

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 แก๊สสังเคราะห์ (Syngas) [1]

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

2.2 เมทานอล [2,3]

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

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

ที่ใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์และซิงก์ซึ่งอาจจะมียกไซด์ของโลหะอื่นๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาในการเกิดเมทานอลแสดงดังสมการ 2.1-2.3 ดังนี้



ขั้นตอนแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟิเคชัน (สมการที่ 2.1) ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ 2.2) การสังเคราะห์เมทานอลแบบนี้มักเป็นการผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อย ภายใต้อุณหภูมิสูงและความดันสูง (660 เคลวิน และ 350 บาร์) โดยมีการใช้คอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์ (Cu/ZnO) หรือ คอปเปอร์/โครเมียมออกไซด์ ($\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ต่อมาได้เริ่มมีการสนใจในกระบวนการผลิตเมทานอลที่ความดันต่ำในช่วงที่ต่ำกว่า 40 บาร์ และอุณหภูมิที่ใช้นิยมให้อยู่ในช่วง 500 ถึง 550 เคลวิน เพราะในช่วงความดันดังกล่าวการใช้อุณหภูมิที่มากกว่า 570 เคลวิน จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ซิงก์ออกไซด์เสื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจากคอปเปอร์ไอออน (Cu^{+1}) กลายเป็นโลหะคอปเปอร์ (Cu) แบบไม่สามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นคอปเปอร์ไอออน (Cu^{+1}) ได้ กระบวนการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำจะช่วยให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทานอลสูงขึ้น เพราะในกระบวนการผลิตที่ความดันสูงพบว่าผลิตภัณฑ์ปนเปื้อนอยู่มากกว่า ร้อยละ 3 โดยจะเป็นสารจำพวก อะซีโตน แอลดีไฮด์ อีเทอร์และแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ จึงจำเป็นต้องมีการทรีตเมนต์เพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ของเมทานอลในทางการค้าถึงร้อยละ 99.5 นอกจากนั้นแล้วในบางส่วนยังมีการผลิตเมทานอลในช่วงความดันปานกลาง คือ 100 ถึง 200 บาร์ เพื่อลดความเสี่ยงในเรื่องของอุปกรณ์การผลิตที่ไม่ต้องทนต่อภาวะการสังเคราะห์ที่ความดันสูง และช่วยในเรื่องของค่าร้อยละการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งการผลิตให้สูงขึ้นด้วย ตารางที่ 2.1 แสดงถึงสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และความดันรวมที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่เล็กน้อยในทางอุตสาหกรรม ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริมเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์และโครเมียมออกไซด์

ตารางที่ 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม [6]

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

*Some methane present also.

กระบวนการอีกกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจคือ การผลิตเมทานอลจากแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งมีข้อดีคือ มีอัตราการเกิดเมทานอลที่สูงกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นการลดแก๊สเรือนกระจกควบคู่กันไปด้วย อย่างไรก็ตามจะมีน้ำเกิดขึ้นซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ และน้ำที่เกิดขึ้นนี้จะยับยั้งการเกิดเมทานอลตามกลไกของปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ดังสมการ 2.4



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

2.3 ไดเมทิลอีเทอร์ [2-5]

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

เป็นของเหลวได้ง่ายที่ความดันปกติ คุณสมบัติของไคเมทิลอีเทอร์มีความคล้ายคลึงกับแก๊สเชื้อเพลิงเหลว (Liquid Petroleum Gas, LPG) จึงทำให้ไคเมทิลอีเทอร์เป็นที่นิยมในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ไคเมทิลอีเทอร์ไม่มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์จึงทำให้เมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วไม่ปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งเป็นแก๊สพิษสู่สิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ทำให้ไม่เกิดเขม่าขึ้นจากการเผาไหม้ รวมทั้งปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สออกไซด์ของแก๊สไนโตรเจน (NO_x) ที่ปล่อยออกมา ก็อยู่ในปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ทั่วไป โดยสมบัติทางกายภาพและสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไคเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงอื่นๆ ดังตารางที่ 2.2 ที่แสดงคุณสมบัติของไคเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงต่าง ๆ

ตารางที่ 2.2 สมบัติของไคเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [2,7,8]

	มีเทน	เมทานอล	ดีเอ็มอี	เอทานอล	แก๊สโซลีน	น้ำมันดีเซล
โครงสร้างทางเคมี	CH_4	CH_3OH	CH_3OCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	C_7H_{16}	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
ความหนาแน่น (g/cm^3)	0.00072	0.792	0.661	0.785	0.737	0.856
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	-162	64.7	-24.9	78	38 - 204	125 - 400
ค่าพลังงานความร้อน (kJ/g)	47.79	19.99	28.26	26.87	43.47	46.94
ปริมาณซัลเฟอร์ (ppm)	7 - 25	0	0	0	200	250

2.3.1 เทคโนโลยีการผลิต แหล่งผลิต และราคาไคเมทิลอีเทอร์ [5]

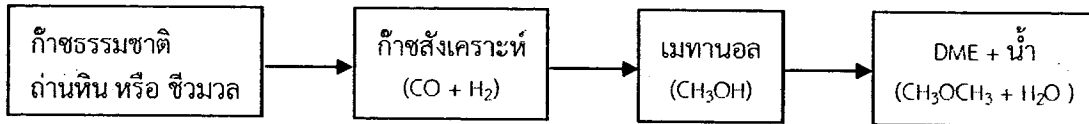
เทคโนโลยีการผลิต วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไคเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.3.1.1 การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล

จากที่ทราบว่าเมทานอลนั้นสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงได้ในหลายๆ ระบบ แต่ก็พบว่า มีข้อเสียอย่างหนึ่งก็คือ ความสามารถในการจุดติดในระบบเครื่องยนต์นั้นไม่ดีพอสำหรับการจุดติดด้วยการอัด แต่ก็ได้มีการพัฒนาในส่วนนี้ด้วยการใส่สารตัวเติมลงไปเพื่อช่วยให้การจุดติดนั้นเกิดได้ดีขึ้น แต่ก็ยังมีปัญหาตามมาคือการเกิดไค้ตรงบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายขึ้นได้ ดังนั้นจึงได้เป็นที่น่าสนใจเมื่อมีการนำเมทานอลมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นอย่างเช่น ไคเมทิลอีเทอร์ เป็นต้น การผลิตไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลสามารถทำได้โดยการผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันหรือการดึงน้ำออกอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดในการช่วยเกิดปฏิกิริยา เช่น แกมมาอะลูมินาหรือซีโอไลต์ ชนิดต่างๆ เป็นต้น โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 2.5



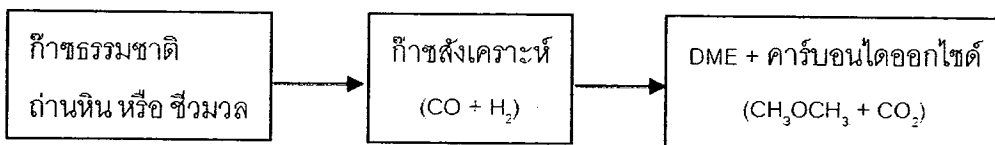
จากสมการจะเห็นว่าเมทานอลสองโมเลกุลเมื่อเกิดการดัดน้ำออก 1 โมลแล้วจะได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ 1 โมล โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) มีค่าเท่ากับ -23.4 กิโลจูล/โมลเมทานอล



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

2.3.1.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

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

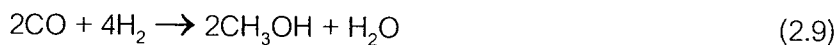


รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis) [5]

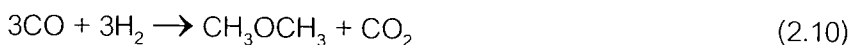
ในระหว่างที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและดัดน้ำออกเพื่อเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้น จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอยู่ด้วยนั่นคือปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆจะมีค่า

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

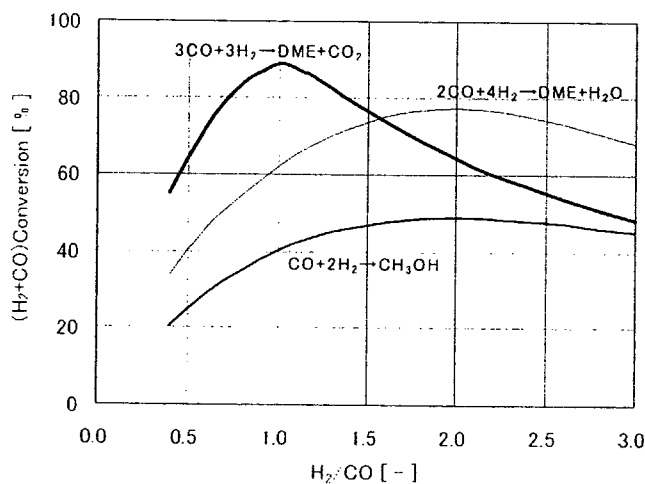
นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำแต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.9



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.10



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



รูปที่ 2.3 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [9]

2.3.1.3 แหล่งผลิตและราคาโดเมทิลอีเทอร์

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

2.3.2 การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [5]

การใช้งานโดเมทิลอีเทอร์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

2.3.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน

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

2.3.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

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

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

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

2.3.3 ประโยชน์ของการใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง [5]

- เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือก และสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ
- โดเมทิลอีเทอร์ที่ผลิตจากชีวมวลซึ่งสามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊ส LPG
- โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยลดพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้

2.3.4 มาตรฐานคุณภาพของโดเมทิลอีเทอร์ [5]

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

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของโดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง [5]

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

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของไดเมทิลอีเทอร์สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง [5] (ต่อ)

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

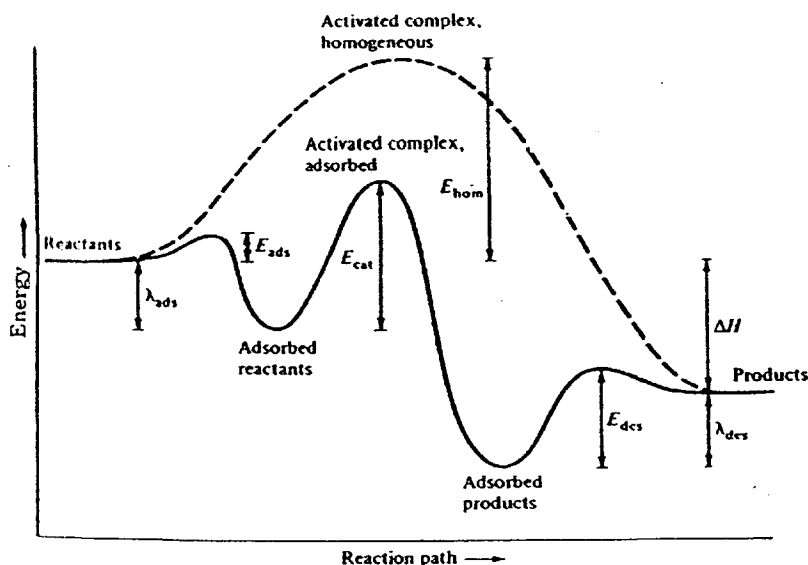
1) International Energy Agency
2) Japan Industrial Standard
3) ให้เป็นไปตามข้อตกลงระหว่างผู้ซื้อและผู้ขาย

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 นิยามและความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา [6,10]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้งานอย่างถาวร แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอาจจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีผลต่อกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วยให้การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วขึ้นแต่ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมดุลในระบบดังรูปที่ 2.4 ที่แสดงการเปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปเราจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Homogeneous reaction (Ehom) นั้นมีค่ารวมเป็นขั้นตอนเดียว แต่ในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารวมในระบบจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือพลังงานกระตุ้นในการดูดซับสารตั้งต้น พลังงานกระตุ้นในการ เกิดปฏิกิริยาเคมี และพลังงานกระตุ้นในการคายซับผลิตภัณฑ์

ขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ส่วนในขั้นตอนของการคายผลิตภัณฑ์นั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และโดยส่วนใหญ่แล้วพลังงานที่ใช้ในขั้นตอนการคายผลิตภัณฑ์นั้นจะมีความมากกว่าในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นทำให้ค่าพลังงานที่รวมกันในทุกขั้นตอนแล้วค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดมีค่าเป็นลบซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนนั่นเอง



รูปที่ 2.4 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี [10]

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลวเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ส่วนอีกประเภทหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยากัน เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในทางอุตสาหกรรมคือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ซึ่งโดยทั่วไปจะมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์มี 7 ขั้นตอน ดังนี้

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

โดยขั้นตอนที่ 3 – 5 นั้นเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์นั้นจึงควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเพื่อความรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น

2.4.1.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency)

จากการเปลี่ยนสารตั้งต้น A ไปเป็น B โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา C ด้วยอัตราเร็ว

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

2.4.1.2 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle)

สิ่งที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาคือการที่สารตั้งต้นถูกใช้ไปทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ได้ใหม่ วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediates) และสารผลิตภัณฑ์ โดยอาจมีการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แต่เมื่อวัฏจักรของปฏิกิริยาครบแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคืนมา โดยทั่วไปสามารถหาฏอัตราของปฏิกิริยารวมได้จากกลไกของปฏิกิริยา ส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น

2.4.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity)

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

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกันได้ที่ภาวะมาตรฐาน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเดี่ยวๆ อาจบอกรายละเอียดหรือค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวม
- หลักเลียงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของความเข้มข้นหรืออุณหภูมิ หากจะเปรียบเทียบในเชิงอุณหภูมิจะต้องยึดความเข้มข้นและความดันให้คงที่
- ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นควรบอกในเชิงของความเร็วสเปส (Space velocity) โดยค่าอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นคงที่ เป็นต้น

นอกจากอัตราในการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงไว้ในรูปของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญไม่แพ้กันซึ่งแสดงไว้ในค่าของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

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

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

2.4.1.4 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst selectivity)

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

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด [6]

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

* Reverse of methanation.

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

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

(2.12)

2.4.1.5 อายุการใช้งาน (Lifetime)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถเร่งวัฏจักรของปฏิกิริยาได้หลายรอบ โดยไม่มีการเสื่อมสภาพ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงเสถียรภาพของมันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งปฏิกิริยาได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป

2.4.1.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

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

ตารางที่ 2.5 สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

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

ความเป็นพิษ (poisoning)

ความเป็นพิษนี้เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารปนเปื้อนหรือสารเป็นพิษ (Poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorption) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งสารเป็นพิษนั้นอาจมีการปนเปื้อนในการตั้งต้น ซึ่งส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นของปฏิกิริยา ความเป็นพิษมีการพัฒนาจากการเสื่อมสภาพแบบผันกลับได้ไปเป็นผันกลับไม่ได้ โดยในช่วงแรกสารเป็นพิษจะดูดซับบนพื้นผิวกัมมันต์แบบไม่แข็งแรงซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคืนสภาพได้ เช่นองค์ประกอบที่มีออกซิเจน (เช่น H₂O และ CO_x) ทำให้เกิดความเป็นพิษในตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แอมโมเนีย เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเป็นเช่นนี้ในระยะเวลาหนึ่งจะทำให้ยากต่อการดึงออกซิเจนออก จนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ การป้องกันที่ดีที่สุดคือการลดปริมาณสารเป็นพิษในสารตั้งต้นให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้

ซินเทอริง (sintering)

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

รองรับบางชนิดลงไปเพื่อช่วยให้เกิดการ กระจายตัวของตัวว่องไวซึ่งจะทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันได้ ยากขึ้น

ฟาล์วลึง (fouling)

ฟาล์วลึงหมายถึงการกีดขวางกันทางกายภาพหรือการอุดตันในรูพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัส ต่างๆ จากฝุ่นละอองหรือการฝังตัวของคาร์บอน รวมถึงการเกิดคาร์บอนจากปฏิกิริยา(หรือโค้ก) ที่แม้ไม่ได้เกิด การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีแต่ก็ก่อให้เกิดการอุดตันหรือกีดขวางต่อส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึง ได้มีการเผาโค้กดังกล่าวเพื่อให้เกิดการสลายตัวแต่ยังคงต้องให้ความระวัง ในเรื่องของการเกิดซินเทอร์ริง ด้วย

การสูญเสียตัวว่องไว (loss of active species)

การเปลี่ยนแปลงเฟสหรือเปลี่ยนรูปของส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาหรือค่าการเลือกเกิดลดลง อันเนื่องการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation ของ โลหะออกไซด์ เช่น เหล็ก (Fe) เมื่อเกิดปฏิกิริยา partial oxidation จะกลายเป็นเหล็กออกไซด์หรือ สนิมไปเลย หรือการเปลี่ยน รูปจากรูปที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดไปเป็นรูปที่ไม่มีมีความว่องไวหรืออยู่ในรูปที่เสถียรแล้ว หรืออัลลอยนั้นเอง ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา amorphous อาจเกิดเป็นผลึกขึ้นมาหรือเกิดการเปลี่ยนรูป จากโครงผลึกที่ว่องไวกลายเป็นผลึกที่มีความว่องไว ลดลง การเปลี่ยนรูปของตัวรองรับออกไซด์ เช่น การ เปลี่ยนจากนิเกิล/อะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ว่องไว เป็นนิเกิล/อะลูมินเนตซึ่งเป็นรูปที่ความว่องไวและการเลือกเกิด ลดลง

2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

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

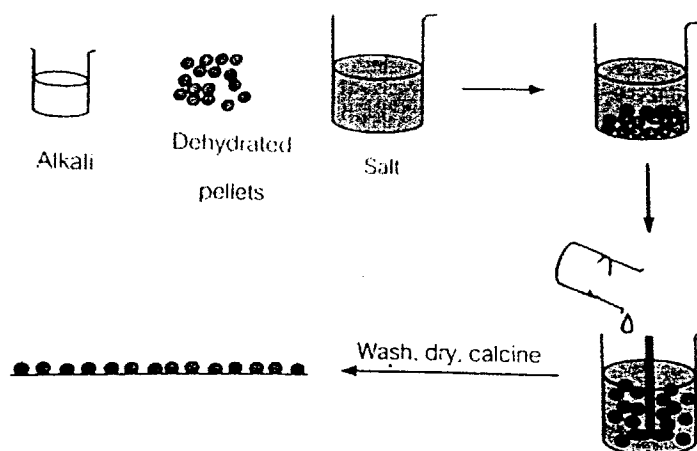
ตารางที่ 2.6 ตารางแสดงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

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

2.4.2.1 การตกตะกอน (Precipitation)

การตกตะกอน คือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของสารละลาย เช่น ไนเตรต ซัลเฟต คลอไรด์ หรือออกซาเลต กับอนุภาคของตัวรองรับในตัวกลางที่เป็นเบส ได้แก่ NaOH, KOH, NaHCO₃ หรือ NH₄CO₃ ทำให้เกิดเกลือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายน้ำ จากนั้นจึงนำไปให้ความร้อนจนเปลี่ยนเป็นออกไซด์ การตกตะกอนเหมาะสมกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีปริมาณโลหะที่เป็นส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาประมาณร้อยละ 10-20

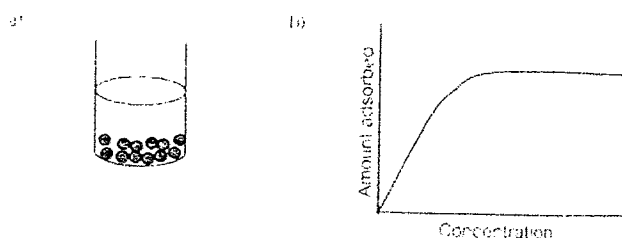
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนทำโดยการผสมผงของตัวรองรับกับสารละลายเกลือตามสัดส่วนที่ต้องการ จากนั้นเติมสารละลายเบสเพื่อให้เกิดการตกตะกอน นำตะกอนที่ได้มาผ่านกระบวนการกรองแยกและล้างสารต่างๆ ออก ได้แก่ สารละลายเบสที่เป็นไอออนของสารตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนนี้ต้องระวังการเกิดนิวคลีเอชันและการเพิ่มขนาดตะกอน ซึ่งจะทำให้เกิดโซล (Sol) ขนาดใหญ่ทำให้แพร่เข้าสู่รูพรุนได้ยาก



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน [10]

2.4.2.2 การดูดซับ (Absorbed)

การดูดซับ คือการนำตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นเหมาะสมแก่การดูดซับและให้ไอโซเทิร์มของการดูดซับตามรูปที่ 2.6 วิธีการดูดซับนี้เหมาะกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่ำ โดยที่อนุภาคของตัวรองรับจะถูกนำมากำจัดน้ำออกและจุ่มแช่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม การดูดซับสารละลายเป็นได้ทั้งการดูดซับไอออนบวกหรือไอออนลบขึ้นอยู่กับสมบัติของตัวรองรับ



รูปที่ 2.6 a) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับ
b) ไอโซเทิร์มของการดูดซับของไอออนตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

2.4.2.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchanged)

การแลกเปลี่ยนไอออน คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนมีลักษณะคล้ายกับการเตรียมด้วยวิธีการดูดซับ แต่มีข้อแตกต่างกันคือการแลกเปลี่ยนไอออนไม่ได้เกิดขึ้นเฉพาะโปรตอน

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



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

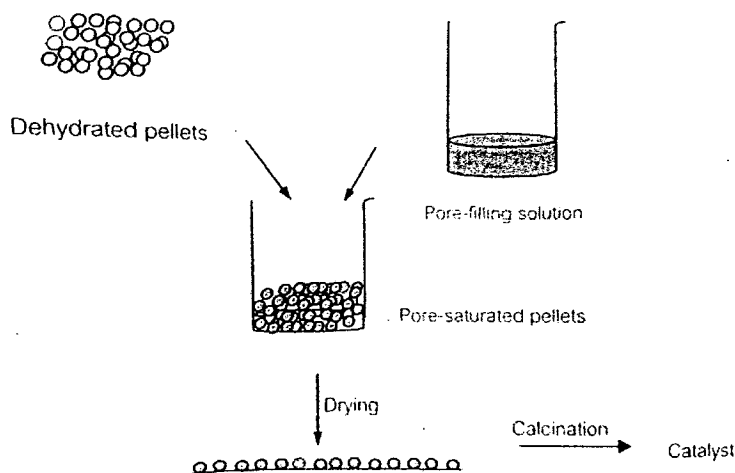


โดยมีค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออน คือ

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

2.4.2.4 การทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation)

การทำให้เอิบชุ่ม คือวิธีการที่ตัวรองรับถูกทำให้เอิบชุ่มด้วยสารละลายของเกลือโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอต่อปริมาณโลหะที่ต้องการ เป็นวิธีการเตรียมที่กระทำได้ง่าย โดยที่มีปริมาณสารละลายที่ใช้เติมในรูพรุนของตัวรองรับเรียกว่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีทำให้เอิบชุ่มแสดงในรูปที่ 2.7 เริ่มจากการให้ความร้อนกับตัวรองรับเพื่อขจัดความชื้นออก จะทำให้การแพร่ของสารละลายเข้าสู่รูพรุนของตัวรองรับเกิดขึ้นได้ดี โดยหยดสารละลายลงบนผิวหน้าของตัวรองรับให้เปียกชุ่มพอดี ซึ่งคำนวณปริมาณสารละลายที่ต้องเติมจากปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับ จากนั้นผ่านกระบวนการทำให้แห้งเพื่อทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือโลหะบนผิวหน้าของตัวรองรับ ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปจะทำให้สารละลายถูกดูดซับและเกิดเป็นผลึกอยู่เฉพาะช่วงตอนบนของรูพรุน ถ้าทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนที่ลงไปตอนล่างและเกิดเป็นผลึกในช่วงตอนล่างของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่เหมาะสมส่งผลให้ผลึกที่ได้มีขนาดที่เท่ากัน



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอิบซุ่ม [10]

ภายหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นตอนสุดท้ายคือการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของออกไซด์ให้อยู่ในสภาพที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการอยู่ในรูปของออกไซด์ก็อาจไม่ต้องผ่านกระบวนการกระตุ้น อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวด้วยการทำปฏิกิริยารีดักชันนั้น มีความสำคัญต่อการเกิดผลึกของโลหะในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราเร็วของการรีดิวซ์เป็นตัวกำหนดขนาดของผลึกที่เกิดขึ้นและช่วงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค กระบวนการเกิดผลึกต้องผ่านขั้นตอนการเกิดนิวคลีเอชัน ถ้าอัตราการเกิดรีดิวซ์เร็วและการเกิดนิวคลีเอชันช้าจะส่งผลให้ขนาดของผลึกที่เตรียมได้มีช่วงการกระจายตัวของขนาดแคบและผลึกมีขนาดเล็ก

2.4.2.5 อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (Ultrasonic spray pyrolysis)

อัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส เป็นเทคนิคที่สามารถผลิตวัสดุต่าง ๆ ได้หลากหลาย เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์หรือไม่เป็นโลหะออกไซด์ เซรามิก วัสดุเรืองแสง เป็นต้น วิธีการนี้ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการย่อยลดขนาด ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคที่ได้ไม่จับตัวกัน รูปร่างของอนุภาคส่วนใหญ่เป็นทรงกลม และสามารถเตรียมอนุภาคที่ขนาดในระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยความถี่คลื่นอัลตราซาวด์ของเครื่องอัลตราโซนิกไปยังสารละลาย ทำให้สารละลายเกิดการสั่นและเกิดเป็นคลื่นเล็ก ๆ ขึ้นมา เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นคลื่นเล็ก ๆ จะสูงขึ้นจนเกิดเป็นยอดคลื่นขึ้นมา จากนั้นยอดคลื่นจะเริ่มรวมกันเป็นหยดจนสามารถเอาชนะแรงดึงดูดผิวบริเวณนั้นได้ ทำให้เกิดเป็นหยดที่ลักษณะคล้ายน้ำพุออกมาโดยในระหว่างนี้จะเกิดปรากฏการณ์ควิเตชัน (Cavitation) ขึ้นด้วย โดยเมื่อคลื่นอัลตราโซนิกผ่านไปยังสารละลายจะทำให้เกิดช่วงอัดและขยาย ขณะที่เกิดช่วงขยาย สารละลายจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็ก ๆ เล็ก หลังจากนั้นจะขยายตัวจนมีขนาดใหญ่ที่สุด เมื่อความดันไอของสารละลายลดลงจนถึงความดันปกติ ช่วงอัดที่ตามมาจะทำให้ฟองน้ำยุบตัวลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิดออกเป็นละอองเล็ก ๆ เล็กจำนวนมาก ซึ่งเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะคล้ายกับไอน้ำหรือหมอกควัน

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

ตารางที่ 2.7 ผลของความถี่ต่างๆ ของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก [11]

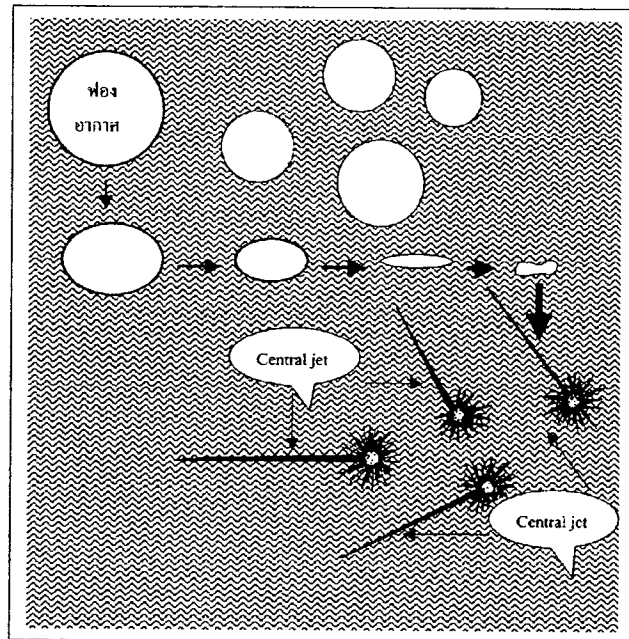
ความถี่ (กิโลเฮิร์ตซ์)	ผล	ความถี่ (กิโลเฮิร์ตซ์)	ผล
3	Cavitation	330	มีผลต่อไวรัสมาก
4,8	Depolymerization	350	Depolymerization
5,7	ผลต่อไวรัสเล็กน้อย	365	Cavitation
8	Dispersion	380	การเกิดตะกอน
15	Cavitation	395	Emulsion
20-100	Depolymerization	400	Depolymerization
25	Cavitation	500	การเปล่งแสง
100-500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

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

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

2. ระยะทำลายฟองขนาดใหญ่ (Catastrophic phase) โดยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก ทำให้เกิดฟองอากาศขนาดเล็กไม่กี่ไมครอนจนถึงหลายร้อยไมครอน จำนวนนับล้านฟอง

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



รูปที่ 2.8 การเกิดแรงดันของของเหลวเนื่องจากการแตกของฟองอากาศขนาดเล็ก [11]

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

2.4.3 การทรีตเมนต์ (Treatment)

2.4.3.1 การเผาหรือการแคลไซน์ (Calcination)

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

2.4.3.2 การรีดิวซ์ (Reduction)

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

2.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [6,10]

ในการสังเคราะห์เมทานอลนั้นสิ่งที่มีความสำคัญมากสิ่งหนึ่งก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

2.4.4.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

ส่วนของโลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นเพื่อนำมาทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวสำคัญในการเกิดการเร่งของปฏิกิริยา โดยความว่องไวในการดูดซับของโลหะว่องไวนั้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะนั้นๆ ซึ่งถ้าหากพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้นเท่าไรก็จะก่อให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นเท่านั้น นอกจากนั้นแล้วสิ่งที่ต้องคำนึงถึงสำหรับโลหะว่องไวคือ ความเลือก

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

2.4.4.2 ตัวรองรับ (Supporter)

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

2.4.4.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

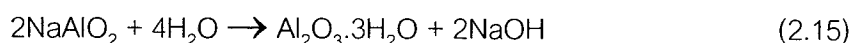
ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่ช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น เช่น ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มมากขึ้น การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งช่วยไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของโลหะว่องไวทำให้อนุภาคของโลหะมีขนา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

2.4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [6,10]

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

(Al_2O_3) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) การแตกตัว (Cracking) และปฏิกิริยาการผลิตพาราไคลน (Disproportionation) เป็นต้น และอีกพวกหนึ่งคือโลหะออกไซด์ที่เป็นเบสหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุลบ (anion) ที่มีความสำคัญได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) การแตกตัว (Cracking) ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น

อะลูมินา (Al_2O_3) ถือเป็นโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดชนิดหนึ่งทีนิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินามีอยู่ในหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและการทรีตเมนต์ ขั้นตอนการเตรียมอะลูมินาพื้นฐานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโซเดียมอะลูมิเนตเพื่อได้ เป็นไตรไฮเดรตแสดงดังสมการ



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

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บริสุทธิ์แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังถูก นำมาใช้ อย่างแพร่หลายด้วย ตัวอย่างเช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดที่สำคัญชนิดหนึ่ง ความเป็นกรดของซิลิกา-อะลูมินาจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของอะลูมินา เพิ่มขึ้นจนถึงค่ามากที่สุดคือประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักอะลูมินา ดังนั้นการประมาณค่า ความเป็นกรดนั้นจึงนิยมใช้ อยู่ในรูปของจำนวนอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมนั่นเอง นอกจากนั้นแล้วความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลตามกันกับค่าการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวอีกด้วย ซิลิกา-อะลูมินาสามารถเตรียมขึ้นใช้ได้จากการละลายซิลิกาและ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายไฮเดรตออกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำให้เป็นกรดโดย ค่อยๆ เติมสารละลายไฮโดรคลอริกลงไปเมื่อทิ้งไว้จะเกิดเจลขึ้นที่ช่วงพีเอชประมาณ 9 ล้าง กรอง และอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 390 เคลวิน ก่อนที่จะให้ความร้อนจนถึง 800 เคลวิน โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินานั้นจะอยู่ในรูปของ ซิลิกา-เทพรอสีดรัล ซึ่งอะตอมของซิลิกอนบางอะตอมจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม แต่อะตอมของอะลูมิเนียมในอะลูมินาจะจับกับแก๊สออกซิเจนเพียง 3 อะตอม ในขณะที่อะตอมของซิลิกอนในซิลิกาจะจับกับแก๊สออกซิเจน 4 อะตอม ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการจับกันแบบโคออร์ดิเนชันของซิลิกากับอะตอมของอะลูมิเนียม

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

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

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

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีปฏิกิริยาหลักคือการเกิดดีไฮเดรชันของเมทานอล ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากรดเกิดไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ ในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่นิยมนำมาใช้ คือตัวอะลูมินาเป็นหลักแต่ต่อมาได้มีการนำซีโอไลต์ชนิดต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งผลที่ได้ก็มีความน่าสนใจและควรแก่การนำไปพัฒนาได้ต่อไป

2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gürmen, S. และคณะ [13] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ด้วยอัลตราโซนิกลเปร์ยโฟโรไลซิส ในช่วงอุณหภูมิ 700 - 900 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาค่าผลของความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตา โดยให้ความถี่ของเครื่องอัลตราซาวด์ที่ 800 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสให้ผลที่เหมือนกัน คือพบเฉพาะโลหะโคบอลต์เท่านั้น และไม่พบสิ่งเจือปนอื่น ๆ และเมื่อศึกษาค่าผลของความเข้มข้นของสารละลาย พบว่ารูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีรูปร่างเป็นผงทรงกลมที่มีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน และเมื่อความเข้มข้นของโคบอลต์ในสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ขนาดของอนุภาคก็จะมีขนาดลดลงด้วย

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

Kim, K.H. และคณะ [15] ศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสรอนเทียมไททานเตที่มีโลหะเพริชไดนิม (Pr) และอะลูมิเนียม (Al) ด้วยอัลตราโซนิกลเปร์ยโฟโรไลซิส โดยให้ความถี่ 1.7 เมกกะเฮิร์ตซ์ พบว่าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำคือที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมและมีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เรียบ (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเรียบเนียนและหนาแน่น และเมื่อศึกษาค่าผลของความเข้มข้นของสารละลายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดของอนุภาคจะมีขนาดลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายลดลง

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

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

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

Sai Prasad, P.S. และคณะ [19] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน 4 ชนิด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลคือ $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ และเติมซีโอไลต์ที่ต่างกันคือ ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ทำการสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมของสารละลายโลหะและซีโอไลต์ ตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD และ NH_3 -TPD ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ferrierite}$ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าและความเป็นกรดที่เหมาะสม รวมถึงความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีค่าสูงด้วย

Mao, D. และคณะ [20] การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ที่ภาวะปกติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่เตรียมจากซีโอไลต์ชนิด HMCM-22 ซึ่งมีซิลิกาต่ออะลูมินาในสัดส่วนต่างๆ กัน ทดสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, N_2 adsorption, pyridine-FT-IR และ NH_3 -TPD ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาในซีโอไลต์ชนิด HMCM-22 ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นกรดอ่อนของซีโอไลต์ที่เตรียมได้ ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าซีโอไลต์ชนิด HMCM-22 ที่มีซิลิกาสูงช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ภาวะปกติเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพที่ดี