกุลซิงก์ไนเตรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	297.47	กรัม
	ความบริสุทธิ์ของคอปเปอร์ไนเตรท	99.5	เปอร์เซ็นต์
	ความบริสุทธิ์ของซิงก์ไนเตรท	98	เปอร์เซ็นต์
<u>กำหนดให้</u>	ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรท	0.1	โมลาร์
	ปริมาตรสารละลาย	100	มิลลิลิตร
	อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{CuO}:\text{ZnO}$	50:50	

$$\text{ดังนั้น โมลคอปเปอร์ไนเตรท} = \frac{\text{MV}}{1000} = \frac{\text{g}}{\text{MW}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{(0.1\text{M})(100\text{ml})}{1000} = \frac{\text{g}}{241.6/0.995}$$

เพราะฉะนั้น น้ำหนักของคอปเปอร์ไนเตรท เท่ากับ 2.428 กรัม

$$\text{และ โมลซิงก์ไนเตรท} = \frac{\text{MV}}{1000} = \frac{\text{g}}{\text{MW}(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{(0.1\text{M})(100\text{ml})}{1000} = \frac{\text{g}}{297.47/0.98}$$

เพราะฉะนั้น น้ำหนักของซิงก์ไนเตรท เท่ากับ 3.035 กรัม

2. คำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยการตกตะกอนร่วม

ข้อมูล	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	241.6	กรัม
	มวลโมเลกุลซิงก์ไนเตรท ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	297.47	กรัม
	มวลโมเลกุลโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)	105.99	กรัม
	ความบริสุทธิ์ของคอปเปอร์ไนเตรท	99.5	เปอร์เซ็นต์
	ความบริสุทธิ์ของซิงก์ไนเตรท	98	เปอร์เซ็นต์
	ความบริสุทธิ์โซเดียมคาร์บอเนต	100	เปอร์เซ็นต์
กำหนดให้	ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์/ซิงก์ไนเตรท	0.1	โมลาร์
	ปริมาตรสารละลาย	100	มิลลิลิตร
	อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{CuO}:\text{ZnO}$	50:50	

สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรท ซิงก์ไนเตรท และโซเดียมคาร์บอเนตแสดงดังสมการที่ ก1



- เตรียมสารละลายกรดคอปเปอร์ไนเตรท ซิงก์ไนเตรท

$$\text{โมลคอปเปอร์ไนเตรท} = \frac{MV}{1000} = \frac{g}{\text{MW}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{(0.1\text{M})(100\text{ml})}{1000} = \frac{g}{241.6/0.995}$$

เพราะฉะนั้น น้ำหนักของคอปเปอร์ไนเตรท เท่ากับ 2.428 กรัม

$$\text{และ โมลซิงก์ไนเตรท} = \frac{MV}{1000} = \frac{g}{\text{MW}(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{(0.1\text{M})(100\text{ml})}{1000} = \frac{g}{297.47/0.98}$$

เพราะฉะนั้น น้ำหนักของซิงก์ไนเตรท เท่ากับ 3.035 กรัม

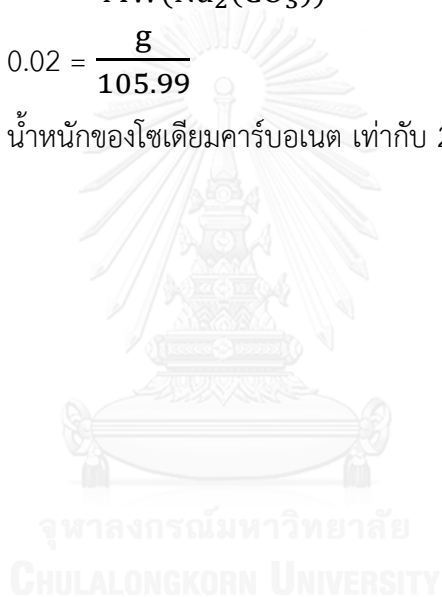
- เตรียมสารละลายเบสโซเดียมคาร์บอเนต

$$\begin{aligned} \text{โมลคอปเปอร์ไนเตรท} &= \text{โมลซิงก์ไนเตรท} = \frac{MV}{1000} \\ &= \frac{(0.1M)(100ml)}{1000} \\ &= 0.01 \text{ โมล} \end{aligned}$$

จากสมการที่ ก1 ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตที่ต้องใช้ทำปฏิกิริยากับคอปเปอร์ไนเตรท และซิงก์ไนเตรท เท่ากับ 0.02 โมล

$$\begin{aligned} \text{โมลโซเดียมคาร์บอเนต} &= \frac{g}{MW(\text{Na}_2(\text{CO}_3))} \\ 0.02 &= \frac{g}{105.99} \end{aligned}$$

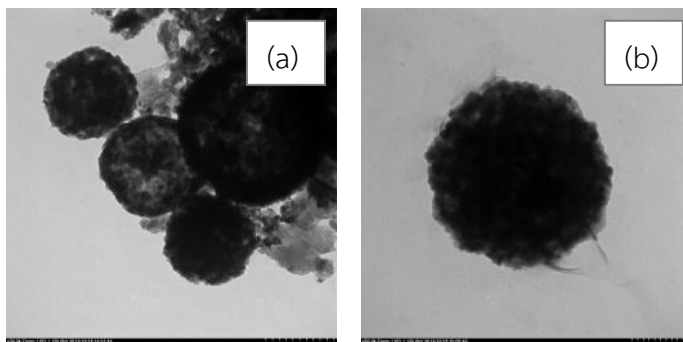
เพราะฉะนั้น น้ำหนักของโซเดียมคาร์บอเนต เท่ากับ 2.120 กรัม



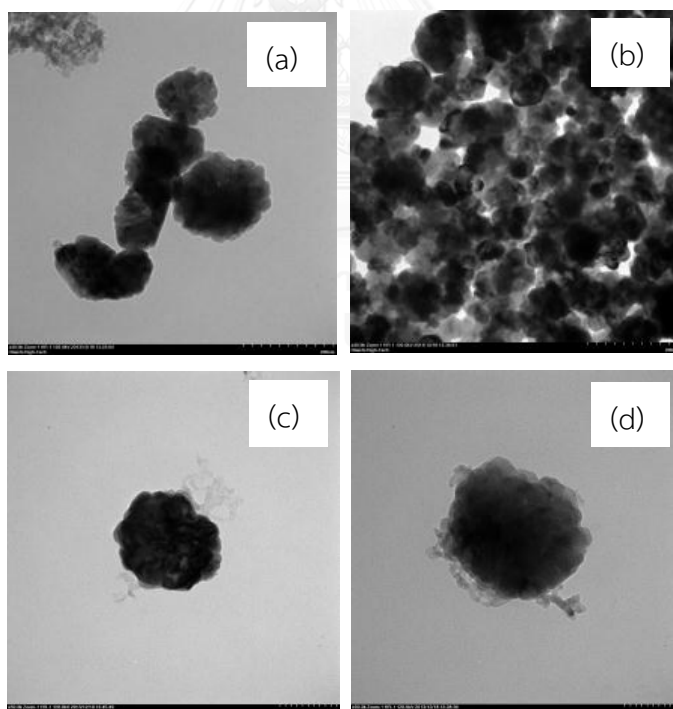
ภาคผนวก ข

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

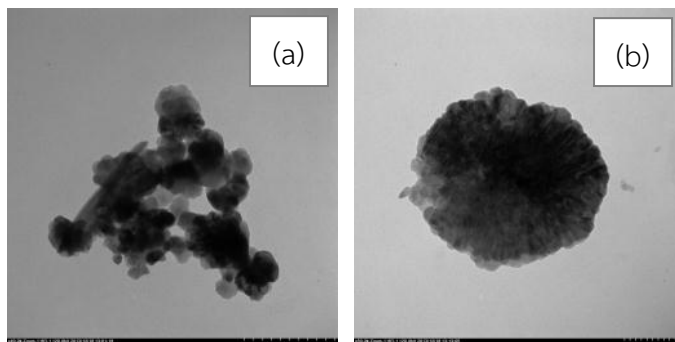
1. การศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM



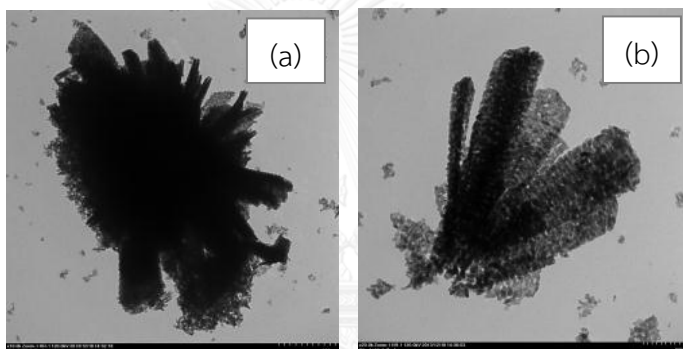
รูปที่ ข 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ การโฟโวลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดย น้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์โฟโวลซิส (a) กำลังขยาย 30000 (b) กำลังขยาย 50000



รูปที่ ข 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ การโฟโวลซิส 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดย น้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์โฟโวลซิส (a),(b) กำลังขยาย 40000 (c),(d) กำลังขยาย 50000



รูปที่ ข 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การโฟโวลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปรย์โฟโวลซิส (a) กำลังขยาย 40000 (b) กำลังขยาย 50000



รูปที่ ข 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมการตกตะกอนร่วม (a) กำลังขยาย 10000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า

2. การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ตารางที่ ข 1 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (โมลาร์)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
0.05	25.95	66.37
0.1	35.21	75.93
0.5	34.48	103.87

ตารางที่ ข 2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส ที่การไพโรไลซิส 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (โมลาร์)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
0.05	34.03	75.03
0.1	41.64	56.58
0.5	46.14	78.42

ตารางที่ ข 3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การไพโรไลซิสต่างๆ

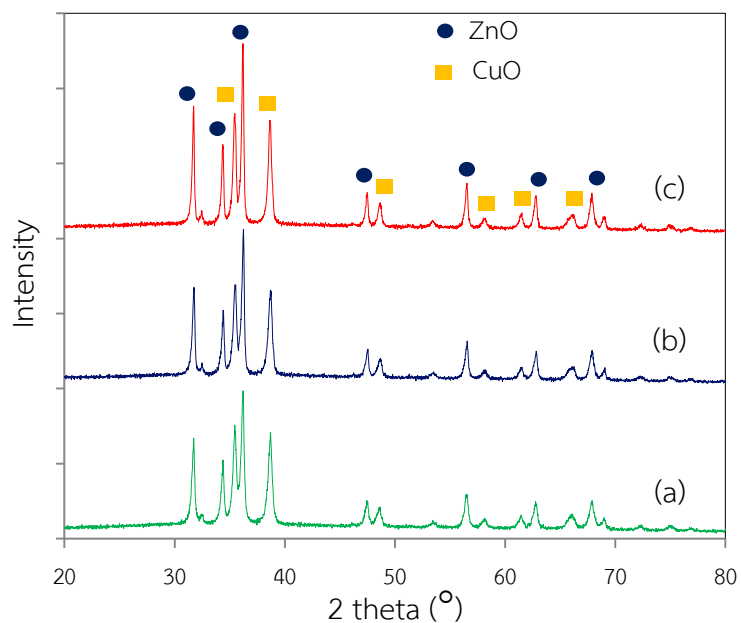
การไพโรไลซิส (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
600	25.95	66.37
700	34.03	75.03
800	37.31	56.7

ตารางที่ ข 4 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่การโฟโวลซิสต่างๆ

การโฟโวลซิส (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
600	34.48	103.87
700	46.14	78.42
800	39.49	65.95

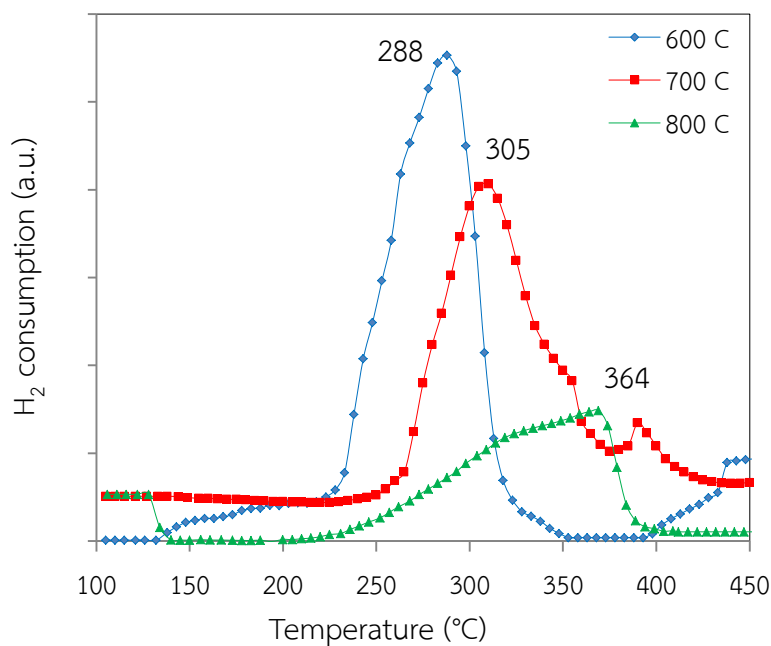
ตารางที่ ข 5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การโฟโวลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่างๆ โดยแคลไซน์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

อุณหภูมิการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	ZnO
300	25.14	33.33
400	21.03	40.21
500	21.44	35.92
600	24.35	35.92

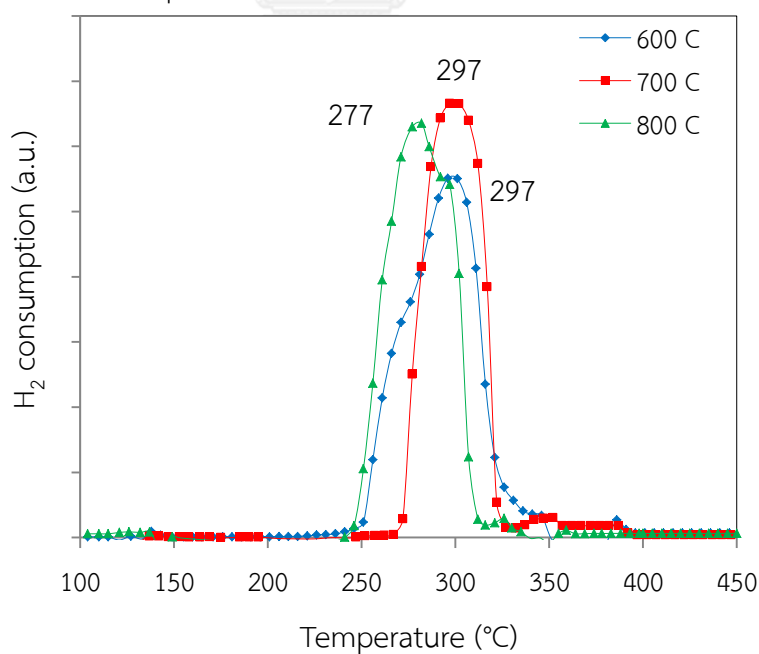


รูปที่ ข 5 ผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ การไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50 เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปร์รี่ไพโรไลซิส (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 3 ชั่วโมง

3. การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR



รูปที่ ข 6 โพรไฟล์รีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปร์ย์
ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50
ที่การไพโรไลซิสต่างๆ



รูปที่ ข 7 โพรไฟล์รีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เตรียมด้วยอัลตราโซนิคสเปร์ย์
ไพโรไลซิสความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CuO : ZnO เท่ากับ 50:50
ที่การไพโรไลซิสต่างๆ

ภาคผนวก ค

ข้อมูลการสังเคราะห์แอลพีจี

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 3.0 MPa

อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.05 M 600°C USP): Pd- β ซีโอไซด์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 1 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2636.2	29744.3	4338.4	11.28	1.646

ตารางที่ ค 2 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ช่วงโมเมนต์ต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	4059	29502.1	4243.4	7.27	1.05
60	2882.2	29061.6	4275.9	10.08	1.48
90	2687.5	29133	4264.7	10.84	1.59
120	2640.1	29094.6	4141.5	11.02	1.57
150	2617.9	29060	4232.4	11.10	1.62
180	2596.9	29064.4	4183.4	11.19	1.61
210	2634.1	29115.7	4233.3	11.05	1.61
240	2582.3	29149.2	4186.5	11.29	1.62
270	2628.4	29242.7	4236.6	11.13	1.61

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 4 ก๊าซมาตรฐาน 1 เปอร์เซนต์

พื้นที่					
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
934423.6	17385156	26084552	33810741.6	30313992.9	4037904

ตารางที่ ค 3 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ใช้น้ำมันต่าง ๆ

นทที่	พื้นที่											
	C ₁	C ₂	C ₂ [#]	C ₃	C ₃ [#]	C ₄	C ₄ [#]	C ₅	C ₅ [#]	C ₆	C ₆ [#]	
30	59268.4	412652.5	13503.3	1015270		2178397	-	438622.8	382984.2		-	
60	65212.1	442811	7841.5	1637874	31569.6	4724405	38783.4	649840.9		492936.6	-	
90	67272.2	403516.7	6356.7	1514231	27740.3	4707311	53506.4	836265.4			-	
120	67450.7	374833.2	5947.5	1405531	24528	4384878	-	892691.3		229121.1	-	
150	66697.9	354163.7	5833.7	1340115	25439.9	4130262	-	890604.5		305029.5	-	
180	68877.7	339474.8	5807.1	128432.1	25079.3	3910220	72670.2	1012916		337959.2	-	
210	59268.4	412652.5	13503.3	1015270	14403.5	2171087	-	438622.8	382984.2		-	
240	69045.9	317195.8	5331.8	1193998	26335.7	3610682	17550.5	827201.3		371920	-	
270	69868.3	308309.2	4796.6	1165802	27592	3475539	-	797252.1		350915.3	-	

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.05 M 700°C USP) : $Pd-\beta$ ซีโอไซด์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 5 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2618.567	29201.33	4257.1	11.152	1.626

ตารางที่ ค 6 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ช่วงโมเมนต์ต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	4574.9	29338.2	4889.9	6.41	6.41
60	2953	28927.1	4823.2	9.80	9.80
90	2783.1	29203.5	4448.1	10.49	10.49
120	2741.9	28857.1	4563.3	10.52	10.52
150	2601.7	28418.7	4703.6	10.92	10.92
180	2677.8	28952	4734.2	10.81	10.81
210	2774.8	29170.3	4276.4	10.51	10.51
240	2579.4	28895.9	3896.6	11.20	11.20
270	2737.4	28871.1	4370.3	10.55	10.55

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 7 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ^F	C ₃	C ₃ ^F	C ₄	C ₄ ^F	C ₅	C ₅ ^F	C ₆	C ₆ ^F
30	3920.8	195177.7	16240	38976.8	13984.7	132281.1	140602.6	140602.6	-	113436.5	-
60	6676.6	250506.9	6026.9	136657.7	9467.4	495238.5	-	161471.2	-	147928.2	-
90	9282.6	173997.4	3409.9	169615.1	10041.2	728684.9	-	189928.3	-	144336.5	-
120	12516.3	140413.1	3347	157257.2	10194	733280.2	-	192514.8	-	229134.2	-
150	13956.3	123971.8	-	146723.1	12729	675014.2	-	196039.1	-	168111.7	-
180	15690	110471.3	4007.6	134143.6	100385.7	617524.9	-	185045.8	-	140501	-
210	16401.4	102535.7	3885.8	121832.2	10480.7	565554.3	-	170673.2	-	151559.5	-
240	17748.4	95630.7	3728.3	114127.4	10500.7	503665.3	-	171333.9	-	115265.5	-
270	19329.6	89637.1	4569.4	108902.1	12067.2	470594.4	-	152357	-	129268.5	-

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.05 M 800°C USP): Pd- β ซีโอไซด์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 8 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2636.2	29744.3	4338.4	11.283	1.646

ตารางที่ ค 9 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	2978	29401.8	4665.2	9.87	1.57
60	2692	29136.7	4561.3	10.82	1.69
90	2693.8	28929	4488.1	10.74	1.67
120	2662.6	28898.6	4506.7	10.85	1.69
150	2649.2	28902.2	4568	10.91	1.72
180	2650	28954.8	4506.9	10.93	1.70
210	2679.8	28964.8	4557	10.81	1.70
240	2666.2	29140.2	4699	10.93	1.76
270	2646.3	29046.9	4720.2	10.98	1.78

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 10 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ช่วงต่างๆ

น้ำหนัก	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ^F	C ₃	C ₃ ^F	C ₄	C ₄ ^F	C ₅	C ₅ ^F	C ₆	C ₆ ^F
30	5002.2	460878.6	9034.8	465667.7	-	1174412	-	138227.1	-	-	-
60	12223.7	391943.6	3461.9	890970.9	-	3601889	-	585009	-	-	-
90	8308.6	340304	-	901255.7	-	3297220	-	790094.9	-	285817	-
120	19168.5	314455.8	2613.5	895333.6	23804.5	3816088	13286.1	880568.2	-	339626.6	-
150	10621.4	298071.6	2745.5	721706.4	-	3721051	14039.5	906445.4	-	-	-
180	7456.9	261319.5	7437.4	829681.3	-	3664567	-	720313	-	-	-
210	64818.4	287565.9	-	810654.3	-	3189115	-	749006.1	-	-	-
240	16623.5	238065.3	-	845394.4	-	3338281	14942	854836.6	-	410668	-
270	11105.7	252472.9	2530.1	847054.7	22986.2	3380677	-	840677.2	-	383806.4	-

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 3.0 MPa

อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO (0.1 M 600^\circ C USP) : Pd\beta$ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 11 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2499	30399	3605.2	12.16447	1.443

ตารางที่ ค 12 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที่	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	4183.7	29971.7	3982.4	7.16	0.95
60	2519.7	29266.8	3903.6	11.62	1.55
90	2772.4	30483.5	2714.7	11.00	0.98
120	2665.7	29256.1	3430.3	10.98	1.29
150	-	-	-	-	-
180	2324.2	29495.8	3345.1	12.69	1.44
210	2428.6	29655.1	3872.2	12.21	1.59
240	2467.3	29574.2	3620.9	11.99	1.47
270	2484.9	29541.2	3510.4	11.89	1.41

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 13 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ต่างกันต่างๆ

นาที	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ [#]	C ₃	C ₃ [#]	C ₄	C ₄ [#]	C ₅	C ₅ [#]	C ₆	C ₆ [#]
30	33498.9	518201.1	580452.6	323077.8	87904.7	1449909	50701.5	764834.2	-	430293.8	-
60	43114.4	226668	96919.2	128335.9	12800.3	286655.8	-	126335.1	-	-	-
90	44964.8	182998.4	27516.4	150580.7	-	304075.9	-	198801.2	-	317320.8	-
120	59260.7	136934.2	14066.2	162579.4	12456.7	401027.3	-	144200.3	-	273827.1	-
150	71183.3	128339.5	11711.5	172955.4	11900.8	426547	-	129055.3	-	273519.7	-
180	72836.7	126081.1	10302.7	180423.4	15027.7	434487.9	-	136140.3	-	-	-
210	83257.5	126849.3	10536.5	194029.4	-	439948.4	-	142714.3	-	190597.7	-
240	83218.3	124373.2	9338.3	184108.9	19451.5	431541.1	-	130825	-	139499.8	-
270	85365.8	125683.7	10885.3	185677.2	19239	433255.1	-	130574.6	-	159517.4	-

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO (0.1 M 700^\circ C USP) : Pd\beta$ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 14 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2489.4	30766.3	2105.1	12.35892	0.846

ตารางที่ ค 15 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	4044.4	31587	2221.1	7.81	0.55
60	2647.5	30081.3	2161.4	11.36	0.82
90	2523.2	30065.6	2081.5	11.92	0.82
120	2514.8	29883	2074.2	11.88	0.82
150	2514.9	30218.4	2062.9	12.02	0.82
180	2528.3	30267.3	2195.6	11.97	0.87
210	2540	30718.6	2364.9	12.09	0.93
240	2479	30467.7	2246.8	12.29	0.91
270	2497.8	30539.9	2297.6	12.23	0.92

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 16 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ขั้วมีรูปร่างต่างๆ

น้ำหนัก	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ⁺	C ₃	C ₃ ⁺	C ₄	C ₄ ⁺	C ₅	C ₅ ⁺	C ₆	C ₆ ⁺
30	12901.4	593694.6	218557.6	125056.5	38592.8	314331.3	-	132034.6	-	80459.4	-
60	53852.2	411888.8	50421.6	44904.5	24074.4	1065102.8	-	173075.5	-	6959.9	-
90	123054.6	319962	9400.6	67597.1	-	1580265.1	-	340219.2	-	30196.2	-
120	52133.6	319994.7	38461	720109.7	-	1672323.9	-	496229.5	-	-	-
150	87247.9	259661.6	-	683462.6	-	1516891	-	313105.6	-	-	-
180	90298.7	246804.7	-	678944.3	-	1591827.8	-	412650.8	-	19294.2	-
210	104528.8	228714.8	19541.2	643282.5	-	1584509.4	23108.3	305933.5	-	166247.6	-
240	130667.5	250409	-	648166.4	31819.9	15227558.4	20465.5	354201.6	-	249211.2	-
270	111004.3	223657.3	20704.7	647289.4	-	1471310.2	10805.4	223162.8	-	-	-

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 3.0 MPa

อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.1 M 800°C USP) : Pdβ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 17 ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:CO₂:Ar = 60:32:5:3 ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2633.9	29749.93	4730.83	11.30	1.80

ตารางที่ ค 18 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	3986.6	28778.9	5134.4	7.22	1.29
60	2890.4	28233.1	5061.9	9.77	1.75
90	2718.5	28184.5	4962.2	10.37	1.83
120	2705.5	28388.1	4976.2	10.49	1.84
150	2701.9	28351	5070.6	10.49	1.88
180	2694	28369	4999.4	10.53	1.86
210	2712.2	28253.2	4910.2	10.42	1.81
240	2677.1	28342.6	5044.4	10.59	1.88
270	2654.5	28366.9	4979.3	10.69	1.88

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 19 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่											
	C ₁	C ₂	C ₂ ⁺	C ₃	C ₃ ⁺	C ₄	C ₄ ⁺	C ₅	C ₅ ⁺	C ₆	C ₆ ⁺	
30	425628.1	1068431	12341.5	2428505	40809.5	7341067.1	36563.9	2146946.2	-	3414090	-	
60	316252.4	1135818	10427.2	3713064	40101.2	16049093.1	52149.4	3519482.7	-	1483910	-	
90	485514.2	1276084	12766.4	3669195	44035.3	16951773.9	57529.2	4704978.9	-	1800133	-	
120	718832.2	1395163	14915.3	3545613	46291.2	16461411.6	58973.5	5109840.8	-	2277586	-	
150	982692.4	1518144	17073	3501860	47295.7	15784809.9	57728.8	5229473.4	-	2150799	-	
180	1271093	1649024	17830.6	3549274	49212	15729319.7	60163.1	5325194.9	-	3184127	-	
210	1556519	1772760	18868.3	3590251	48792.3	15657056.5	57127.8	5471588.6	-	2521333	-	
240	1847840	1889518	21008.3	3626692	50878.2	15074924.4	56009.2	5524638.5	-	2414687	-	
270	2141236	2010469	20968.8	3687653	51734.5	15468948.8	55992	5688024.3	-	3018020	-	

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO(0.1 M 800^\circ C USP):Pd\beta$ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 20 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2633.9	29749.93	4730.83	11.29501	1.796

ตารางที่ ค 21 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	3404.5	27976.8	5261.1	8.22	1.55
60	2883.8	27430.4	5590.8	9.51	1.94
90	2791	27600.7	5270.1	9.89	1.89
120	2816.9	27760.8	5251.7	9.86	1.86
150	2879.3	27806	5543	9.66	1.93
180	2663.7	28229.3	5382.9	10.60	2.02
210	2678.3	27790.2	4957.4	10.38	1.85
240	2735.1	28107.1	5438.5	10.28	1.99
270	2748.1	28067.8	5386.1	10.21	1.96

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 22 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ใช้น้ำมันต่างๆ

นาที	พื้นที่													
	C ₁	C ₂	C ₂ [≡]	C ₃	C ₃ [≡]	C ₄	C ₄ [≡]	C ₅	C ₅ [≡]	C ₆	C ₆ [≡]			
30	206844.5	1703650	-	2164599	21517.3	9076694.7	14096.7	866179.2	-	150329.2	-			
60	427113.6	2558652	-	7611064	31197.4	34703019.9	39349.8	4350290.5	-	667592.3	-			
90	184308.7	1877975	-	7714503	28660.4	35229045.3	46641.1	6489561.4	-	170101.2	-			
120	134324.8	1630829	-	7003752	30541	306533525.6	43402.4	6547579	-	189573.2	-			
150	124133.4	1533399	-	6643706	35132.1	29139504.2	54802.6	6349763.2	-	217684.9	-			
180	117092.3	1496956	-	6429739	31453.4	28480407.6	52263.9	6297903.5	-	233579.5	-			
210	117788.2	1464482	-	6264532	30673.1	27958467.4	43752.1	6199086.3	-	243407.6	-			
240	118402.1	1423474	-	6062050	31850.7	27320696.6	51940.5	6165091	-	253257.5	-			
270	111980.3	1400857	-	5931582	32891.8	26922803.3	41111.3	6114350.2	-	335739.8	-			

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO (0.5 M 600^\circ C USP) : Pd\beta$ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 23 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2625.4	29563.9	4626.3	11.261	1.762

ตารางที่ ค 24 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	3325	29054.5	4712.8	8.74	1.42
60	3227.4	28812.5	4688.8	8.93	1.45
90	3009.3	29006.2	4572.9	9.64	1.52
120	2676.9	28774.1	4770.8	10.75	1.78
150	2585.8	28985.4	4473.6	11.21	1.73
180	2574.5	28386	4715.1	11.03	1.83
210	2521.3	29186.3	4630.2	11.58	1.84
240	2185.3	28352.4	3192.5	12.97	1.46
270	2485	28927.1	3516.6	11.64	1.42

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 25 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่จำหน่ายต่างๆ

น้ำหนัก	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ⁺	C ₃	C ₃ ⁺	C ₄	C ₄ ⁺	C ₅	C ₅ ⁺	C ₆	C ₆ ⁺
30	31406.5	601621.5	8193.8	1211591	30821.6	3639973	-	939496.5	-	238345.8	-
60	36710.3	639817.1	6642.8	1820773	34913.4	7256111	-	1312434	-	1593070	-
90	35636.6	571156.2	5639	1731183	33230.2	7109604	-	1596067	-	1471461	-
120	53780.6	527316.4	4394	1657920	31968.7	6809423	-	1610637	-	1347335	-
150	44247.9	492705.1	4599.8	1621371	31651.8	6488562	-	1690939	-	1155359	-
180	54976.2	460515.6	3611.4	1568077	26739.1	6220022	-	1540636	-	1077167	-
210	50420.9	441240.1	3501.2	1534174	30742.6	6043663	-	1446604	-	1256021	-
240	38814.1	424883.4	3954.3	1510528	31643	5821573	-	1407246	-	933952.4	-
270	45572.2	411004.6	3885.7	1479280	31639.4	5612148	-	1352292	-	116078.5	-

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.5 M 700°C USP) : Pd β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 26 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2654.9	29488.1	4519.5	11.107	1.702

ตารางที่ ค 27 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	3794.9	29261.3	4405.6	7.71	1.16
60	2857.5	28737.6	4423.4	10.06	1.55
90	2732.9	28718.3	4464.2	10.51	1.63
120	2727.3	28736.6	4400.4	10.54	1.61
150	2738	28799.8	4463.8	10.52	1.63
180	2708.7	28819.3	4497	10.64	1.66
210	2727.8	28934.4	4550.5	10.61	1.67
240	2689.3	28935	4578.1	10.76	1.70
270	2675.3	28822.7	4598.1	10.77	1.72

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 28 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ช่วงต่างๆ

น้ำหนัก	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ⁺	C ₃	C ₃ ⁺	C ₄	C ₄ ⁺	C ₅	C ₅ ⁺	C ₆	C ₆ ⁺
30	67612.5	39773.6	24793	28315.7	31517.5	42460.7	-	-	-	-	-
60	116527.8	49502.8	26742	76047.5	33504.5	103281.3	-	-	-	-	-
90	142912.4	52498.4	32983.3	68503	63038.3	108181.1	-	30271.1	-	-	-
120	154925.7	51666.4	34647.1	66536.9	63215.7	103416	-	52573.7	-	-	-
150	164754.2	48835.9	32939.4	54140	59112.7	97336.5	39163.3	34919.4	-	-	-
180	162033.8	48210.2	35215.6	60510.1	64368.4	108102.9	34501.5	23814	-	-	-
210	162663.2	47060.1	35104.9	55419.6	59967	87709.9	53989.1	23290.2	-	-	-
240	168776.9	49825	35886.6	51948.8	60580.4	80130.3	38423	57572.8	-	-	-
270	159655.3	55706.1	36331.9	45500.3	61455.7	73715.4	40553.2	-	-	-	-

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO (0.5 M 800^\circ C USP) : Pd\beta$ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 29 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2636.2	29744.3	4338.4	11.283	1.646

ตารางที่ ค 30 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	3273.9	29763	4482.9	9.09	1.37
60	2669.7	28750.1	4172.4	10.77	1.56
90	2639.6	28774	4221.4	10.90	1.60
120	2647.6	28754.9	4204.9	10.86	1.59
150	2644.3	28683.4	4182	10.85	1.58
180	2694.2	28938.4	4281.1	10.74	1.59
210	2635.7	28881.3	2656.7	10.96	1.01
240	-	-	-	-	-
270	3100.3	30724.8	5641.9	9.91	1.82

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 31 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่											
	C ₁	C ₂	C ₂ ^F	C ₃	C ₃ ^F	C ₄	C ₄ ^F	C ₅	C ₅ ^F	C ₆	C ₆ ^F	
30	6332.3	410266	12583.9	188559	6873	226351.1	-	-	-	-	-	
60	19048.4	498075.6	3711	1108190	17018.4	2788731	17128.3	217770.8	-	229977.9	-	
90	23694.4	422167.2	3214.8	1332404	23201.1	4010931	-	425447.3	-	93612.9	-	
120	26316.1	378507.8	6367.2	1272534	30314.3	4241936	16879.2	670096.2	-	368196.4	-	
150	28236.8	357198.1	4271.4	1249349	21492.7	4276673	19325	761783.4	-	297670.7	-	
180	30033	342871.2	3288.5	1204903	29262	4211166	24550.3	794940.1	-	336337.7	-	
210	27538.2	331154.4	6178.9	1186625	19063	4141832	29178.5	828342.1	-	393929.6	-	
240	28992	320921.6	5248.6	1170761	22119.6	4112165	-	866414.8	-	364963	-	
270	26520.8	316267.7	3470.3	1128596	23628.1	4018280	24067.2	825843	-	381519.7	-	

ภาวะการทดลองสัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:Ar = 65:32:3$

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 3.0 MPa

อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ Cu/ZnO (0.1 M 65°C ตกตะกอนร่วม): Pd β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 32 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2730.7	28948.8	4693.6	10.601	1.719

ตารางที่ ค 33 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	4436.3	25558.5	1862.5	5.76	0.42
60	3176.2	23155.9	3620.1	7.29	1.14
90	3070.2	23196	3687.1	7.56	1.20
120	3046.8	23307.2	3551.8	7.65	1.17
150	3029.5	23111.5	3466.7	7.63	1.14
180	3031.8	23339.5	3443	7.70	1.14
210	3122.2	23426.4	3431	7.50	1.10
240	3211.2	23427.4	3326.6	7.30	1.04
270	3261.3	23573.2	3243.1	7.23	0.99

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 34 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลพีจีที่ช่วงต่างๆ

น้ำหนัก	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ⁻	C ₃	C ₃ ⁻	C ₄	C ₄ ⁻	C ₅	C ₅ ⁻	C ₆	C ₆ ⁻
30	274687.7	2549601	44788.7	6921720	68928.9	20547716	127640	1198940.9	-	-	-
60	480891.6	4169594	12799.2	16728527	-	94433777	-	17470736	-	-	-
90	748332.3	4930777	46054.2	17266806	-	106424712	-	36291289	-	-	-
120	517700.3	4396103	-	16443793	-	104457413	-	45570105	-	11808367	-
150	547467.9	4569654	14304.6	15473790	-	102424363	-	45474230	-	21513694	-
180	560009.7	4402768	-	15101264	107200.1	99433105	318009.4	44754027	-	28416990	-
210	583298.4	4257914	29913	14653904	10594.8	98428950	323844.9	44110655	-	35043311	-
240	608591.3	4176421	19119.5	14473810	128001.6	94981656	329561.9	43456016	-	38108373	-
270	625254.5	4192651	-	14236402	-	94538289	-	44060333	-	44848128	-

ภาวะการทดลอง สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:Ar = 65:32:3$
 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส
 ความดัน 3.0 MPa
 อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม
 อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3$ (0.1 M 65°C ตกตะกอนร่วม) : Pd- β
 ซีโอไซด์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 35 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2915.7	28350.6	4637.3	9.723	1.590

ตารางที่ ค 36 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ชั่วโมงต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	5073	22204.5	-	4.38	0
60	3664.7	20510.9	6552.9	5.60	1.79
90	-	-	-	-	-
120	3360.2	20301.3	5561.5	6.04	1.66
150	3244.5	20170.2	5629	6.22	1.73
180	3223.1	20304.5	6873.6	6.30	2.13
210	3208.9	20230.2	5424.6	6.30	1.69
240	-	-	-	-	-
270	-	-	-	-	-

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 37 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่เข้ามิต่างๆ

นาที	พื้นที่										
	C ₁	C ₂	C ₂ ^F	C ₃	C ₃ ^F	C ₄	C ₄ ^F	C ₅	C ₅ ^F	C ₆	C ₆ ^F
30	337805.6	910673.1	-	4681187	-	24105280.4	-	1479555	-	-	-
60	426316.2	3158479	-	13147686	-	101328173	-	33161632	-	8184861	-
90	445411	3649946	-	13516104	-	109362673	-	52826568	-	23966958	-
120	550868.7	3594636	-	13055202	-	110918460	-	59697554	-	34875970	-
150	576520.9	3444156	-	12758052	-	110307214	-	59253871	-	44213473	-
180	570878.4	3293361	-	11870817	-	106700379	-	58447563	-	57009973	-
210	568649.9	3242323	-	11964265	-	107565098	-	57953173	-	49337129	-
240	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
270	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:Ar = 65:32:3$

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 3.0 MPa

อัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3$ (0.1 M $65^\circ C$ ตกตะกอนร่วม): Pd-β

ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ค 38 ก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$ ก่อนการทำปฏิกิริยา

พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
2767.2	28620.5	4834	10.343	1.747

ตารางที่ ค 39 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่ช่วงโมเมนต์ต่างๆ

นาที	พื้นที่			สัดส่วนก๊าซ	
	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
30	6839.3	23679.5	2173.1	3.46	0.32
60	4639.1	21687	4027.9	4.67	0.87
90	4082.8	20220.8	7118.1	4.95	1.74
120	3719.4	19186	6080.9	5.16	1.63
150	3565.3	19005.9	6769.8	5.33	1.90
180	3516.1	18901.2	6929.1	5.38	1.97
210	3392.7	18760.7	6680.2	5.53	1.97
240	3304.5	18459	6850.9	5.59	2.07
270	3341.3	18820.7	6678.4	5.63	2.00

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

ตารางที่ ค 40 ก๊าซผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่หัวฉีดต่างกัน

นาที	พื้นที่											
	C ₁	C ₂	C ₂ *	C ₃	C ₃ *	C ₄	C ₄ *	C ₅	C ₅ *	Iso C ₆	C ₆	C ₆ *
30	286364.1	1399807.3	-	5211484.9	-	54175458.9	-	42871151.9	-	-	44079791.1	-
60	501891	2615347.2	-	8856644.6	-	59428472.3	-	29360701.6	-	-	91683616.4	-
90	711965	3866908.3	-	12614383.7	-	97632267.1	-	39692519.7	-	-	61164973.3	-
120	856114.3	4436036.7	-	14478206.7	-	114349048.6	-	52156988.6	-	10697237.3	60498279.2	-
150	954739.4	4684838.2	-	15531019.8	-	126125442.4	568218.4	62899932.5	-	10410157	61664508.7	-
180	1008871.4	4717252.9	-	15977198.1	-	132470563.6	534845.9	69171353.9	-	8817489.3	67698894.4	-
210	1061666.6	4659747.6	-	15977060.1	-	121681571.5	15993687.1	74106216.3	-	27989697.8	105790621.9	-
240	1080613.2	4637466.2	48303.2	16117076.3	-	135386339	518633.9	73296883.6	-	9719925.1	82933291.9	-
270	1052039.2	4334480.6	46487.4	15528278.6	53088.1	135670979.3	547138.6	76387220.2	-	7977932	90853241.8	-

ภาคผนวก ง

การคำนวณการสังเคราะห์แอลพีจี

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ $H_2:CO:CO_2:Ar = 60:32:5:3$

อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ความดัน 3.0 MPa

อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ $Cu/ZnO (0.1 M 800^\circ C USP) : Pd-\beta$ ซีโอไซด์เท่ากับ 1:1

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้น

- ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์} = \frac{\left(\frac{\text{Area CO}}{\text{Area Ar}}\right)_{in} - \left(\frac{\text{Area CO}}{\text{Area Ar}}\right)_{out}}{\left(\frac{\text{Area CO}}{\text{Area Ar}}\right)_{in}} \times 100$$

$$= \frac{\left(\frac{29749.93}{2633.9}\right)_{in} - \left(\frac{28342.6}{2677.1}\right)_{out}}{\left(\frac{29749.93}{2633.9}\right)_{in}} \times 100 \quad (240 \text{ นาที})$$

$$= 6.27 \%$$

- ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์} = \frac{\left(\frac{\text{Area CO}_2}{\text{Area Ar}}\right)_{in} - \left(\frac{\text{Area CO}_2}{\text{Area Ar}}\right)_{out}}{\left(\frac{\text{Area CO}_2}{\text{Area Ar}}\right)_{in}} \times 100$$

$$= \frac{\left(\frac{4730.83}{2633.9}\right)_{in} - \left(\frac{5044.4}{2677.1}\right)_{out}}{\left(\frac{4730.83}{2633.9}\right)_{in}} \times 100 \quad (240 \text{ นาที})$$

$$= -4.91 \%$$

- ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน

ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอน=

$$\frac{[(\%CO)_{conv.} \times (\%CO)_{syngas}] + [(\%CO_2)_{conv.} \times (\%CO_2)_{syngas}]}{(\%CO + \%CO_2)_{syngas}} \times 100$$

$$= \frac{[(6.27)(32)] + [(-4.91)(5)]}{(32+5)} \times 100 \text{ (240 นาที)}$$

$$= 4.76 \%$$

2. การคำนวณค่าการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน

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

ค่าการเลือกเกิดของ C_3H_6 =

$$\frac{50878.2}{1847840.4 + 21008.3 + 1889517.6 + 50878.2 + 3626691.7 + 15074924.4 + 56009.2 + 5524638.5 + 2414686.5} \times 100$$

ค่าการเลือกเกิดของ C_3H_6 = 0.2 %

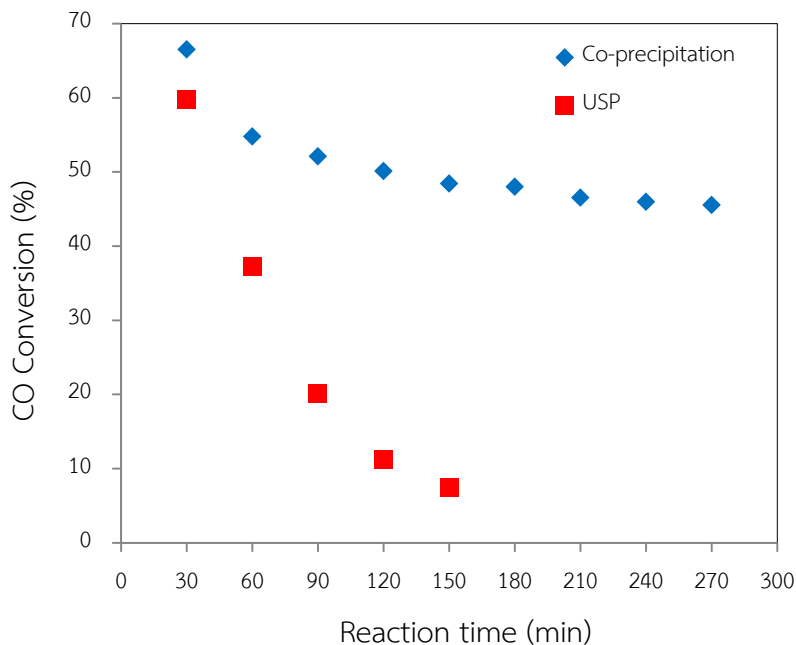
ค่าการเลือกเกิดของ C_3H_8 =

$$\frac{3626691.7}{1847840.4 + 21008.3 + 1889517.6 + 50878.2 + 3626691.7 + 15074924.4 + 56009.2 + 5524638.5 + 2414686.5} \times 100$$

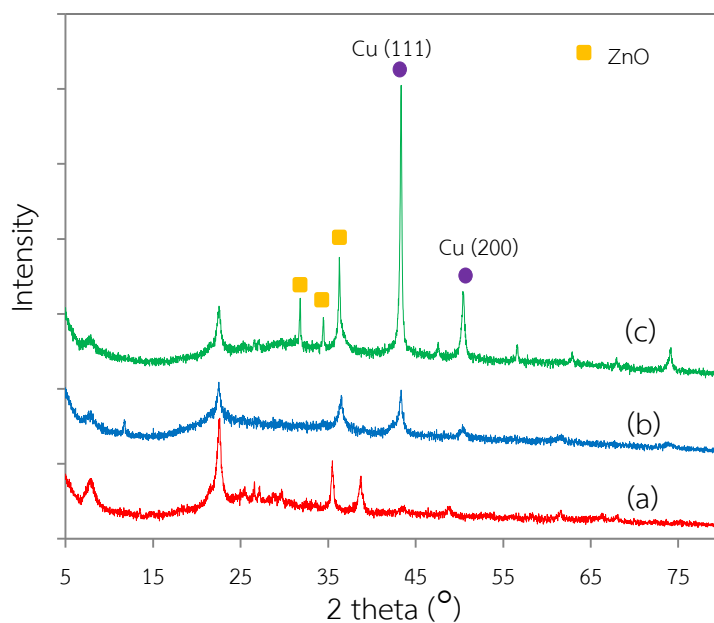
ค่าการเลือกเกิดของ C_3H_8 = 11.9 %

เพราะฉะนั้นค่าการเลือกเกิดของ C_3 = 0.2 + 11.9 = 12.1 % (240 นาที)

ภาคผนวก จ
ผลการสังเคราะห์แอลพีจี



รูปที่ จ 1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pd}\beta$ ซีโอไลต์สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6/3/0.5/0.5 (สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ $\text{H}_2\text{:CO:Ar} = 65:32:3$ อัตราการไหล 10 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Pd}\beta$ ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1)



รูปที่ จ 2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Pd-β ซีโอไลต์หลังปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอลพีจีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ เท่ากับ 6/3/0.5/0.5 (สำหรับการสังเคราะห์แอลพีจี อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3.0 MPa ก๊าซสังเคราะห์ H₂:CO:Ar = 65:32:3 อัตราการไหล 10 ml/min ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัมอัตราส่วนโดยโมลกของ Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ : Pd-β ซีโอไลต์เท่ากับ 1:1) (a) Pd-β ซีโอไลต์ (b) การตกตะกอนร่วม (c) อัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิส

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุภารัตน์ ชัยวัฒน์โยธิน เกิดเมื่อวันที่ 8 ธันวาคม พ.ศ.2532 ที่จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555 จนสำเร็จการศึกษาในภาคต้น ปีการศึกษา 2557

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่า หัวข้อ “Cu/ZnO catalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis for mixed C3 and C4 synthesis” ในงาน The 26th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2013) จัดขึ้นที่ BEXCO เมืองปูซาน ประเทศเกาหลีใต้ ระหว่างวันที่ 6-8 ธันวาคม พ.ศ.2556

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “Preparation of nano Cu/ZnO catalyst by ultrasonic spray pyrolysis for LPG synthesis” ในงาน The 5th Research Symposium on Petrochemical and Material Technology and The 20th PPC Symposium on Petroleum Petrochemicals and Polymers จัดขึ้นโดยศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุ และวิทยาลัยปิโตรเลียม และปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จัดที่ศูนย์ประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ ในวันที่ 22 เมษายน พ.ศ.2557

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “Spherical Cu/ZnO catalyst by ultrasonic spray pyrolysis for LPG production” ในงานการประชุมวิชาการนานาชาติ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุครั้งที่ 8 (The 8th International Conference on Materials Science and Technology หรือ MSAT-8) จัดขึ้นโดยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ร่วมกับจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ) และสมาคมเซรามิกส์ไทย จัดที่โรงแรมสวิสโฮเทล เลอคองคอร์ด กรุงเทพฯ ในวันที่ 15-16 ธันวาคม พ.ศ.2557