



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
คอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด

Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂ Hydrogenation over Cu-loaded Bimodal
Porous Alumina Catalysts

นามผู้วิจัย นายทินวัฒน์ เพิ่มศิริวานิชย์
ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธงไทย วิฑูรย์, ปร.ด.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ควงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
คอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด

Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂ Hydrogenation over Cu-loaded Bimodal
Porous Alumina Catalysts

โดย

นายทินวัฒน์ เพิ่มศิริวานิชย์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2558

ทินวัฒน์ เพิ่มศิริวานิชย์ 2558: การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด ปรินญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชงไทย วิฑูรย์, ปร.ค. 81 หน้า

ไคเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอีได้รับการพัฒนาเป็นพลังงานทางเลือกชนิดใหม่ และยังเป็น
สารมัธยันตร์สำหรับการผลิตสารเคมีหลายชนิด เช่น เมทิลอะซิเตท, และไคเมทิลซัลเฟต ใน
งานวิจัยนี้สนใจที่จะสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์
บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด โดยศึกษาผลของอุณหภูมิคัลไซน์ (600,
700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส) และรูพรุนสองขนาดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพ และทางเคมีด้วยเทคนิคการ
เปลี่ยนแปลงน้ำหนักและความร้อน การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเอ็กซ์เรย์เอกโทรสโคปีแบบกระจายพลังงาน การดูดซับรังสีเอ็กซ์ใน
ย่านใกล้อุณหภูมิห้องในการรีดิวซ์ การสั่นของพันธะด้วยรังสีอินฟราเรด และการคายซับของ
ไพริดีน พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับส่งผลให้พื้นที่ว่างไวที่เป็นกรดมีความ
แข็งแรงมากขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณพื้นที่ว่างไวที่เป็นกรดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง
นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับยังส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ใหญ่
ขึ้น และมีอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ และตัวรองรับลดลง เมื่อทำการทดสอบ
ประสิทธิภาพ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัล
ไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสมีค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่ง
ปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับที่มีรูพรุนสองขนาดเพียงเล็กน้อยโดยให้ค่าการแปรผันของก๊าซ
คาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 19.27 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่
สังเคราะห์ได้ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเป็นอย่าง
มาก ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคัลไซน์
เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสมีค่าการเลือกเกิดของดีเอ็มอี และเมทานอลเท่ากับ 8.44 และ 21.69
เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด ยังเพิ่มความเสถียร
ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Tinnavat Permsirivanich 2015: Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂ Hydrogenation over Cu-loaded Bimodal Porous Alumina Catalysts. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Thongthai Witton, Ph.D.
81 pages.

Dimethyl ether (DME) has emerged as a potential alternative energy and a chemical intermediate for producing various feed stocks such as methyl acetate, dimethyl sulfate and light olefin. In this research, DME was synthesized from CO₂ by using Cu-loaded bimodal porous alumina catalysts. Effects of calcination temperature (600, 700, 800 and 900 °C) and bimodal pore structure on the physicochemical properties of the catalysts were investigated. The catalysts were characterized by means of thermal gravimetric and difference temperature analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), H₂-temperature program reduction (H₂-TPR), X-ray adsorption near edge structure (XANES), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and pyridine-temperature program desorption (Pyridine-TPD). The increase of calcination temperature of alumina support caused the increase in the acid strengths and the decrease in the number of acid sites. In addition, the CuO crystallite size was found to increase with increasing calcination temperature as well as decrease the interaction between CuO and the support. The CO₂ conversion of Cu-loaded unimodal alumina catalysts was found to be slightly higher than that of Cu-loaded bimodal alumina catalyst when the supports were calcined at identical temperature. Cu loaded on unimodal alumina support calcined at 800 °C provided the highest CO₂ conversion of 19.27 percent at the reaction temperature of 280 °C. However, The product selectivity was found to strongly depend on the pore structure of alumina support. Cu loaded on bimodal alumina support calcined at 600 °C exhibited the highest selectivity of DME and methanol of 8.44 and 21.69 percent, respectively. Moreover, the existence of macropore of bimodal alumina support enhanced the stability of the catalyst.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและการให้คำแนะนำสั่งสอนจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ในโอกาสนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร.ธงไทย วิฑูรย์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และช่วยตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์เป็นอย่างดี และขอขอบพระคุณ ดร.ชลิดา เนียมนุ้ย ประธานการสอบ และ ผศ.ดร.ชนาธิป สามารถ ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่เสียสละเวลาเพื่อเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงให้คำแนะนำและแนวคิดที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย

ขอกราบขอพระคุณอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบความรู้ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป และขอขอบคุณ คุณชนาธิป อุทัยคุณสุพัตรา ศรีจิว และคุณปริญา บัญทัน เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและบุคคลรอบข้างทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และความรู้สึที่ดีตลอดมา

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่สนับสนุนทุนการศึกษา ระดับปริญญาโท

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแต่ คุณพ่อ คุณแม่และคณาจารย์ทุกท่าน ที่เมตตาอบรมสั่งสอน ให้คำแนะนำต่างๆ จนถึงปัจจุบัน

ทินวัฒน์ เพิ่มศิริวานิชย์

มิถุนายน 2558

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(7)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	23
อุปกรณ์	23
วิธีการ	29
ผลและวิจารณ์	31
สรุปและข้อเสนอแนะ	66
สรุป	66
ข้อเสนอแนะ	67
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	68
ภาคผนวก	74
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	81

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์ เปรียบเทียบกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว และน้ำมันเบนซิน	5
2	ลักษณะเนื้อสัมผัสของที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อะลูมินา	16
3	ร้อยละการแปรผันและการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	19
4	ร้อยละการแปรผันและการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	20
5	พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการแปรผัน และการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
6	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีอุณหภูมิ	39
7	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา	42
8	ผลของอุณหภูมิกลั่นไอน์ต่อปริมาณไฮโดรเจนที่เป็นกรดบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา	51

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	สูตรโมเลกุลทางเคมีของไดเมทิลอีเทอร์	5
2	เส้นทางของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบน M=O	7
3	เส้นทางของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบน MH-OH	7
4	โครงสร้างของ Brønsted acid sites (B) และ Lewis acid sites (L) ของซีโอไลต์	8
5	พลังงานและกลไกการเกิดปฏิกิริยาไดเมทิลอีเทอร์ผ่าน methoxy intermediate (kJ/mol)	10
6	พลังงานและกลไกการเกิดปฏิกิริยาไดเมทิลอีเทอร์ผ่าน associative mechanism (kJ/mol)	11
7	กระบวนการโซลเจล	13
8	รูปถ่าย SEM ของอะลูมินาที่ปริมาณของพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) แตกต่าง กัน	14
9	X-ray Diffraction ของอะลูมินา	14
10	ประสิทธิภาพของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา DME (1) ไม่เติมสารกำหนด โครงสร้าง, (2) PVP, (3) PEG600, (4) TWEEN80	15
11	ผลของอุณหภูมิต่อสมดุลของปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์	18
12	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-shell-like capsule catalyst)	19
13	การเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนัก (a) และความร้อน (b) ของตัวรองรับตัวเร่ง ปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ได้เติมสารกำหนดโครงสร้าง และเติมสารกำหนด โครงสร้าง	33
14	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ได้เติมสาร กำหนดโครงสร้างกำลังขยายเท่ากับ 20,000 kV (a) และ ที่กำลังขยายเท่ากับ 100,000 kV (b) และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินาที่เติมสารกำหนดโครงสร้างกำลังขยายเท่ากับ 20,000 kV (c) และ ที่ กำลังขยายเท่ากับ 100,000 kV (d)	35

สารบัญภาพ (ต่อ)

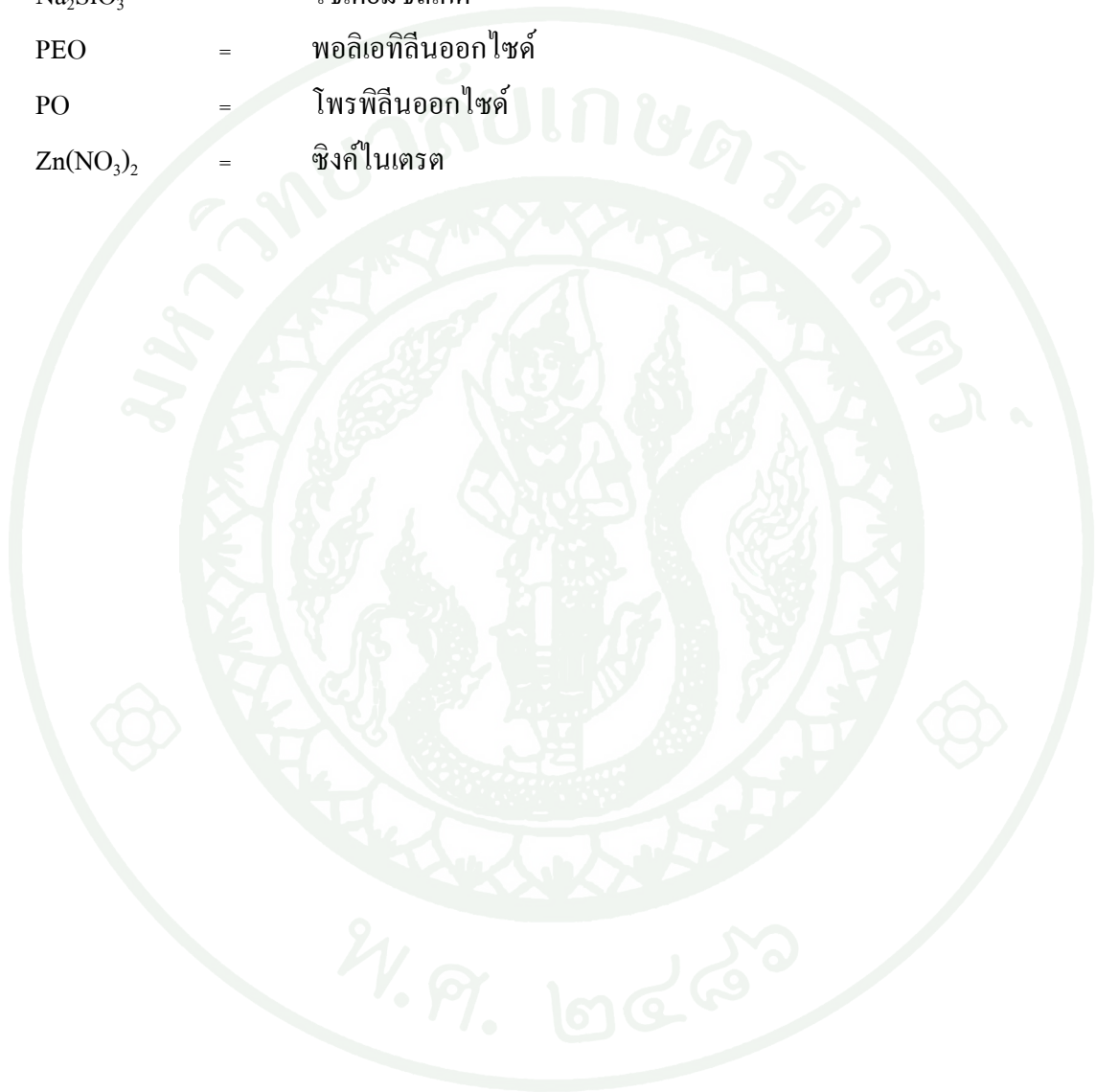
ภาพที่		หน้า
24	Pyridine-Temperature Program Desorption ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัดไลซ์เท่ากับ 600 (a), 700 (b), 800 (c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)	50
25	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว	53
26	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจนจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว	54
27	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว	55
28	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด	57
29	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจนจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด	58
30	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด	59
31	ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาดที่มีอุณหภูมิการคัดไลซ์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (a), 700(b), 800(c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)	61

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
32	<p>ร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียวและ รูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไนซ์ตัวรองรับเท่ากับ 600(a), 700(b), 800(c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)</p>	62
33	<p>สัดส่วนของไดเมทิลอีเทอร์ในสารประกอบออกซิเจนเนตของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด</p>	63
34	<p>การแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไนซ์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (a)และ 900 องศาเซลเซียส (b)</p>	65
35	<p>อัตราการเปลี่ยนแปลงร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไนซ์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (a) และ900 องศาเซลเซียส (b)</p>	65
ภาพผนวกที่		
1	<p>การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไนซ์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส</p>	75

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AlCl_3	=	อะลูมิเนียมคลอไรด์
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	=	คอปเปอร์ไนเตรต
Na_2SiO_3	=	โซเดียมซิลิเกต
PEO	=	พอลิเอทิลีนออกไซด์
PO	=	โพรพิลีนออกไซด์
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	=	ซิงค์ไนเตรต



การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด

Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂ Hydrogenation over Cu-loaded Bimodal Porous Alumina Catalysts

คำนำ

ปัจจุบันสถานะโลกร้อนกำลังทวีความรุนแรงเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ สาเหตุมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศซึ่งทำหน้าที่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดไว้ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกโดยปรากฏการณ์ดังกล่าวส่งผลให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นและก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสภาพอากาศ และภัยธรรมชาติที่รุนแรง (Izrael *et al.*, 2007) ในปัจจุบันจึงมีความพยายามที่จะลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศด้วยเทคโนโลยีกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ capture technology) (ธงไทย, 2554)

นอกจากปัญหาสถานะโลกร้อนแล้ววิกฤตการณ์ขาดแคลนพลังงานก็เป็นอีกปัญหาที่ต้องการแก้ไขอย่างเร่งด่วน ปัจจุบันนักวิจัยหลายท่านได้คิดค้นพลังงานทดแทนไม่ว่าจะเป็นพลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานจากชีวมวล ไบโอดีเซล ก๊าซธรรมชาติ และอื่นๆ (Mohammed *et al.*, 2013 ; Alireza *et al.*, 2013) ซึ่งในประเทศไทยมีการนำก๊าซธรรมชาติ และแอลพีจีมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันเบนซินและดีเซล แต่อย่างไรก็ตามพลังงานทดแทนเหล่านี้ยังไม่เพียงพอต่อความต้องการใช้พลังงาน อีกทั้งราคาก๊าซแอลพีจีนั้นมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้น ดังนั้นนักวิจัยจึงได้พยายามศึกษาและค้นหาพลังงานทดแทนชนิดอื่น ซึ่งพบว่า ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอีมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับก๊าซแอลพีจีคือ เป็นก๊าซที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ มีจุดเดือด ความดันบรรยากาศ ที่ -25 องศาเซลเซียส จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของเหลวได้ง่าย นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังมีค่าซีเทนสูง มีค่าประสิทธิภาพความร้อนสูง และเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ หรือเขม่าดำ (Yeom *et al.*, 2009) จึงทำให้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานทดแทนที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก

ปัจจุบันจึงเริ่มมีการผลิตไบเมทัลลิกเทอร์โมในระดับอุตสาหกรรมมากขึ้นในหลายประเทศ เช่น จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล (Lee *et al.*, 2012) ซึ่งโดยทั่วไปไบเมทัลลิกเทอร์โมนั้นสามารถผลิตได้จาก ก๊าซสังเคราะห์ (คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน) ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน ได้แก่ ปฏิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเมทานอล และปฏิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลเพื่อผลิตไบเมทัลลิกเทอร์โม โดยแต่ละขั้นตอนจะใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่แตกต่างกัน คือ ขั้นตอนแรกใช้โลหะคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิริยาหลัก และขั้นตอนที่สองใช้ตัวเร่งปฏิริยาชนิดกรด เช่น แคนมาอลูมินา ซัลเฟตเซอร์โคเนีย หรือซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 (Chen *et al.*, 2012) ในงานวิจัยนี้สนใจการผลิตไบเมทัลลิกเทอร์โมโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นแทนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพราะนอกจากจะเป็นการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่ และเป็นการผลิตพลังงานแล้ว ไบเมทัลลิกเทอร์โมที่เกิดขึ้นจาก เมทานอลในระบบจะส่งผลทำให้ค่าสมดุลในการเกิดเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น ซึ่งทำให้ปฏิริยานี้คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์มากขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านการผสมตัวเร่งปฏิริยาโลหะคอปเปอร์เป็นหลักและตัวเร่งปฏิริยาชนิดกรดนั้นมีอยู่สองวิธีคือ การผสมทางกายภาพ และการผสมแบบ core-shell (Bonura *et al.*, 2013) พบว่า การผสมทางกายภาพจะให้ความไม่สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิริยาทั้ง 2 ชนิด และการผสมแบบ core-shell นั้นจะได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิริยาขนาดใหญ่จึงมีการถ่ายโอนมวลเข้าสู่ภายในแกนกลางของตัวเร่งปฏิริยาต่ำ ทำให้ลดประสิทธิภาพการเร่งปฏิริยารวม เมื่อไม่นานมานี้มีนักวิจัยได้สังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิริยาที่มีรูพรุนขนาดมาโครพอร์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลเข้าสู่ตัวเร่งปฏิริยา ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิริยาเพิ่มขึ้น (Martins *et al.*, 2011; Wittoon *et al.*, 2011)

ในงานวิจัยนี้มุ่งทำการสังเคราะห์ตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดในระดับเมโซซึ่งมีขนาด 2 – 50 นาโนเมตร และมาโครพอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร โดยคาดหวังว่ารูพรุนระดับเมโซพอร์จะช่วยในการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ และรูพรุนขนาดมาโครพอร์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวล โดยตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), H₂-temperature (H₂-TPR) X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และ Pyridine-Temperature Program Desorption (Pyridine-TPD) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิริยาไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาเติมก๊าซไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตพลังงานทดแทนชนิดไบเมทัลลิกเทอร์โม

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาอุณหภูมิคลื่นต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา
2. เพื่อศึกษาผลของรูพรุนระดับมาโครพอร์
3. เพื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา/ซีโอไลต์ โดยมีขอบเขตในการวิจัยดังนี้

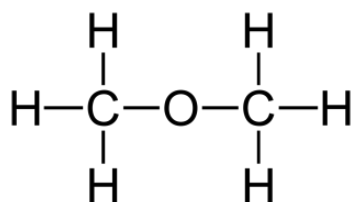
1. ปริมาณโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
2. อุณหภูมิการเผาของตัวรองรับอะลูมินาอยู่ในช่วง 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส
3. ศึกษาผลของรูพรุนสองขนาดต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล

การตรวจเอกสาร

เนื่องจากในปัจจุบันปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศมีปริมาณเพิ่มขึ้นในช่วง 15 ปีที่ผ่านมา (Song, 2006) ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านจึงได้พยายามที่จะนำคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มคือ สารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งหนึ่งในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่น่าสนใจคือ ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์นั้น เป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยมลพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้ อีกทั้งเป็นการเพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือก และสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะบิเอร์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

1. ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether) หรือดีเอ็มอี (DME) มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ดังภาพที่ 1 ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ มีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศที่ $-25^{\circ}C$ จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของเหลวได้ง่าย และสามารถจุดติดไฟได้ (กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง (2554)) ซึ่งคุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เช่น ก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) และน้ำมันเบนซิน (Gasoline) ถูกแสดงในตารางที่ 1 จากคุณสมบัติที่กล่าวมา ดีเอ็มอีจึงถูกประยุกต์ใช้ในหลายด้าน เช่น เป็นสารให้แรงดันทดแทนสารซีเอฟซี (CFC) ในบรรจุภัณฑ์น้ำยาดับกลิ่น สเปรย์ผม และเป็นสารตั้งต้นในการผลิตโอเลฟิน เมทิลอะซิเตต และ ไดเมทิลซัลเฟต ในอนาคตดีเอ็มอีจะถูกใช้เป็นพลังงานทดแทนก๊าซแอลพีจีในภาคครัวเรือน และน้ำมันดีเซลในภาคขนส่งเนื่องจากดีเอ็มอีมีเลขซีเทนที่สูง มีค่าประสิทธิภาพความร้อนที่สูงไม่มีไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และไม่มีซัลเฟอร์ (SO_x) หรือเขม่าจากการเผาไหม้ นอกจากนี้ดีเอ็มอียังถูกใช้ในกังหันก๊าซเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า และเป็นแหล่งไฮโดรเจนภายในฟิวเซลล์อีกด้วย



ภาพที่ 1 สูตรโมเลกุลทางเคมีของไดเมทิลอีเทอร์

ที่มา: The Innovation Center Iceland Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของไดเมทิลอีเทอร์ เปรียบเทียบกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว และน้ำมันเบนซิน

คุณสมบัติ	ไดเมทิลอีเทอร์	ก๊าซปิโตรเลียมเหลว	น้ำมันเบนซิน
สูตรทางเคมี	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀	-
จุดเดือด (K)	248	231	293 - 473
จุดวาบไฟ (K)	500	750-810	730-750
ค่าความร้อนต่ำสุด(MJ/kg)	44	46.09	28.4
เลขออกเทน	-	107	93
เลขซีเทน	55	-	-

ที่มา: Yeom and Bae. (2009)

2. กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นประกอบไปด้วย 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation reaction) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล และปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอล (Methanol dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ สุดท้ายคือ ปฏิกิริยาข้างเคียง Reverse water-gas-shift reaction

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะเกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์เป็นหลัก ซึ่งจะได้เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ 1



เมทานอลที่ได้จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเกิดปฏิกิริยาดีนน้ำออกบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ดังสมการที่ 2



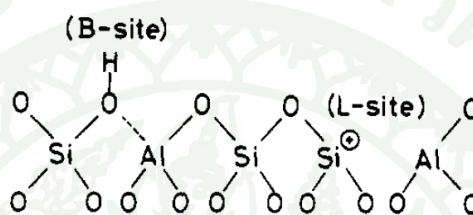
ปฏิกิริยาข้างเคียงคือ Reverse water-gas-shift reaction ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังสมการที่ 3



จากสมการที่ 1 พบว่าการเกิดเมทานอลเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและเป็นการลดลงของปริมาณโมลรวม ดังนั้นการลดอุณหภูมิ และการเพิ่มความดันสามารถช่วยเพิ่มค่าการแปลงผันของคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลให้สูงขึ้นตามหลักการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ (Wen-Jie Shen *et al.* (2000)) แต่อย่างไรก็ตามการใช้อุณหภูมิต่ำเกินไปจะส่งผลให้ค่าการแปรผันของเมทานอลลด เนื่องจากพลังงานที่ให้กับปฏิกิริยานั้นน้อยกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (Esteban L. *et al.* (2011)) ซึ่งกลไกที่เป็นไปได้ในกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นได้ถูกเสนอว่ามี 2 กลไกที่เป็นไปได้โดยแตกต่างกันที่ขั้นตอนการเกิดกรดฟอร์มิก กล่าวคือในกลไกแบบแรกเมทิลออกไซด์จะดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นคาร์บอนेट และจากนั้นค่อยดูดซับไฮโดรเจนต่อเกิดเป็นกรดฟอร์มิกตามลำดับดังภาพที่ 2 แต่ในกลไกแบบที่สองเมทิลออกไซด์ดูดซับไฮโดรเจนก่อนแล้วค่อยดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แล้วเกิดกรดฟอร์มิกขึ้นดังแสดงในภาพที่ 3 โดยในทั้งสองกลไกนี้จะมีกรดฟอร์มิกเป็นสารมัธยันตร์ตัวสำคัญต่อการเกิดเมทานอลและคาร์บอนมอนอกไซด์ (Rachid Sahki *et al.* (2011)) อย่างไรก็ตามเนื่องจากความเสถียรของโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไม่ต่ำกว่า 200 °C

จากนั้นไฮโดรเจนจะเข้ามาทำปฏิกิริยากับกรดฟอร์มิกเกิดเป็นเมทอกไซด์ (Methoxide) และสุดท้ายไฮโดรเจนจะเข้ามาเติมอีกครั้งทำให้เกิดเป็นเมทานอล และหลุดจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

จากนั้นเมทานอลที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาดึงน้ำออกบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง ดังสมการที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งแอกทิฟไซต์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ Brønsted acid sites (B-site) และ Lewis acid sites (L-site) ดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 โครงสร้างของ Brønsted acid sites (B) และ Lewis acid sites (L) ของซีโอไลต์

ที่มา: Kenji Hashimoto *et al.* (1988)

Brønsted acid sites เป็นแอกทิฟไซต์ที่สามารถให้โปรตอน (Proton Donor) แก่สารตั้งต้นได้ดังสมการที่ 3 เมื่อพิจารณาสมการทิศทางไปข้างหน้า B จะทำหน้าที่เป็นเบสเบรินสเตด (Brønsted Base) เนื่องจากรับโปรตอน (H^+) มาจาก AH ซึ่งทำหน้าที่เป็นกรดเบรินสเตด (Brønsted Acid) แต่เมื่อพิจารณาสมการย้อนกลับ AH^- ทำหน้าที่เป็นเบสเบรินสเตด เนื่องจากรับโปรตอน (H^+) มาจาก B^+ ที่เป็นกรดเบรินสเตด



ในขณะที่ Lewis acid sites สามารถรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Lone pair of electrons) จากสารตั้งต้นได้ดังสมการที่ 4 เมื่อพิจารณาสมการไปข้างหน้า A จะทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis Acid) เนื่องจากรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจาก B ซึ่งทำหน้าที่เป็นเบสลิวอิส (Lewis Base) แต่เมื่อพิจารณาสมการย้อนกลับ B จะทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส เนื่องจากรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจาก A ซึ่งทำหน้าที่เป็นเบสลิวอิส



จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลนั้นมี 2 รูปแบบที่แตกต่างกัน ซึ่งรูปแบบที่ 1 นั้นถูกเสนอโดย Kubelkova' *et al.* และรูปแบบที่ 2 ถูกเสนอโดย Bandiera และ Naccache

Kubelkova' และคณะ (1990) เสนอขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลบนผิวของปฏิกิริยาซีโอไลต์ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 5 ในขั้นแรกเมทานอลจะถูกดูดซับลงบน Brønsted acid sites ของซีโอไลต์โดยการถ่ายโอนโปรตรอนจากผิวของซีโอไลต์ไปยังเมทานอลและเกิด Methoxonium ion ($H_3COH_2^+$) ในขั้น PI-ts_{dehyd} ในขั้นนี้ methyl group จะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของซีโอไลต์เรียกว่า methoxy groups ซึ่ง methoxy groups สามารถทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลโมเลกุลอื่นๆ และกลายเป็นไดเมทิลอีเทอร์

Bandiera และ Naccache (1991) เสนอขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยใช้กลไก Langmuir-Hinshelwood ซึ่งอธิบายถึงปฏิกิริยาวិวิพันธ์ดังรูปที่ 6 โดยเมทานอลโมเลกุลแรกจะถูกดูดซับลงบนผิวของ Brønsted acid sites และเมทานอลโมเลกุลที่สองจะถูกดูดซับลงบนผิวของ Lewis acid sites เกิดเป็นสารมัธยันต์ 2 ชนิด $[CH_3 \cdot OH_2]^+$ และ $[CH_3O]^-$ ตามลำดับ จากนั้นสารมัธยันต์ทั้ง 2 ชนิดนี้จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำดังกลไกต่อไปนี้

เมทานอลดูดซับลงบน Brønsted acid sites



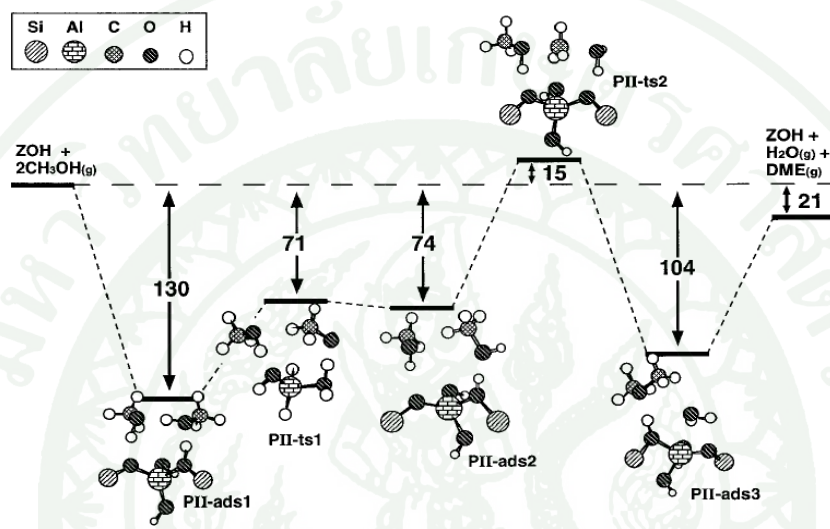
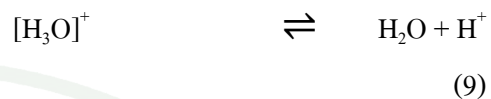
เมทานอลดูดซับลงบน Lewis acid sites



สารมัธยันต์ทั้ง 2 ชนิดเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลกลายเป็นดีเอ็มอี

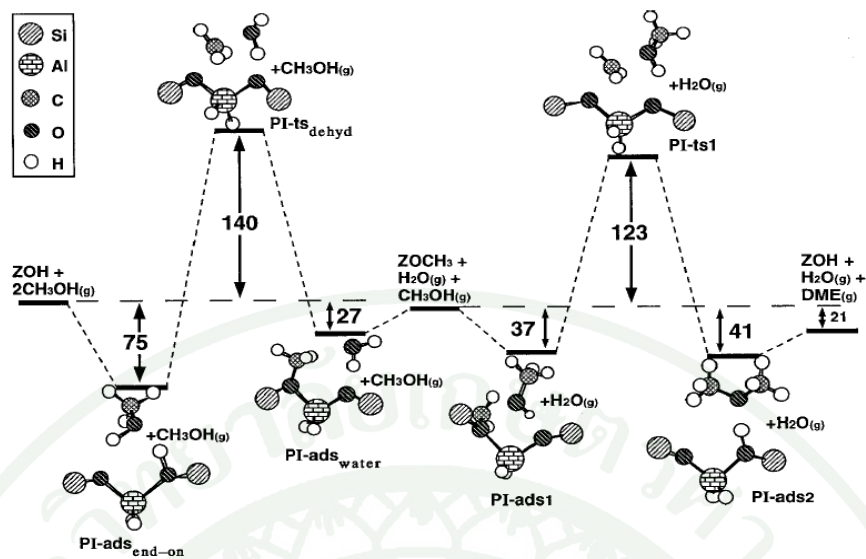


การวนกลับมาใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง



ภาพที่ 5 พลังงานและกลไกการเกิดปฏิกิริยาไดเมทิลอีเทอร์ผ่าน methoxy intermediate (kJ/mol)

ที่มา: Blaszkowski and Santen (1996)



ภาพที่ 6 พลังงานและกลไกการเกิดปฏิกิริยาไดเมทิลอีเทอร์ผ่าน associative mechanism (kJ/mol)

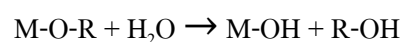
ที่มา: Blaszowski and van Santen (1996)

สุดท้ายปฏิกิริยา Reverse water-gas-shift สามารถเกิดขึ้นได้โดยก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคูลความร้อนซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถผันกลับได้ระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถเกิดขึ้นเองโดยไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 875 องศาเซลเซียสที่ความดัน 0.101 เมกะปาสคาลดังสมการที่ 3 และยังส่งผลทำให้ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้น

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

3.1 กระบวนการโซลเจล(Sol-gel) โซล-เจลเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านของวัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมเซรามิก ซึ่งเป็นกระบวนการที่เป็นประโยชน์อย่างมากในการสร้างวัสดุที่มีรูพรุน โดยมี กระบวนการดังสมการต่อไปนี้

Hydrolysis



(11)

Water Condensation



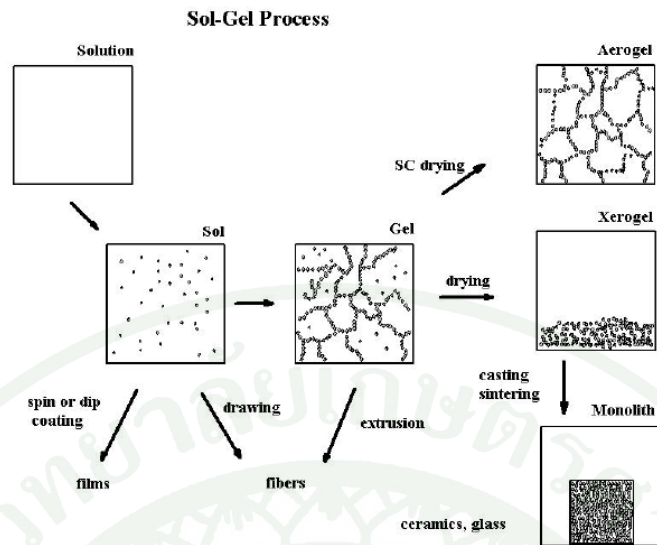
Alcohol Condensation



เมื่อ M แทน โลหะ และ OR แทน หมู่อัลคิล

ขั้นแรกของกระบวนการ โซล-เจล คือ การผสมสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบโลหะหรือกึ่งโลหะที่ประกอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อปฏิกิริยา เช่น เมทัลแอลคอกไซด์ กับน้ำ และจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ ดังสมการที่ 11 และในขณะเดียวกันจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นของน้ำหรือแอลกอฮอล์ดังสมการที่ 12 และ 13 จากนั้นสารประกอบที่เกิดขึ้นจะกลายเป็นโครงร่างตาข่ายอยู่ในสภาวะที่เรียกว่าเจลซึ่งการเปลี่ยนสัดส่วน โมลของน้ำต่อสารประกอบโลหะ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรดเบส หรือการใช้สารแต่งเติม(Additive) ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อ โครงสร้างที่เป็นโครงข่าย และลักษณะรูพรุนผลิตภัณฑ์

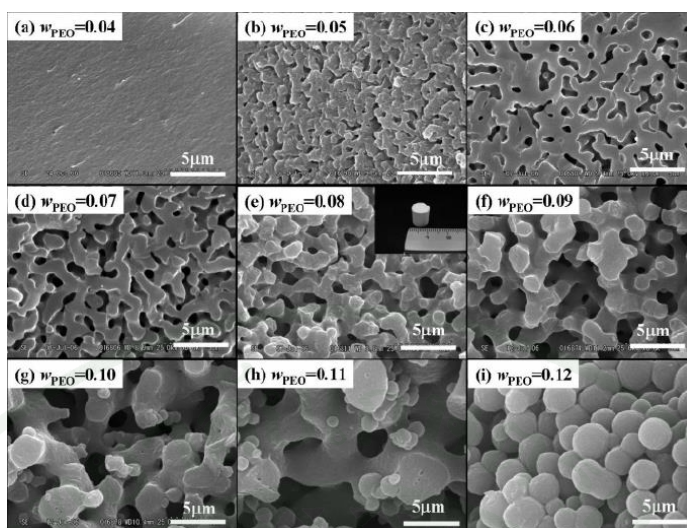
เมื่อถึงกระบวนการอบแห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น ซีโรเจล โมโนลิท และแอร์โรเจล ซึ่งขึ้นอยู่กับกระบวนการอบแห้ง โดยที่ซีโรเจลนั้นสามารถสังเคราะห์ได้โดยการอบแห้งเจลอย่างรวดเร็ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆกระจายอยู่ทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามถ้าทำการอบแห้งอย่างช้าๆ ผลิตภัณฑ์จะเกิดการยุบตัวและรวมตัวกลายเป็น โมโนริท และสุดท้ายแอร์โรเจลนั้นจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแห้งตัวภายใต้เงื่อนไขวิกฤต (Supercritical drying) ซึ่งมีอุณหภูมิและความดันสูงมาก ของเหลวภายในเจลจะถูกกำจัดออกไปโดยที่เจลไม่มีการยุบตัว ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 กระบวนการโซลเจล

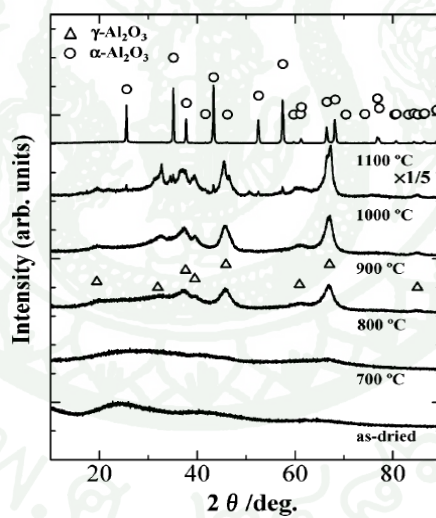
ที่มา: www.sol-gel.com

Yasuaki Tokudome และคณะ (2007) ได้ศึกษาปริมาณของพอลิเอทิลีนออกไซด์ซึ่งเป็นสารแม่แบบ และอุณหภูมิในการเผาที่มีผลต่อตัวรองรับอะลูมิเนียมที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซลเจลโดยใช้ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณพอลิเอทิลีนออกไซด์ โครงสร้างของอะลูมินาเกิดการเปลี่ยนแปลงจากวัสดุไม่มีรูพรุน (ภาพที่ 8 (a)) ไปเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างคล้ายฟองน้ำ (ภาพที่ 8 (b-g)) และสุดท้ายเปลี่ยนไปเป็นการรวมตัวของอนุภาค (ภาพที่ 8 (i)) ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผามีผลทำให้เฟสของอะลูมินานั้นเปลี่ยนไป โดยเฟสของอะลูมินานั้นจะเปลี่ยนจากเฟสออสติธานเป็นเฟสแกมมาที่อุณหภูมิเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนจากเฟสแกมมาเป็นเฟสแอลฟาที่อุณหภูมิเท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสดังภาพที่ 9



ภาพที่ 8 รูปถ่าย SEM ของอะลูมินาที่ปริมาณของพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) แตกต่างกัน

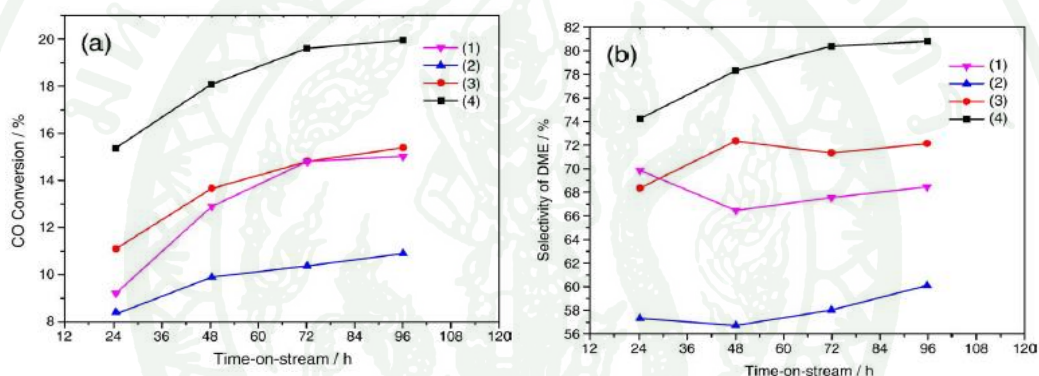
ที่มา: Tokudome *et al.* (2007)



ภาพที่ 9 X-ray Diffraction ของอะลูมินา

ที่มา: Tokudome *et al.* (2007)

ในงานวิจัยของ Jinchuan *et al.* (2010) ได้ศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์อะลูมินา โดยวิธี โชลเจลเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) โดย ใช้ Polyoxyethylene (PEG600), Sorbitan monooleate (Tween80) และ Polyvinyl pyrrolidone (PVP) เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Tween80 หรือ PEG600 จะให้ผลการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นไดเอทิลอีเทอร์และการเลือกเป็น ไดเอทิลอีเทอร์สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์อะลูมินาที่ไม่ได้เติมสารลดแรงตึงผิว ในขณะที่การเติม PVP จะให้ผลการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเป็น ไดเอทิลอีเทอร์ลดลงแสดงให้เห็นว่าการเติม Tween80 และ PEG600 สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์อะลูมินาได้ดังภาพที่ 10



ภาพที่ 10 ประสิทธิภาพของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา DME (1) ไม่เติมสารกำหนดโครงสร้าง, (2) PVP,(3) PEG600, (4) TWEEN80

ที่มา: Jinchuan *et al.* (2010)

แสดงว่าสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) มีปฏิกิริยากับคอปเปอร์ และซิงค์ในระหว่างการเตรียมการของคอปเปอร์ซิงค์อะลูมินา ปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงหรืออ่อนแอของสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นปัจจัยสำคัญในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่ง PVP อาจมีปฏิสัมพันธ์กันมากเกินไปกับโลหะที่ใช้งาน จึงทำให้ค่าการแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดเป็น ไดเอทิลอีเทอร์มีค่าน้อยที่สุดโดยคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งที่สังเคราะห์จะแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ลักษณะเนื้อสัมผัสของที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์อะลูมินา

Additive	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
None	115	0.19	6.6
PVP	115	0.21	7.3
PEG600	159	0.24	6.0
Tween80	144	0.25	6.9

ที่มา: Jinchuan *et al.* (2010)

3.2 การจุ่มซุบ (Impregnation) การจุ่มซุบเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำโดยเติมสารละลายของเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ และจากนั้นตัวทำละลายจะถูกระเหยออกจากรูพรุนต่อมาภายหลัง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการจุ่มซุบ (Impregnation) นี้สามารถจะเตรียมได้ทั้งจากสเปรย์สารละลายสารประกอบโลหะลงไปบนตัวรองรับ หรือจากการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือโลหะที่เหมาะสม เพราะเนื่องจากว่าถ้ามีปริมาณโลหะในสารละลายมากเกินไปจะทำให้โลหะเหล่านั้นไม่กระจายตัวในรูพรุนแต่จะสะสมอยู่บนผิวนอกของตัวรองรับแทน ดังนั้นจึงต้องหลีกเลี่ยงสารละลายที่มีปริมาณโลหะมากเกินไป และหลังจากนั้นจะตามด้วยการอบแห้งและการละลายเกลือที่อุณหภูมิสูง ซึ่งทำได้ทั้งจากการใช้ความร้อนเพื่อให้เกลือละลายตัวหรือทำจากการรีดักชันในขั้นตอนต่อมา และหากเมื่อนำไปใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมจะต้องยืนยันว่าส่วนประกอบในสารละลายการจุ่มซุบของเกลือโลหะนั้นจะต้องไม่เลือกในการถูกดูดซับ เพราะมันจะส่งผลให้ความเข้มข้นของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมนั้นไม่เป็นไปตามที่ต้องการ ซึ่งเทคนิคนี้ได้ถูกใช้กันอย่างกว้างขวางในกรณีที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนน้อยเพื่อนำมาใช้ศึกษาคุณสมบัติ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นพวกโลหะมีตระกูล ซึ่งวิธีการจุ่มซุบนี้จะมีข้อดีคือ ทำได้ง่าย ประหยัดราคาไม่แพง มีความแม่นยำและรวดเร็วที่จะจุ่มซุบบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาพวก ถ่านกัมมันต์, อะลูมินา เป็นต้น

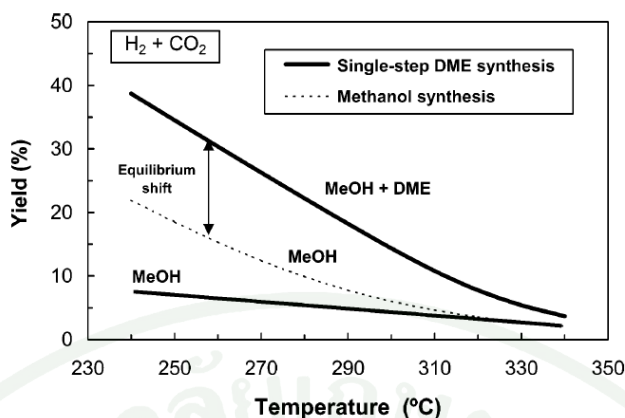
Tanaka *et al.* (2003) ศึกษาอัตราส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์ และปริมาณคอปเปอร์และซิงค์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีผลต่อค่าการแปรผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าที่อัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์เท่ากับ 1:1 และปริมาณการจุ่มซุบเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าการแปรผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดดังภาพที่ 11 และ 12 เนื่องจากปริมาณการจุ่มซุบในอัตราส่วนนี้

จะทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ที่ผิวของตัวรองรับได้ดี และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเพียงเล็กน้อย โดยพื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาเท่ากับ $164\text{m}^2/\text{g}$ และเมื่อทำการจุ่มซุ่มแล้วลดลงเหลือ $134\text{m}^2/\text{g}$

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Naik *et al.* (2011) ได้ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันที่แตกต่างกันคือ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ โดยทำการทดลองภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และเตาปฏิกรณ์แบบสารละลายที่ความดัน 5 MPa และอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำ และผลิตภัณฑ์หลักเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยา Reverse water gas shift ภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และภายในเตาปฏิกรณ์แบบสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะเสถียรอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ สามารถให้ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง

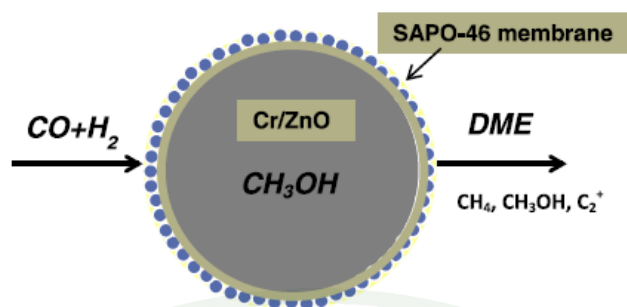
Aguayo *et al.* (2007) ศึกษาอุณหภูมิศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทำการทดลองที่ความดัน 40 บาร์ และอุณหภูมิตั้งแต่ 240 ถึง 340 พบว่า สมดุลของปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากเมทานอลที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปทำปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยากรดกลายเป็นไดเมทิลอีเทอร์ แต่อย่างไรก็ตามปริมาณเมทานอลที่ได้จะมีค่าลดลงและเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นสมดุลของปฏิกิริยากลับมีค่าลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์นั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ผลของอุณหภูมิต่อสมดุลของปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ที่มา: Aguayo *et al.* (2007)

Pinkaew *et al.* (2013) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cr/ZnO ในการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) และ SAPO-46 ซีโอไลต์ในการดึงน้ำออกของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยศึกษาผลกระทบจากวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองคือ การผสมกันทางกายภาพ (Conventional physical mixture catalyst) และการผสมลักษณะเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-shell-like capsule catalyst) ซึ่งมีแกนกลางเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cr/ZnO และ SAPO-46 เป็นเปลือกหุ้ม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมลักษณะเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้มมีร้อยละการแปรผันและการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดคือ 6.9 เปอร์เซ็นต์ และ 37 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังตารางที่ 3 เนื่องจากเมทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (intermediate product) เกิดขึ้นภายในแกนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์บริเวณเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาในทันที



ภาพที่ 12 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-shell-like capsule catalyst)

ที่มา: Pinkaew *et al.* (2013)

ตารางที่ 3 ร้อยละการแปรผันและการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	% Total conversion	% Selectivity			
		CH ₄	MeOH	DME	Other
Cr/ZnO	4.5	3.7	90.7	0.5	5.1
Cr/ZnO-SAPO46-PhyC	5.2	4.7	52.1.2	37.0	6.1
Cr/ZnO-SAPO46-M	4.7	5.7	71.7	16.5	6.1

Phy-C ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแคปซูล

M ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมกันทางกายภาพ

ที่มา: Pinkaew *et al.* (2013)

Yang *et al.* (2012) ได้ศึกษาผลจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล และ H-ZSM-5 ใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ เข้าด้วยกันโดยใช้วิธีที่ต่างกันอย่างสองวิธี คือ ซีโลไลต์แคปซูล (zeolite capsule catalyst, SZ) และ การผสมกันทางกายภาพ (physical mixture, M) พบว่า การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซีโลไลต์แคปซูลจะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด โดยมีเมทานอลและสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เป็นผลิตภัณฑ์รอง ในขณะที่ร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำ

ดังตารางที่ 4 เนื่องจากบางส่วนของอนุภาคซีโอไลต์ได้ไปปิดบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis)

ตารางที่ 4 ร้อยละการแปรผันและการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	% Conversion		% Selectivity			
	CO	CO ₂	CH ₄	MeOH	DME	Other
Pd/silica	9.88	3.87	0.62	98.53	0.43	0.42
Pd/silica-M	12.1.84	4.15	1.47	16.51	48.4	33.62
Pd/silica-SZ	9.48	3.45	16.80	4.76	68.7	9.74

ที่มา: Yang *et al.* (2012)

Yang *et al.* (2011) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cr/ZnO ในการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) และ H-ZSM-5 ซีโอไลต์ในการดึงน้ำออกของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยศึกษาผลกระทบจากวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองคือ การผสมกันทางกายภาพ (Conventional physical mixture catalyst) และการผสมเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-shell-like capsule catalyst) และผลกระทบจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการผสมเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้มมีค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุดในทุกๆอุณหภูมิ ในขณะที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการผสมกันทางกายภาพมีค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการผสมเป็นแกนกลางและเปลือกหุ้มเมทานอลจะเกิดขึ้นภายในแกนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาและแพร่ออกมาบริเวณเปลือกซึ่งมี H-ZSM-5 อยู่จึงเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในทันที

Kunpeng Sun และคณะ (2004) ได้ศึกษาผลจากการเพิ่มพลาตินัม (Pd) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 ในอัตราส่วน 0.25 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และผลกระทบจากวิธีการเตรียมนั้นที่แตกต่างกัน 3 วิธีคือ การผสมกันทางกายภาพ การจุ่มชุบ และการตกตะกอนลำดับส่วน พบว่า การเติมพลาตินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 นั้นช่วยเพิ่มการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้สูงขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนลำดับส่วนที่ปริมาณการเพิ่มพลาตินัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมี

ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งโดยวิธีนี้จะให้การกระจายตัวของพลาเดียมดีที่สุด

Wengui *et al.* (2013) ได้ศึกษาผลจากการเติมแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมในอัตราส่วนโดยมวลเท่ากับ 1 2 4 6 และ 8 เปอร์เซ็นต์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมแลนทานัมให้ค่าร้อยละการแปรผัน และการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมแลนทานัม อย่างไรก็ตามการเติมแลนทานัมที่มากเกินไปส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของคอปเปอร์นั้นลดลงอีกด้วยดังตารางที่ 5 โดยปริมาณของแลนทานัมที่เหมาะสมคือ 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวล

ตารางที่ 5 พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการแปรผัน และการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Surface area		CO ₂ conversion (mol %)	% Selectivity		
	BET (m ² /g)	Cu (m ² /g)		DME	MeOH	CO
CZA/HZ	59.6	1.92	11.7	16.0	6.8	77.2
1La- CZA/HZ	63.2	2.1.56	25.1	17.3	6.4	76.3
2La- CZA/HZ	77.4	3.26	43.8	71.2	4.3	24.6
4La- CZA/HZ	83.5	3.96	34.6	30.6	9.2	60.1
6La- CZA/HZ	119.9	1.83	40.5	37.2	5.5	57.4
8La- CZA/HZ	107.7	1.18	29.5	27.9	13.8	86.0

ที่มา: Wengui *et al.* (2012)

Wang *et al.* (2009) ได้สังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน คือ $\text{CuO-TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ โดยศึกษาอัตราส่วน โดยโมลของไทเทเนียมต่อเซอร์โคเนียมที่เติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน เท่ากับ 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 และ 100/0 โดยผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมต่อเซอร์โคเนียมเท่ากับ 50/50 นั้นมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแต่เซอร์โคเนียมหรือไทเทเนียมเท่ากับ 126.2 ตารางเมตรต่อกรัม และยังมีค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด 15.6 เปอร์เซ็นต์อีกด้วย

Wang *et al.* (2006) ได้ศึกษาอัตราส่วนของคอปเปอร์และซิงค์ที่แตกต่างกันคือ 0.25, 0.5, 1, 2 และ 4 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นถูกนำไปผสมกับซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 ในอัตราส่วนสองต่อหนึ่ง พบว่า อัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์เท่ากับหนึ่งนั้นเหมาะสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากคอปเปอร์และซิงค์มีปฏิสัมพันธ์อย่างแข็งแรง

Zeng *et al.* (2013) ได้สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Zelite ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธี bimetallic physical sputtering โดยใช้ H-ZSM-5 ซึ่งมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมิน่าเท่ากับ 90 เป็นตัวรองรับสปีตเตอร์ริงของคอปเปอร์และซิงค์ โดยเปรียบเทียบกับการจุ่มคอปเปอร์และซิงค์ลงบนตัวรองรับ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีสปีตเตอร์ริงนั้นมีการแปรผันของสารตั้งต้น และการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีจุ่ม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีสปีตเตอร์ริงนั้นมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ และซิงค์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการจุ่ม

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. สารเคมี

1.1. สารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1.1. อะลูมิเนียมคลอไรด์ (Aluminum Chloride Hexahydrate: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% purity, บริษัท Aldrich)

1.1.2.1. โซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate: Na_2SiO_3 : 32 wt% SiO_2 , บริษัท Chemical) PQ

1.1.3. คอปเปอร์ไนเตรต (Cupic Nitrate: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)

1.1.4. ซิงค์ไนเตรต (Zinc Nitrate: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)

1.1.5. พอลิเอทิลีนออกไซด์ (Poly(ethylene oxide): PEO $M_v = 10^6$ g/mol: 99% purity, บริษัท Aldrich)

1.1.6. โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide: PO 99% purity, บริษัท Aldrich)

1.1.7. เตตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetrapropylammonium hydroxide 1.0 M ในน้ำ, บริษัท Aldrich)

1.1.8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH, 99% purity, บริษัท Merck)

1.1.9. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid: HCl, 36.5 -38.0% purity, บริษัท J.T. Baker)

1.1.10. กรดอะซิติก (CH_3COOH (Acetic acid): 100% purity, บริษัท BDH)

1.1.11. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

1.2.1. สารเคมีสำหรับการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

1.2.1.1. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide: CO_2 , 99.99% purity, บริษัท TIG)

1.2.1.2.1. ก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen: H_2 , 99.999% purity, บริษัท TIG)

1.2.1.3. ก๊าซอาร์กอน (Argon: Ar, 99.999% purity, บริษัท Praxair)

1.3. สารเคมีสำหรับการตรวจวิเคราะห์ผลการทดลอง

1.3.1. ก๊าซมาตรฐานประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) 25%, ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) 25%, ก๊าซมีเทน (CH_4) 25% และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) 25%

1.3.2.1. ก๊าซไดเมทิลอีเทอร์

1.3.3. สารละลายเมทานอล

1.4. สารเคมีสำหรับการเตรียม Standard Liquid

1.4.1. เมทานอล (CH_3OH , 100 % purity, J.T.Baker)

1.5. สารเคมีเพื่อใช้บรรจุใน packed bed

1.5.1. ทราย (Sand)

1.5.2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.5.3 ใยแก้ว (Quartz wool, Alltech)

2. อุปกรณ์

2.1. อุปกรณ์สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (รุ่น ML204 ยี่ห้อ METTLER TOLEDO)

2.1.2. เครื่องกวนสารระบบแม่เหล็กให้ความร้อน (รุ่น SLR ผลิตโดยบริษัท SCHOTT)

2.1.3. เตาเผา (รุ่น CWF 13/13/301 ผลิตโดยบริษัท Carbolite)

2.1.4. ตู้ดูดควัน (รุ่น 951 ยี่ห้อ SORWARA)

2.1.5. เตาอบ (รุ่น UFB400 ผลิตโดยบริษัท Memmert)

2.1.6. ปฏิกรณ์ทนความดัน (Autoclave)

2.1.7. บีกเกอร์ (Beaker)

2.1.8. ปิเปตต์ (Pipette)

2.1.9. โกร่งบดสาร (Mortar and pestle, porcelain)

2.1.10. ชามระเหย (Evaporating basins, porcelain)

2.1.11. อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermocouple)

2.2. อุปกรณ์สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

2.2.1. อุปกรณ์ปรับความดัน (Pressure regulator)

2.2.2.1. ท่อปฏิกรณ์ขนาด 3/8 นิ้ว (Tube reactor)

2.2.3. เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (รุ่น Delta Smart II ยี่ห้อ Brooks)

2.2.4. เครื่องวัดอุณหภูมิ (Type-K thermocouple)

2.2.5. สายไฟฮีตเตอร์ (Flexible heating tape)

2.2.6. เครื่องควบคุมกระแสไฟฟ้า (Variable voltage transformer ขนาด 0-260 V
ผลิตโดยบริษัท Slideup)

2.2.7. เต้าเผา (รุ่น MTF 12/38/250 ผลิตโดยบริษัท Carbolite)

2.2.8. เครื่องควบคุมอัตราการไหลแบบใช้ฟอง (Bubble flow meter)

2.2.9. เข็มฉีดยาก๊าซ (Gas-tight syringe ผลิตโดยบริษัท VICI Precision Sampling, Inc.)

2.3. เครื่องทดสอบการเกิดปฏิกิริยาและการควบคุม

ชุดอุปกรณ์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประกอบไปด้วย ระบบป้อนและควบคุมปริมาณสาร ระบบปฏิกรณ์แบบ fixed-bed และระบบเก็บตัวอย่างระบบป้อนควบคุมปริมาณสาร โดยใช้ Mass flow controller สำหรับควบคุมอัตราการไหลของก๊าซต่างๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา กำหนดให้มีอัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซขาเข้ารวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ค่ามาตรฐานของก๊าซ โดยใช้อัตราส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไฮโดรเจนเท่ากับ 1:3 สารทั้ง 2 ชนิดจะมาผสมกันที่เครื่องผสมแบบคงที่ (static mixer) ก่อนที่จะไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed-bed ประกอบด้วย เตาเผา ท่อปฏิกรณ์ซึ่งทำมาจากสแตนเลส-316 ขนาด 3/8 นิ้ว ความยาวท่อ 44 เซนติเมตร และอุปกรณ์ที่ใช้วัดอุณหภูมิภายในท่อปฏิกรณ์ คือ Thermocouple type-K การเก็บตัวอย่างก๊าซซึ่งเป็นท่อต่อตรงมาจาก fixed-bed ดำเนินการโดยใช้เข็มฉีดก๊าซจากนั้นนำไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ ในระหว่างที่ก๊าซออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีการควบคุมอุณหภูมิตลอดเวลาเพื่อป้องกันก๊าซเกิดการควบแน่นกลายเป็นของเหลว โดยปลายท่อก๊าซขาออกถูกปล่อยออกไปยังตู้ดูดควัน ในการเปิดวาล์วก๊าซทุกครั้งต้องตรวจสอบการรั่วไหลของก๊าซ โดยการใช้น้ำยาตรวจสอบการรั่วไหลของก๊าซ

2.4. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณก๊าซและการควบคุม

การออกแบบการทดลองสำหรับเครื่องวิเคราะห์ปริมาณก๊าซ การวิเคราะห์ผลการทดลองจากการเก็บก๊าซที่ออกจากท่อปฏิกรณ์ (sampling port) ซึ่งไคเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล ถูกวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่มีดีเทคเตอร์ ชนิด Flame ionization detector (FID) และคอลัมน์ชนิด PEG โดยใช้ไฮโดรเจนและอากาศเป็นก๊าซเชื้อเพลิงใน FID และก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา (carrier gas) ส่วนก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซมีเทน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่มีดีเทคเตอร์ ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) และคอลัมน์ ชนิดคอลเทค 8700

FID Condition สำหรับการวิเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล

- ความดันของก๊าซฮีเลียม-1 0 kPa
- ความดันของก๊าซฮีเลียม-2 50 kPa
- ความดันของก๊าซไฮโดรเจน 60 kPa
- ความดันอากาศ 50 kPa
- อุณหภูมิฉีดก๊าซ (injection) 180 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น 80 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์สุดท้าย 80 องศาเซลเซียส

TCD Condition สำหรับการวิเคราะห์ CO, CH₄, CO₂

- อุณหภูมิฉีดก๊าซ (injection) 100 องศาเซลเซียส
- อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม-1 25 มิลลิลิตรต่อนาที
- อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม-2 25 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิอุณหภูมิคอลัมน์ 40 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิตีเทคเตอร์ 150 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิขดลวดเล็ก 170 องศาเซลเซียส

วิธีการ

งานวิจัยนี้ดำเนินการโดยเริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ลงบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดี่ยว และรูพรุนสองขนาดที่มีอุณหภูมิการคัลไซน์ที่แตกต่างกัน จากนั้นทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ โดยรายละเอียดในแต่ละขั้นตอนมีดังต่อไปนี้

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

เตรียมสารละลายผสมระหว่างเอทานอล และน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วน 1.375:1 จากนั้นเติมพอลิเอทิลีนออกไซด์ และอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต ลงในสารละลายดังกล่าว ในอัตราส่วน 54:1 และทำการกวนจนกระทั่งสารละลายใส สุดท้ายเติมโพรพิลีนออกไซด์ลงในสารละลาย และทำการกวนเป็นเวลา 1 นาที เก็บตัวอย่างไว้ในระบบปิดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นระเหยแห้งที่อุณหภูมิ 40 องศา และคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกำจัดสารแม่แบบ และสารระเหยอื่นๆ

1.2 ขั้นตอนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ลงบนตัวรองรับ

งานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์เติมลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ด้วยวิธีการเตรียมแบบจุ่มชุบ ทำได้โดยคำนวณหาปริมาณของคอปเปอร์ในเตรต เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินา แล้วนำไปละลายในน้ำดีไอ จากนั้นเติมตัวรองรับในสารละลายคอปเปอร์ในเตรต และกวนภายใต้อุณหภูมิ 60 องศาจนสารละลายแห้ง แล้วนำสารที่ได้ไปทำให้แห้งเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นแคลไซน์ในบรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของคอปเปอร์ในเตรต เปลี่ยนไปเป็นออกไซด์ของโลหะคอปเปอร์

2. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำไปวิเคราะห์รูปร่าง ลักษณะทางโครงสร้างรวมทั้งขนาด โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) และ Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) วิเคราะห์ลักษณะทางด้านผลึกโดยใช้เครื่อง X-ray Diffraction (XRD) วิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์และหาสภาวะที่เหมาะสมด้วยเทคนิค H_2 -Temperature Program Reduction (TPR) วิเคราะห์ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งโดยใช้เครื่อง Pyridine-TPD และวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมคอปเปอร์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ทั้งหมดมาประมวลผลรวมกับข้อมูลจากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

3. การทดสอบปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาปริมาณ 0.5 กรัมผสมกับซิลิกาปริมาณ 0.5 กรัม นำมาบรรจุลงในท่อปฏิกรณ์แตนเลส-316 ขนาด 3 นิ้ว (3/8 นิ้ว) จากนั้นรีดิวซ์ (reduced) ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนคอปเปอร์ออกไซด์ให้เป็นโลหะคอปเปอร์ ซึ่งเหมาะสมต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยผ่านก๊าซอาร์กอนที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรที่ค่ามาตรฐานของก๊าซต่อนาทีที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสโดยใช้ mass flow controller ควบคุม จากนั้นผ่านก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรที่ค่ามาตรฐานก๊าซต่อนาทีที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิไปที่ 220 องศาเซลเซียสพร้อมกับเพิ่มความดันของรับไปที่ 30 บรรยากาศด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยมีอัตราการไหลรวมโดยปริมาตรเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ศึกษาในการทำปฏิกิริยา คือ 240, 260, 280, 300 และ 320 องศาเซลเซียส จากนั้นศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 30 บรรยากาศด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยมีอัตราการไหลรวมโดยปริมาตรเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ผลและวิจารณ์

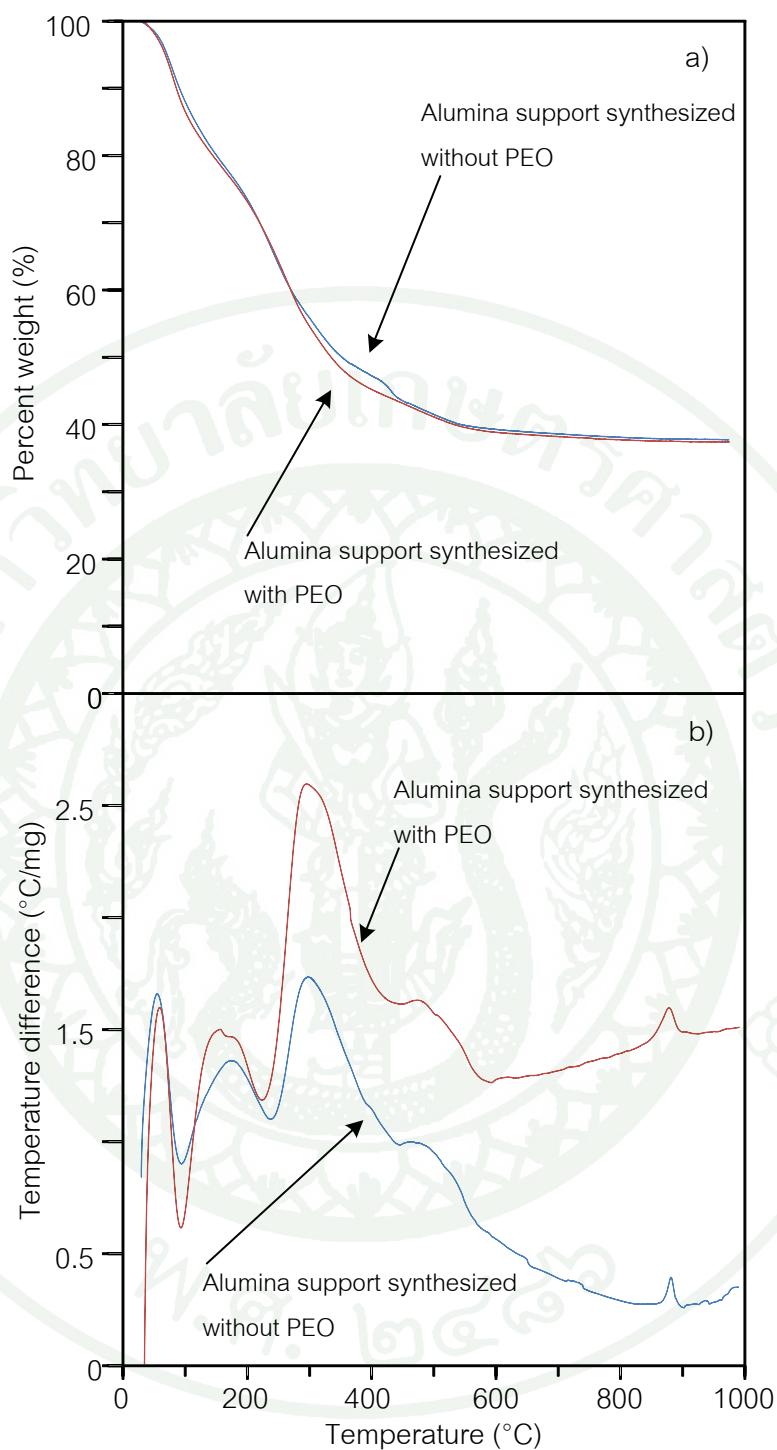
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ คือ วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis) วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์เปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectroscopy) วิเคราะห์เฟสและขนาดผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) วิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ และอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับด้วยเทคนิค H_2 -Temperature program reduction (H_2 -TPR) วิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมคอปเปอร์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption near edge structure (XANES) และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และวิเคราะห์ความแรงของไซต์ที่เป็นกรด และปริมาณไซต์ที่เป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินาด้วยเทคนิค Pyridine-Temperature program desorption (Pyridine-TPD) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบความว่องไว และความเสถียรต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์ จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ผลของสารกำหนดโครงสร้างต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและความร้อนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

ภาพที่ 13 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและความร้อนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทั้งหมด 3 ช่วง โดยช่วงแรกมีอุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 100 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองอุณหภูมิตั้งแต่ 100 ถึง 220 องศาเซลเซียสคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเท่ากับ 32 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความร้อนพบการดูดความร้อน 2 ช่วงที่อุณหภูมิเท่ากับ 93 และ 217 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำหนักจากการระเหยของน้ำและเอทานอลบริเวณผิวนอก และภายในโครงสร้าง ตามลำดับ และช่วงที่สามมีอุณหภูมิตั้งแต่ 220 ถึง 500 องศาเซลเซียสคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเท่ากับ 26 เปอร์เซ็นต์ และพบการคายความร้อนที่อุณหภูมิเท่ากับ

300 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการไฟโรไลซิสของสารละลายที่ตกค้าง เช่น แอลกอฮอล์ หรือ ฮาโลเจน ที่สร้างโดยปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนโปรโตเนตของโพรพิลีนออกไซด์ (Tokudome *et al.*, 2007)

ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและความร้อนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทั้งหมด 3 ช่วงโดยช่วงแรกมีอุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 100 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองอุณหภูมิตั้งแต่ 100 ถึง 220 องศาเซลเซียสคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเท่ากับ 29 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความร้อนพบการดูดความร้อน 2 ช่วงที่อุณหภูมิเท่ากับ 93 และ 217 องศาเซลเซียสซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำหนักจากการระเหยของน้ำและเอทานอลบริเวณผิวนอก และภายในโครงสร้าง ตามลำดับ และช่วงที่สามมีอุณหภูมิตั้งแต่ 220 ถึง 585 องศาเซลเซียสคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเท่ากับ 32 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน พบพิคการคายความร้อนขนาดใหญ่ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการสลายตัวของพอลิเอทิลีนออกไซด์เพิ่มจากการคายความร้อนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่มีสารกำหนดโครงสร้าง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เดิม และไม่เติมสารกำหนดโครงสร้าง พบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เหมือนกันคือ พบการคายความร้อน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิเท่ากับ 860 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะเกิดมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินา และเนื่องจากเกิดการสลายตัวของพอลิเอทิลีนออกไซด์ เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิมากกว่า 585 องศาเซลเซียส และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินาที่อุณหภูมิมากกว่า 860 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือกศึกษาผลของอุณหภูมิกัลไลซัน 4 ค่าได้แก่ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 13 การเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนัก (a) และความร้อน (b) ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินาที่ไม่ได้เติมสารกำหนดโครงสร้าง และเติมสารกำหนดโครงสร้าง

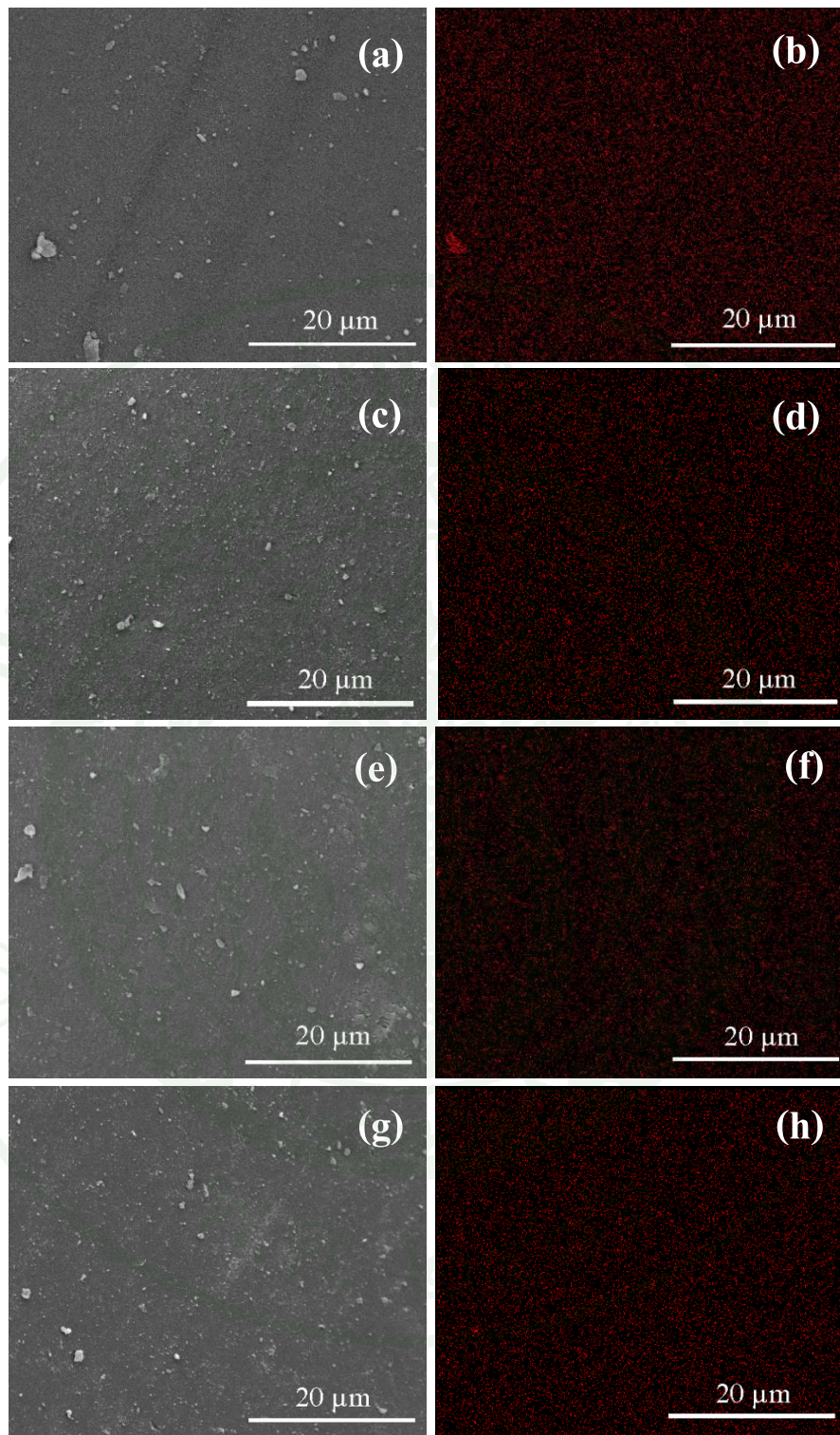
ผลของสารกำหนดโครงสร้างต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

ภาพที่ 14 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่สังเคราะห์โดยใช้และไม่ใช้สารกำหนดโครงสร้าง พบว่า พื้นผิวของตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่ได้เติมพอลิเอทิลีนออกไซด์นั้น มีลักษณะเป็นพื้นผิวเรียบ และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 100,000 เท่า จะเห็นการรวมตัวของอนุภาคอะลูมินาที่มีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เติมพอลิเอทิลีนออกไซด์ มีโครงสร้างลักษณะคล้ายปะการัง และมีพรมขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตรกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งเกิดจากการใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้างในขณะสังเคราะห์ และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 100,000 เท่าจะพบการเกาะรวมตัวของอนุภาคทรงกลมของอะลูมินาที่มีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร เช่นเดียวกับตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่ได้เติมพอลิเอทิลีนออกไซด์

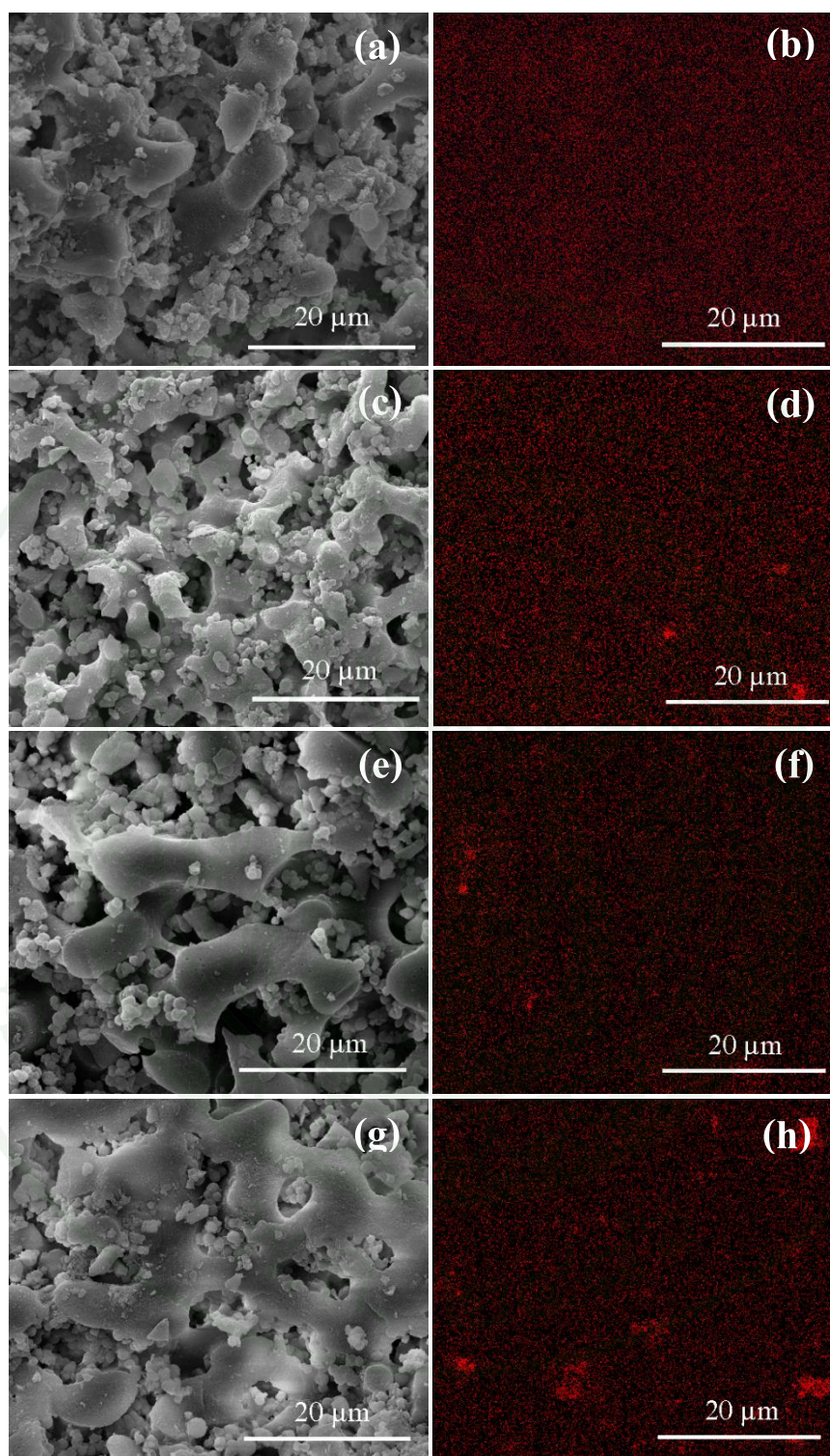
อะลูมินาที่มีโครงสร้างแตกต่างกันนี้จะถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับโลหะคอปเปอร์เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเติมก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด (ภาพที่ 16) ยังคงมีลักษณะเป็นโครงสร้างของรูพรุนขนาดมาโครพอร์ หลังจากการจุ่มสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการคัลไซน์ทำให้โครงสร้างของตัวรองรับอะลูมินามีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการยุบตัวของตัวรองรับอะลูมินา เมื่อทำการวิเคราะห์การกระจายตัวและปริมาณธาตุคอปเปอร์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์เปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงานที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ทำการคัลไซน์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/B-600) มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ที่สม่ำเสมอ และไม่พบการรวมตัวกันของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์บนผิวของตัวรองรับอะลูมินา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ทำการคัลไซน์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 700 (Cu/B-700) และ 800 องศาเซลเซียส (Cu/B-800) มีการรวมตัวของคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาเพียงเล็กน้อย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ทำการคัลไซน์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส (Cu/B-800) มีความหนาแน่นของปริมาณคอปเปอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ทำการคัลไซน์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส (Cu/B-700) และตัวรองรับอะลูมินาที่อุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส (Cu/B-900) พบการรวมตัวกันของโลหะคอปเปอร์ขนาดใหญ่กระจายโดยทั่วไปบริเวณผิวของตัวรองรับอะลูมินา

ตารางที่ 6 แสดงเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของโลหะคอปเปอร์บนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์เปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน พบว่า ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และที่มีรูพรุนขนาดเดียว ปริมาณของคอปเปอร์โดยน้ำหนักจะลดลงตามอุณหภูมิคัลไซน์ที่เพิ่มขึ้นของตัวรองรับอะลูมินา เนื่องจากเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์



ภาพที่ 15 สัณฐานวิทยา และ เอ็กซ์เรย์เปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงานของโลหะคอปเปอร์เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 (a, b), 700 (c, d), 800 (e, f) และ 900 องศาเซลเซียส (g, h)



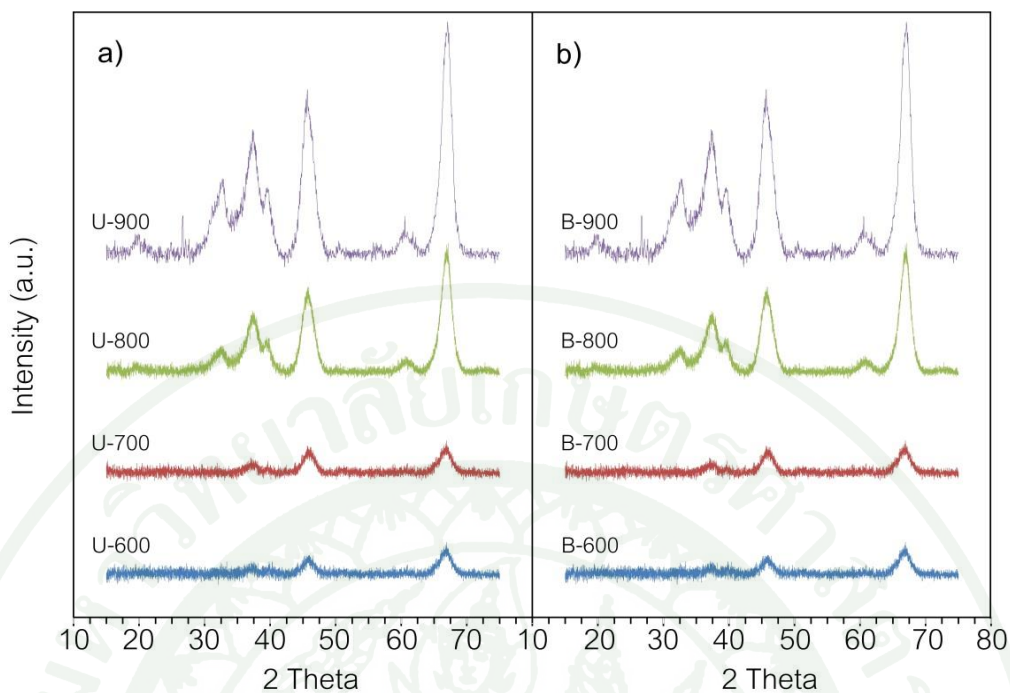
ภาพที่ 16 สัณฐานวิทยา และ เอ็กซ์เรย์เอกตรสโคปีแบบกระจายพลังงานของโลหะคอปเปอร์
 เฟอร์เซนต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิกลั่น
 เท่ากับ 600 600 (a, b), 700 (c, d), 800 (e, f) และ 900 องศาเซลเซียส (g, h)

ตารางที่ 6 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีอุณหภูมิ
คัลไซน์ต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	
	คอปเปอร์	อะลูมินา
Cu/U-600	10.69	89.31
Cu/U-700	8.78	91.22
Cu/U-800	8.11	91.89
Cu/U-900	8.11	91.89
Cu/B-600	10.26	89.74
Cu/B-700	9.56	90.44
Cu/B-800	8.11	91.89
Cu/B-900	7.30	92.70

ผลของอุณหภูมิคัลไซน์ต่อโครงสร้างผลึกของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

ภาพที่ 17 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 (U-600) และ 700 องศาเซลเซียส (U-700) นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบออสถึฐาน ในขณะที่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส (U-800) พบฟีกในตำแหน่งของแกมมาอะลูมินาที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32, 37, 39, 45.35, 60 และ 67 แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส (U-800) ยังคงมีฟีกในลักษณะที่กว้าง และไม่ชัดเนื่องจากเริ่มมีการตกผลึกของเฟสแกมมาขนาดนาโน (Yasuaki *et al.*, 2007) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคัลไซน์เป็น 900 องศาเซลเซียส (U-900) พบฟีกในตำแหน่งเฟสแกมมาของอะลูมินาอย่างชัดเจนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20, 32, 37, 39, 45.35, 60 และ 67 ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนัก และความร้อนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ที่พบการคายความร้อน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิเท่ากับ 860 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด พบฟีกของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในลักษณะเดียวกันกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว จะเห็นได้ว่าพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่เติมลงไปเป็นสารกำหนดโครงสร้างไม่มีผลต่อเฟสของอะลูมินา



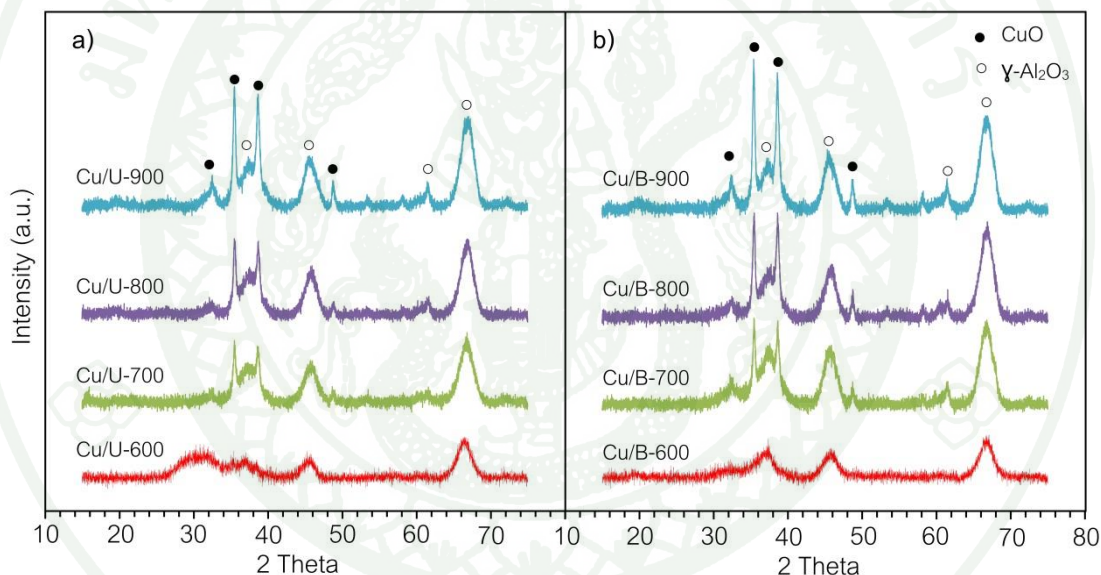
ภาพที่ 17 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ได้เติมสารกำหนดโครงสร้าง (a) และเติมสารกำหนดโครงสร้าง (b) และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส

ผลของอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และรูพรุนขนาดเดียว

ภาพที่ 18 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์อะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียวและมีอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏฟิสิกของคอปเปอร์ออกไซด์ และพบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในลักษณะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และที่มีอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (10B600) เช่นกัน แสดงว่าคอปเปอร์สามารถกระจายตัวได้ดีบนผิวของตัวรองรับอะลูมินา และมีขนาดเล็ก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 700 800 และ 900 องศา

เซลเซียส ทั้งตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดเดียว (U700, U800, U900) และรูพรุนสองขนาด (B700, B800, B900) จะปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32, 35, 38 และ 49 แสดงว่าคอปเปอร์กระจายตัวบนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้น้อยลง และเกิดการรวมตัวกันของคอปเปอร์ที่ผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

ตารางที่ 7 แสดงขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งคำนวณจากพีคหลักโดยใช้สมการ Sherrer พบว่า ขนาดผลึกของคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดมีขนาดที่ใหญ่กว่าคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียวในทุกๆ อุณหภูมิคัลไซนซ์ของตัวรองรับอะลูมินา



ภาพที่ 18 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว (a) และรูพรุนสองขนาด (b) และมีอุณหภูมิคัลไซนซ์เท่ากับ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 7 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

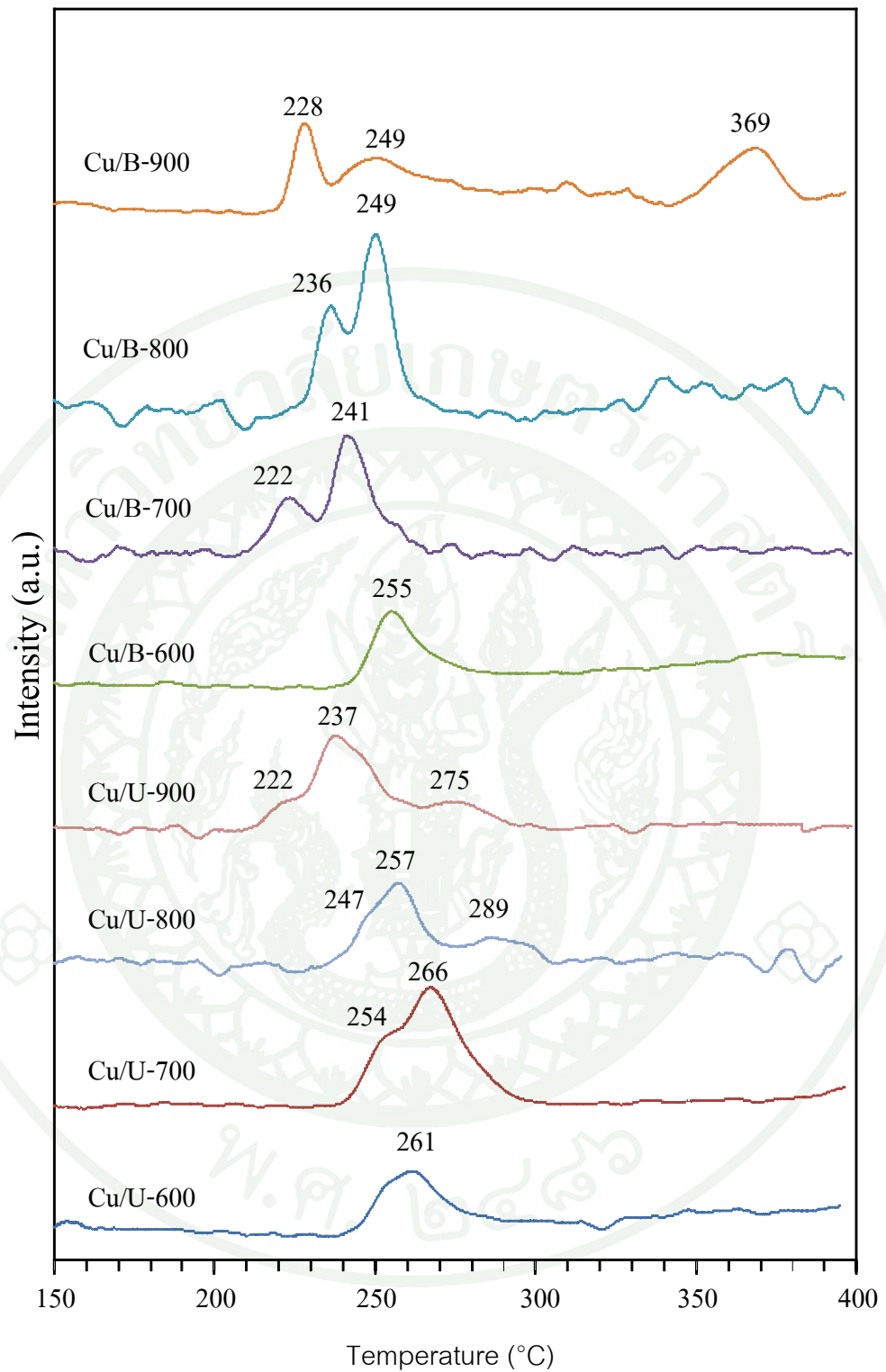
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกคอปเปอร์ (nm)
Cu/U-600	-
Cu/U-700	17.93
Cu/U-800	18.74
Cu/U-900	19.17
Cu/B-600	-
Cu/B-700	19.13
Cu/B-800	19.63
Cu/B-900	20.63

ผลของอุณหภูมิรีดิวซ์ และโครงสร้างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

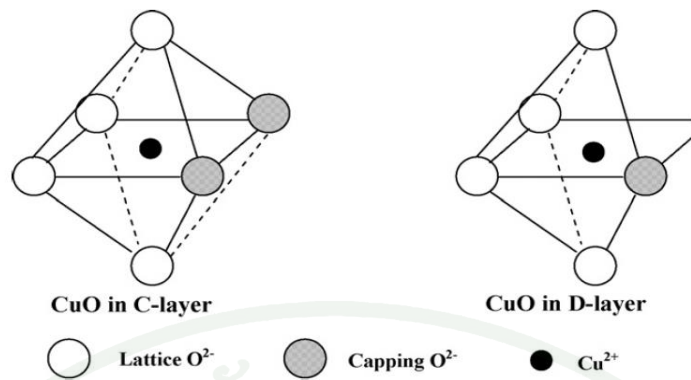
ภาพที่ 19 แสดงความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีการใช้ไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิเท่ากับ 200-380 องศาเซลเซียสโดยโปรไฟล์จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิรีดิวซ์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และมีพีคที่ไม่สมมาตรซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันจากการใช้ไฮโดรเจนของคอปเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ในกระบวนการรีดิวซ์ประกอบไปด้วยคอปเปอร์ที่กระจายตัวคืออยู่บนผิวของตัวรองรับ คอปเปอร์ที่มีอันตรกิริยาที่แรงกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซึ่งประกอบไปด้วยคอปเปอร์ที่กระจายตัวบนไซต์ในลักษณะ Hexa-coordinate กับออกซิเจน หรือ C-layer ซึ่งคอปเปอร์ถูกปิดล้อมด้วยออกซิเจนไอออน 6 อะตอมประกอบไปด้วยออกซิเจน 4 อะตอมของอะลูมินา และ 2 อะตอมจากอากาศ จึงทำให้การกระจายตัวในลักษณะนี้มีความเสถียรเป็นอย่างมาก การกระจายตัวบนไซต์ในลักษณะ Penta-coordinate กับออกซิเจน หรือ D-layer ซึ่งคอปเปอร์จะถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนไอออน 5 อะตอมประกอบไปด้วยออกซิเจน 4 อะตอมของอะลูมินา และ 1 อะตอมจากอากาศ ดังภาพที่ 20 และอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งกระบวนการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานั้นจะเกิดขึ้นบริเวณคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวบนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นโลหะคอปเปอร์ซึ่งจะทำหน้าที่กักเก็บไฮโดรเจน และกระจายไฮโดรเจนไป

ยังคอปเปอร์ที่มีอันตรกิริยาแรงกับตัวรองรับในลักษณะ Penta-coordinate เนื่องจากมีไซต์ที่ไม่สมบูรณ์ และมีความเสถียรที่ต่ำ จากนั้นจึงรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวในลักษณะ Hexa-coordinate เนื่องจากมีความเสถียร และสุดท้ายเกิดการรีดิวซ์อนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ (Haiqin *et al.*, 2008) โดยตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (Cu/U-600) ปรากฏฟิสิกเพียงฟิสิกเดียวที่อุณหภูมิเท่ากับ 261 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าไม่ปรากฏฟิสิกของคอปเปอร์ออกไซด์ แสดงว่าคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวเป็นอย่างดี (Meng-Fei *et al.*, 2005) อีกทั้งมีอุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่สูง เพราะฉะนั้นจึงเป็นการรีดิวซ์คอปเปอร์ที่มีอันตรกิริยาที่แรงกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส (Cu/U-700) ปรากฏฟิสิกที่ไม่สมมาตร 2 ตำแหน่งที่อุณหภูมิเท่ากับ 254 และ 266 ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (Cu/U-600) และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ปรากฏฟิสิกในตำแหน่งของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งบ่งบอกถึงการโตของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ แสดงว่าเกิดการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่บนผิวของตัวรองรับ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอันตรกิริยาที่แรงภายในไซต์ของอะลูมินา ตามลำดับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส (Cu/U-800) ปรากฏฟิสิก 3 ตำแหน่งที่อุณหภูมิเท่ากับ 247, 257 และ 289 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวบนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และคอปเปอร์ที่กระจายตัวภายในไซต์ของอะลูมินา และอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ สังเกตได้ว่าอุณหภูมิรีดิวซ์ต่ำกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส (Cu/U-700) เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 900 องศาเซลเซียส (Cu/U-900) พบฟิสิกในการรีดิวซ์ 3 ตำแหน่งที่อุณหภูมิเท่ากับ 222, 237 และ 275 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวบนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ที่กระจายตัวภายในไซต์ของอะลูมินา และอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ สังเกตได้ว่าอุณหภูมิรีดิวซ์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และมีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส (Cu/U-800) เนื่องจากมีการรวมตัวกันของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์จึงทำให้อันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ และตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาอ่อนลง

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/B-600) ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ประมาณ 255 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงที่สุด และไม่พบฟิสิกของคอปเปอร์ออกไซด์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ 18 (b)) เนื่องจากคอปเปอร์ไอออนกระจายตัวบนไซต์ในลักษณะ Hexa-coordinate กับออกซิเจน ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียร และมีปฏิสัมพันธ์ที่แข็งแกร่งกับอะลูมินา (Meng-Fei *et al.*, 2005) เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับไปเป็น 700 (Cu/B-700) และ 800 องศาเซลเซียส (Cu/B-800) ปรากฏ 2 ฟิสิก ที่อุณหภูมิเท่ากับ 222 และ 241 องศาเซลเซียส และ 236 และ 249 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และพบฟิสิกของคอปเปอร์ออกไซด์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ 18 (b)) เพราะฉะนั้นการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์จึงประกอบไปด้วยการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวบนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และภายในไซต์ของอะลูมินา และอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนั้นต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/B-600) เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์ได้กระจายตัวลงบนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาถูกรีดิวซ์ และเปลี่ยนเป็นโลหะคอปเปอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ และโลหะคอปเปอร์ยังทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับ และกระจายไฮโดรเจนไปยังคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอันตรกิริยาที่แรงกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 800 (Cu/B-800) มีอุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 700 (Cu/B-700) เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์รวมตัวกัน และมีขนาดที่ใหญ่ จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่บนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเป็นไปได้ยาก และสุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 900 องศาเซลเซียส (Cu/B-900) ปรากฏ 3 ฟิสิกที่อุณหภูมิเท่ากับ 228, 249 และ 369 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ที่กระจายตัวอยู่บนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา การรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอันตรกิริยาที่แรงกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา และอนุภาคคอปเปอร์ขนาดใหญ่ ตามลำดับ จะสังเกตได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์นั้นต่ำกว่าอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคลังไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 800 (Cu/B-800) เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์ส่วนใหญ่เกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ และเหลือปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่ครอบคลุมอยู่บนผิวเพียงเล็กน้อย จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่บนผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาได้ง่ายขึ้น



ภาพที่ 19 H_2 -Temperature program reduction ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิรีดิวซ์เท่ากับ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส



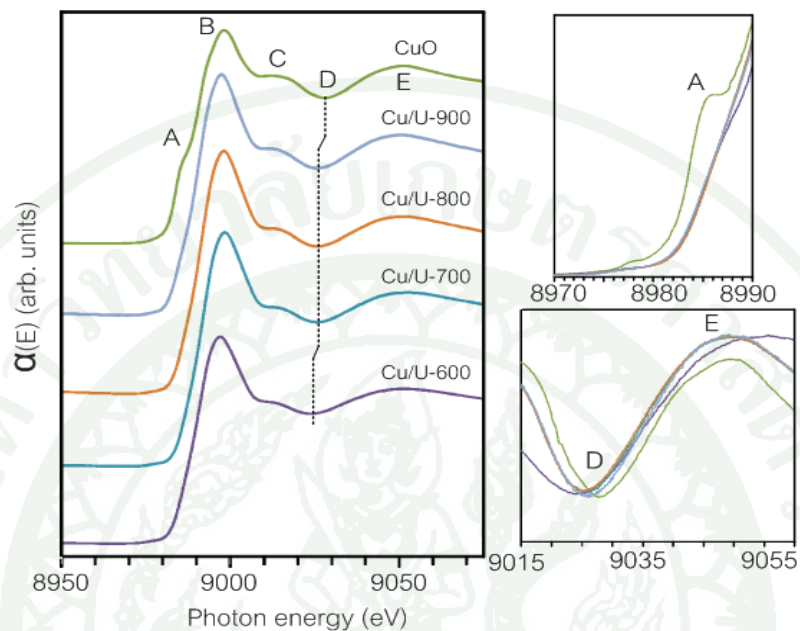
ภาพที่ 20 รูปแบบการจับตัวของคอปเปอร์ และออกซิเจนบนพื้นผิวของอะลูมินา

ที่มา: Wan et al. (2008)

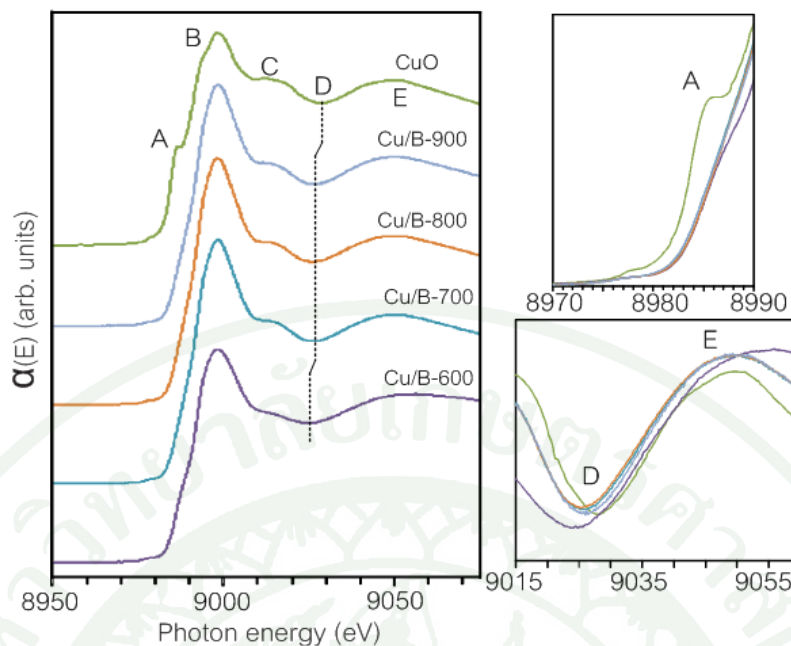
ผลของอุณหภูมิคลังไซน์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาต่อการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบ

ภาพที่ 21 และ 22 แสดงผลของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด พบว่าเอกลักษณ์การดูดซับรังสีเอกซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าพลังงานที่ตำแหน่งขอบเท่ากับ 8992 อิเล็กตรอน โวลต์ และปรากฏ shoulder ที่ตำแหน่ง A ที่พลังงานโฟตรอนเท่ากับ 8,984 อิเล็กตรอน โวลต์ ที่ตำแหน่ง B ปรากฏฟีกขนาดใหญ่ของการดูดซับรังสีเอกซ์ในย่านพลังงานต่ำของ Cu K-edge ที่ตำแหน่ง C ปรากฏฟีกตำแหน่งที่สอง แต่มีขนาดเล็กกว่าฟีกแรก ที่ตำแหน่ง D เป็นจุดวกกลับของกราฟ และสุดท้ายตำแหน่ง E เป็นฟีกตำแหน่งที่สาม (Chen and Wu, 2006) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาดในทุกๆอุณหภูมิคลังไซน์ไม่ปรากฏ shoulder ที่ตำแหน่ง A แสดงว่าคอปเปอร์ออกไซด์มีปฏิสัมพันธ์กับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาออกไซด์มีบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และสองขนาดที่มีอุณหภูมิคลังไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส พบการเลื่อนต่ำลงของพลังงานประมาณ 3 อิเล็กตรอน โวลต์ที่ตำแหน่ง D และฟีกที่สาม(ตำแหน่ง E) มีความกว้างออกอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าคอปเปอร์ออกไซด์ได้กระจายตัวเป็นชั้นเดียวบนพื้นผิว Octahedral ที่ว่างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาใน

ลักษณะ Hexa-coordinate กับออกซิเจน (Chen and Wu, 2006) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 21 ผลของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในย่านใกล้ขอบของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว

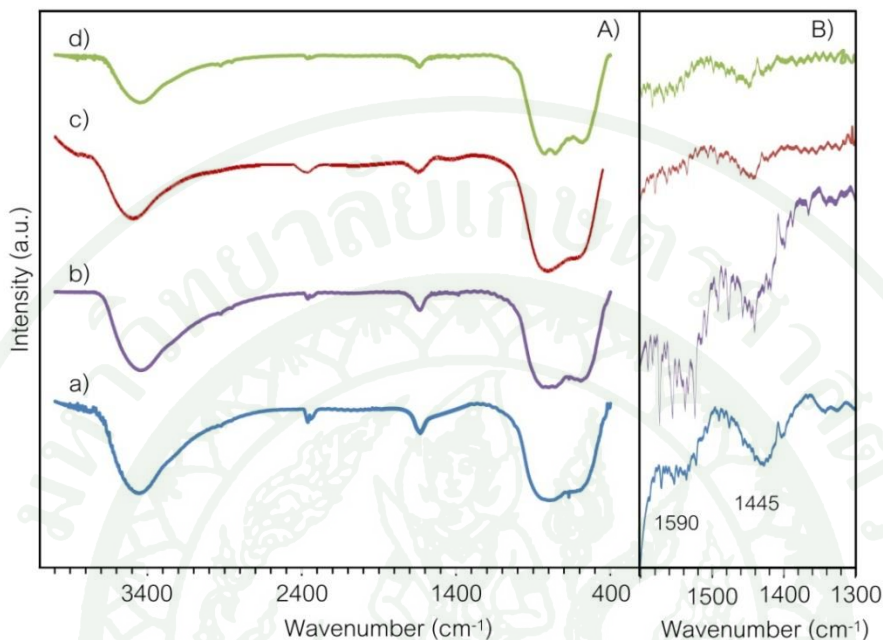


ภาพที่ 22 ผลของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในย่านใกล้ขอบของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด

ผลของอุณหภูมิการคัลไชน์ต่อหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวอะลูมินาที่ไม่ได้ดูดซับ และดูดซับไพรีดีน

ภาพที่ 23 แสดงผลของอุณหภูมิการคัลไชน์ต่อหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ได้ดูดซับไพรีดีน และดูดซับไพรีดีน พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไม่ได้ดูดซับไพรีดีน แสดงสเปกตรัมรังสีอินฟราเรดเป็นช่วงกว้างที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 1000 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลของอะลูมินา (Junling *et al.*, 2003) และ เมื่อทำการดูดซับไพรีดีนแล้วจะปรากฏพีคที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 1445, 1590 และ 1640 เซนติเมตร⁻¹ โดยพีคที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 1640 และ 1445 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงการดูดซับไพรีดีนบน Lewis acidic sites ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา และ พีคที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 1640 และ 1590 หมายถึงการดูดซับของไพรีดีนบน Brønsted acid sites (Ravichandran and Sivasankar, 1997) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการคัลไชน์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาส่งผลให้ปริมาณกรดบนผิวอะลูมินาลดลง สังเกตได้จากความสูงของพีคที่ลดลง ซึ่งงานวิจัยของ Long Huang และคณะ

(2008) พบว่า เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการคัลไซน์ให้กับอะลูมินา ส่งผลให้ปริมาณ acid site บนผิวของอะลูมินานั้นลดลงเช่นกัน

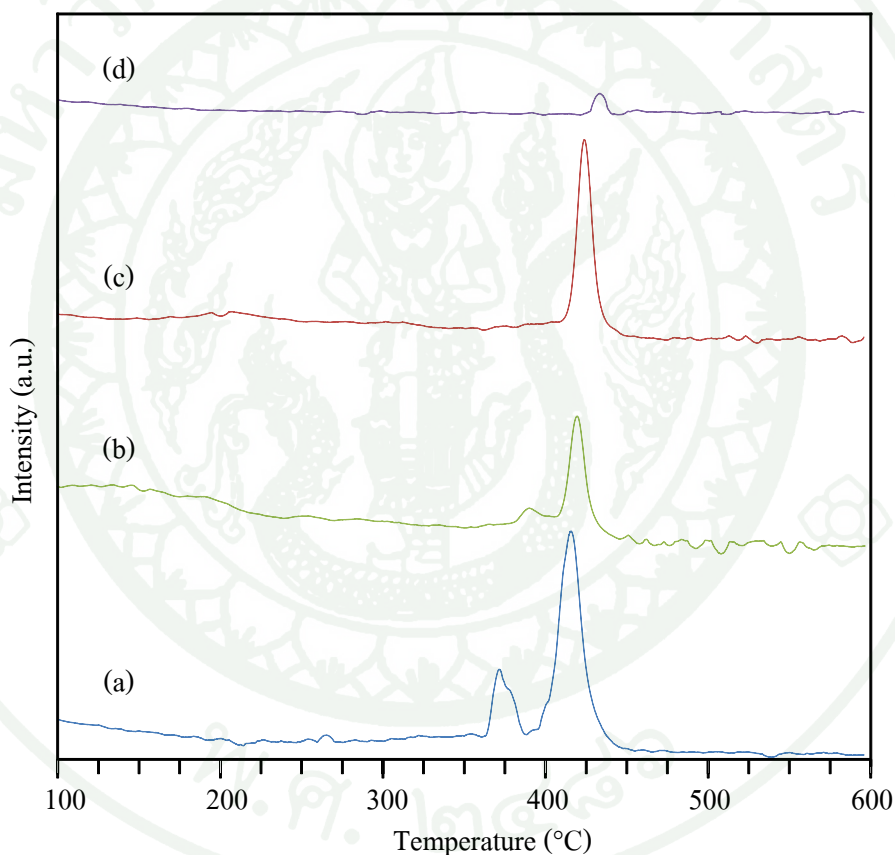


ภาพที่ 23 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวอะลูมินาที่ไม่ได้ดูดซับไพรีดีน (A) และดูดซับด้วยไพรีดีน (B) ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเท่ากับ 600 (a), 700 (b), 800 (c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)

ผลของอุณหภูมิคัลไซน์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาต่อความแข็งแรง และปริมาณไซต์ที่เป็นกรด

ภาพที่ 24 แสดง Pyridine-temperature program desorption ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์ที่แตกต่างกัน จะมีการดูดซับไพรีดีนที่แตกต่างกันไปด้วย โดยตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 และ 700 องศาเซลเซียสจะปรากฏพีคของการคายซับไพรีดีน 2 ตำแหน่งคือ อุณหภูมิเท่ากับ 372 และ 415 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเท่ากับ 398 และ 420 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งหมายถึงการดูดซับไพรีดีนบน Medium acid site และ Strong acid site ตามลำดับ อย่างไรก็ตามอย่างไรก็ตามตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

อะลูมินาที่คัลไซน์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 800 และ 900 องศาเซลเซียส ปรากฏพีคของการคายซับไพไรดีนเพียงพีคเดียวที่อุณหภูมิเท่ากับ 423 และ 433 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งหมายถึง Strong acid site และสังเกตได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการคัลไซน์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลทำให้การคายซับของไพไรดีนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิคัลไซน์ให้กับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาทำให้ Acid site มีความแข็งแรงของกรดเพิ่มมากขึ้น (Kawai *et al.*, 1995) ในทางกลับกันการเพิ่มอุณหภูมิในการคัลไซน์ส่งผลให้ปริมาณไซต์ที่เป็นกรดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินามีปริมาณลดลงดังตารางที่ 8 ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR



ภาพที่ 24 Pyridine-Temperature Program Desorption ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 (a), 700 (b), 800 (c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)

ตารางที่ 8 ผลของอุณหภูมิคัดไซน์ต่อปริมาณไซต์ที่เป็นกรดบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

อุณหภูมิคัดไซน์ ตัวรองรับ	Medium acid (mmole/g Al ₂ O ₃)	Strong acid (mmole/g Al ₂ O ₃)	Total acid (mmole/g Al ₂ O ₃)
600	0.224	0.752	0.976
700	0.147	0.378	0.525
800	-	0.433	0.433
900	-	0.032	0.032

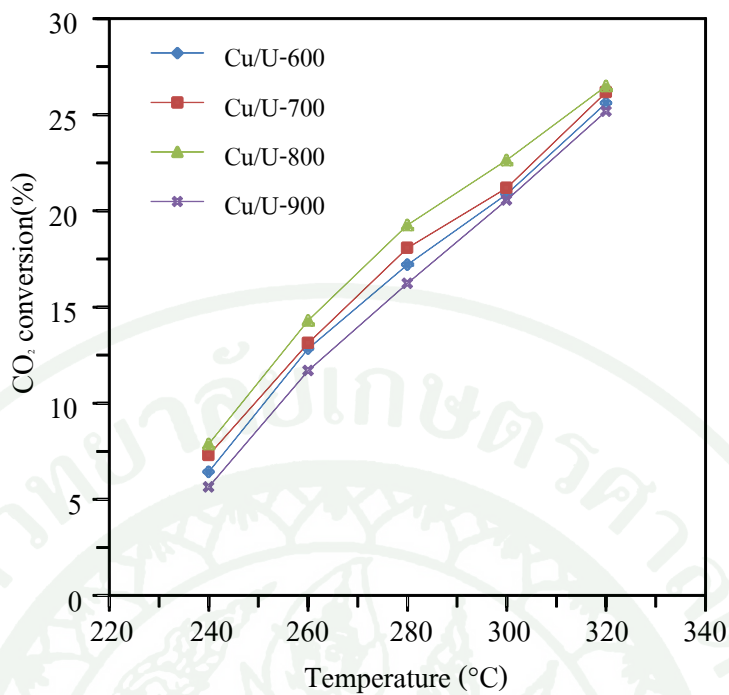
ผลการทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ผลการทดสอบประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 3 ต่อ 1 ที่ความดัน 30 บรรยากาศ และทำการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 240, 260, 280, 300 และ 320 องศาเซลเซียส โดยแบ่งการศึกษาประสิทธิภาพออกเป็นสองส่วนคือ ศึกษาผลจากอุณหภูมิการคัดไซน์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของรูพรุนสองขนาดต่อการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

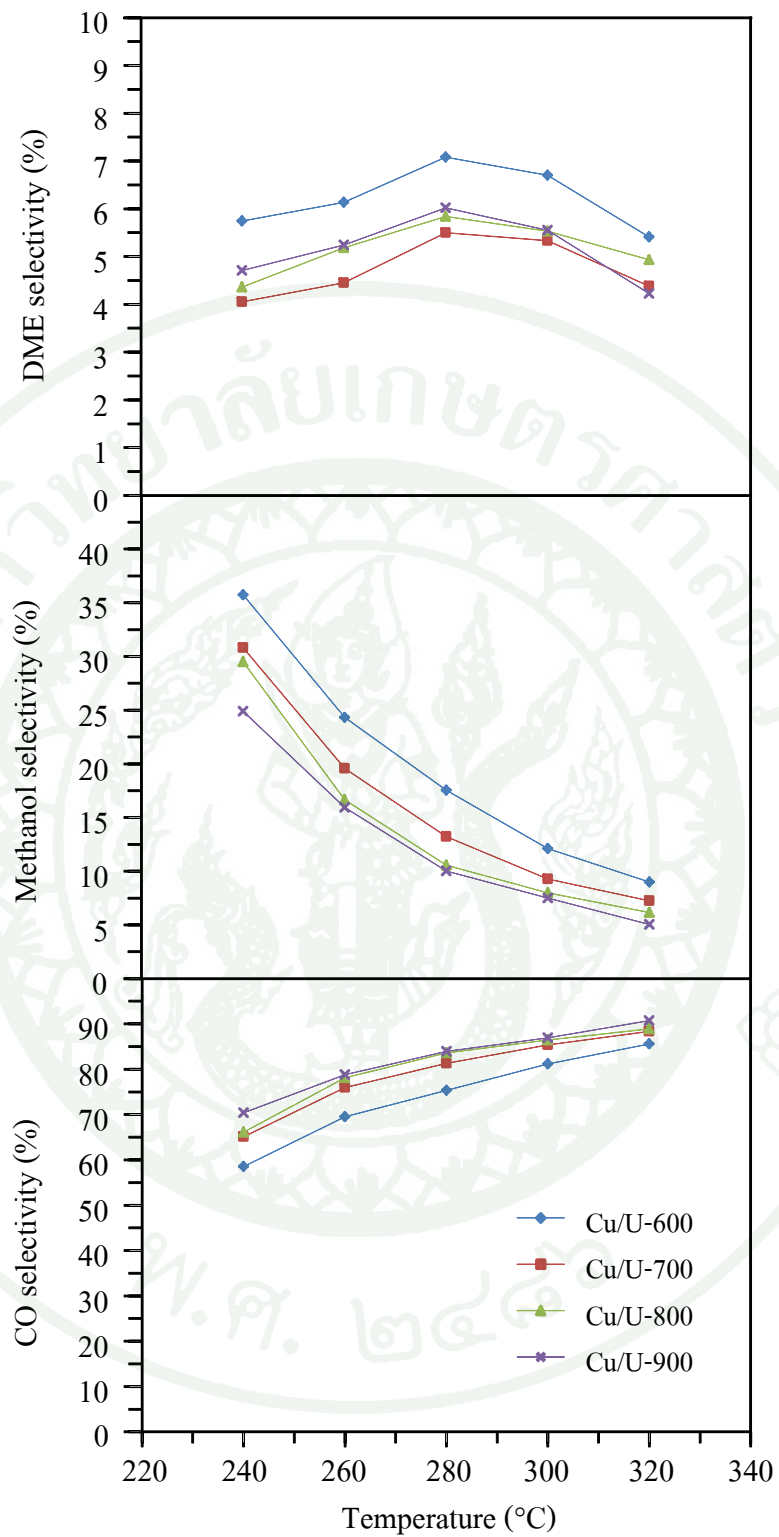
ภาพที่ 25 แสดงค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียวพบว่า ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไซน์ของตัวรองรับเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส (Cu/U-800) มีค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 26.49 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 320 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (ภาพที่ 25) พบว่า ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น

ตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นในช่วงแรก และสูงสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส จากนั้นลดลงตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าลดลงตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กลับมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์และเมทานอลเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอล และไคเมทิลอีเทอร์จึงลดลง ในขณะที่ปฏิกิริยา Reverse water gas shift เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเลือกเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จึงสูงขึ้น เพราะฉะนั้นจึงสรุปได้ว่าค่าร้อยละการแปรผันที่สูงขึ้นตามอุณหภูมิเกิดจากการแปรผันก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยา Reverse water gas shift โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไซซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/U-600) ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไคเมทิลอีเทอร์สูงสุดเท่ากับ 5.75 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส และรองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไซซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 900 (Cu/U-900), 800 (Cu/U-800) และ 700 องศาเซลเซียส (Cu/U-700) ตามลำดับ และในขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไซซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/U-600) ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงสุดอีกด้วยซึ่งมีค่าเท่ากับ 35.72 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 240 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลรองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไซซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 700 (Cu/U-700), 800 (Cu/U-800) และ 900 องศาเซลเซียส (Cu/U-900) ตามลำดับ

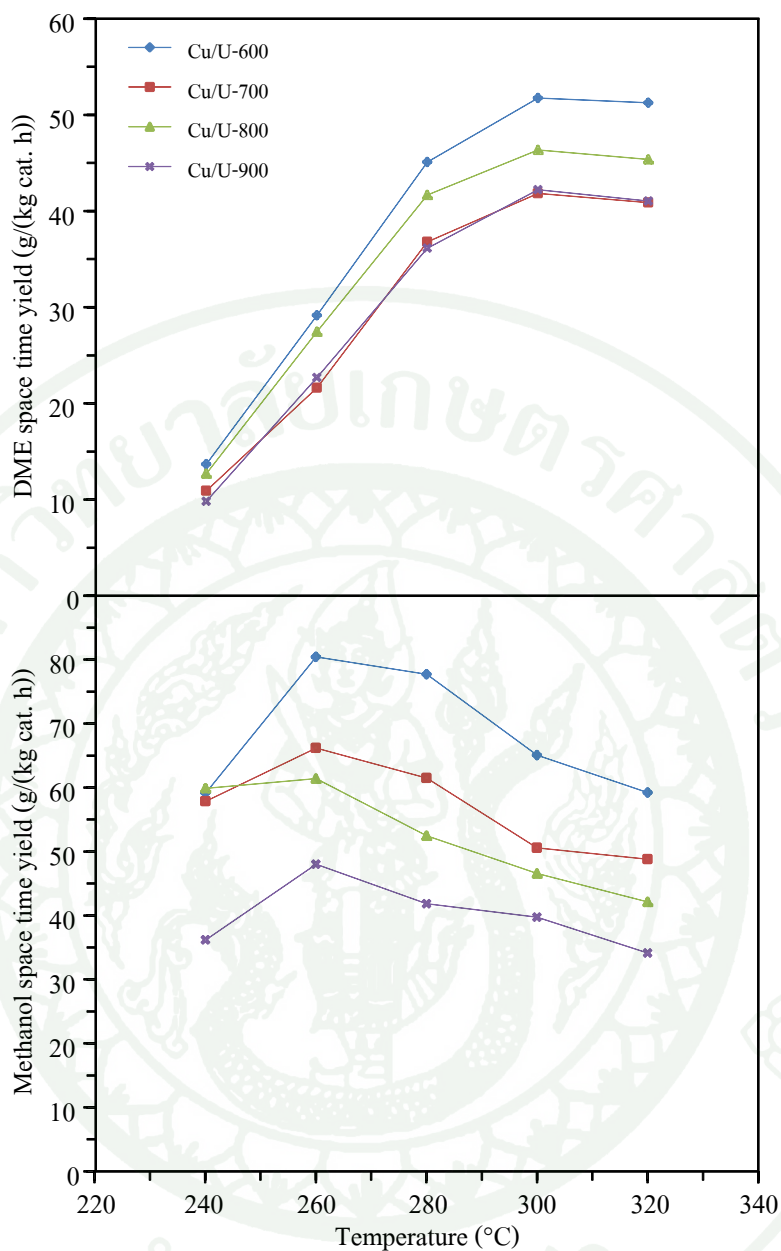
ภาพที่ 26 แสดงค่าผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล พบว่าค่าผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และสูงสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียสจากนั้นค่าผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์จะมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าผลได้ของเมทานอลจะลดลงตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคัดไซซ์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสให้ค่าผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลสูงสุดเท่ากับ 51.76 กรัมไคเมทิลอีเทอร์ต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา-ชั่วโมงที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และ 80.40 กรัมเมทานอลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา-ชั่วโมงที่อุณหภูมิเท่ากับ 260 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 25 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเคลือบออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว



ภาพที่ 26 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจน จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว

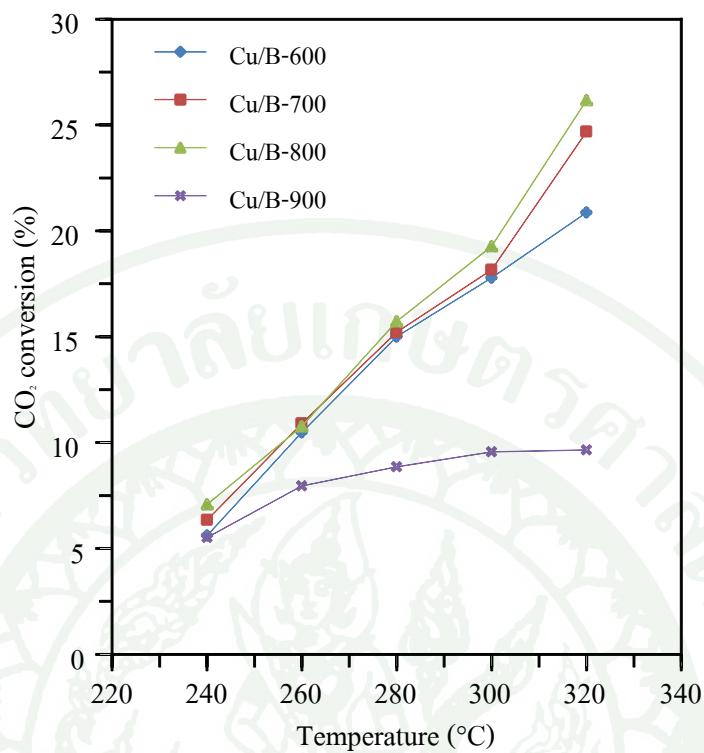


ภาพที่ 27 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว

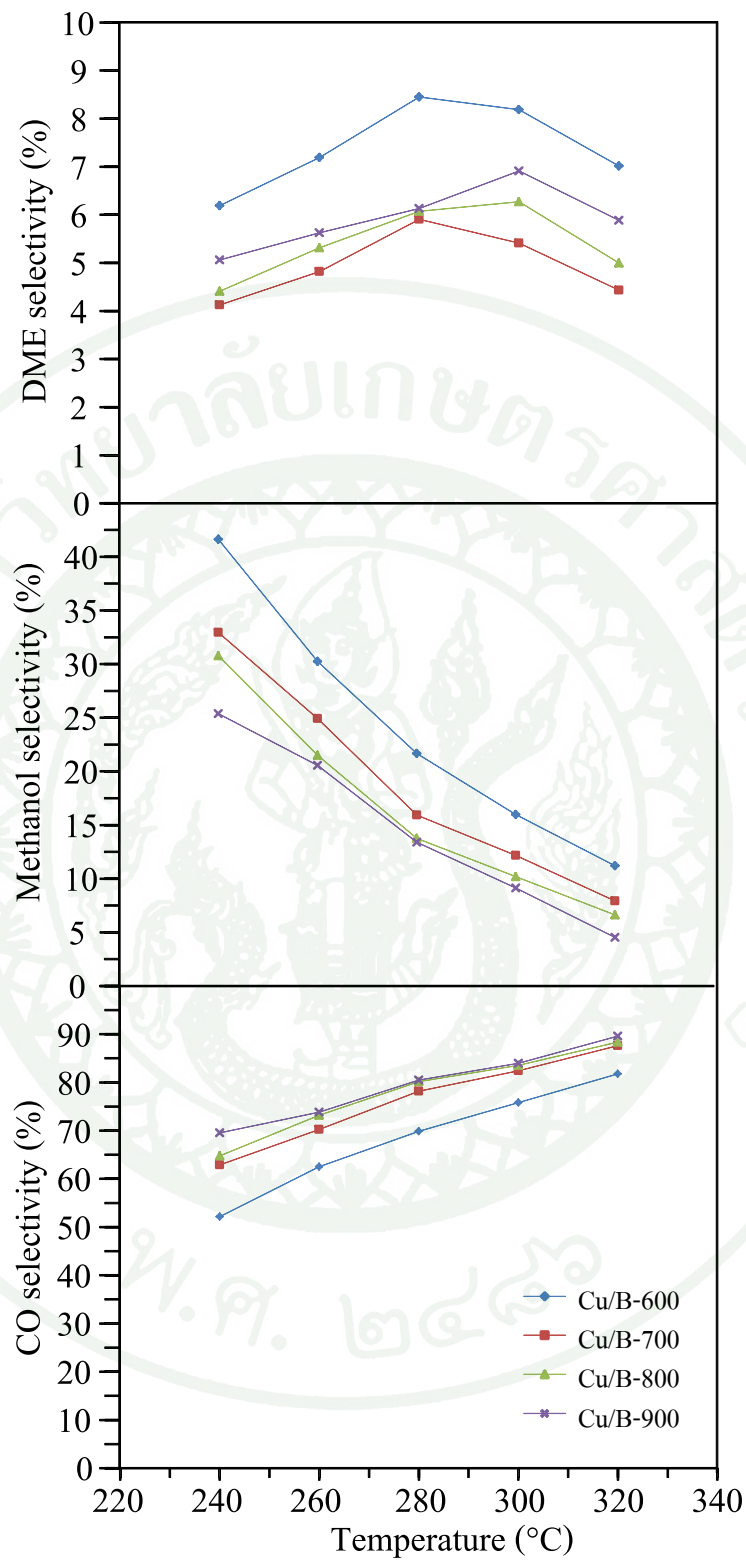
ภาพที่ 28 แสดงค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดพบว่า ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัลไชน์ของตัวรองรับเท่ากับ 800

องศาเซลเซียส (Cu/B-800) มีค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 26.17 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 320 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไลซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 900 องศาเซลเซียส (Cu/B-900) มีค่าการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากมีการรวมตัวกันของอนุภาคคอปเปอร์ (ภาพที่ 16) และเมื่อพิจารณาการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (ภาพที่ 29) พบว่า ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นในช่วงแรก และสูงสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส จากนั้นลดลงตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าลดลงตัวอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กลับมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เช่นเดียวกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไลซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/B-600) ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดเท่ากับ 6.18 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส และรองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไลซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 900 (Cu/B-900), 800 (Cu/B-800) และ 700 องศาเซลเซียส (Cu/B-700) ตามลำดับ และในขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไลซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส (Cu/B-600) ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงสุดอีกด้วยซึ่งมีค่าเท่ากับ 41.66 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 240 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลรองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการคัดไลซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 700 (Cu/B-700), 800 (Cu/B-800) และ 900 องศาเซลเซียส (Cu/B-900) ตามลำดับ

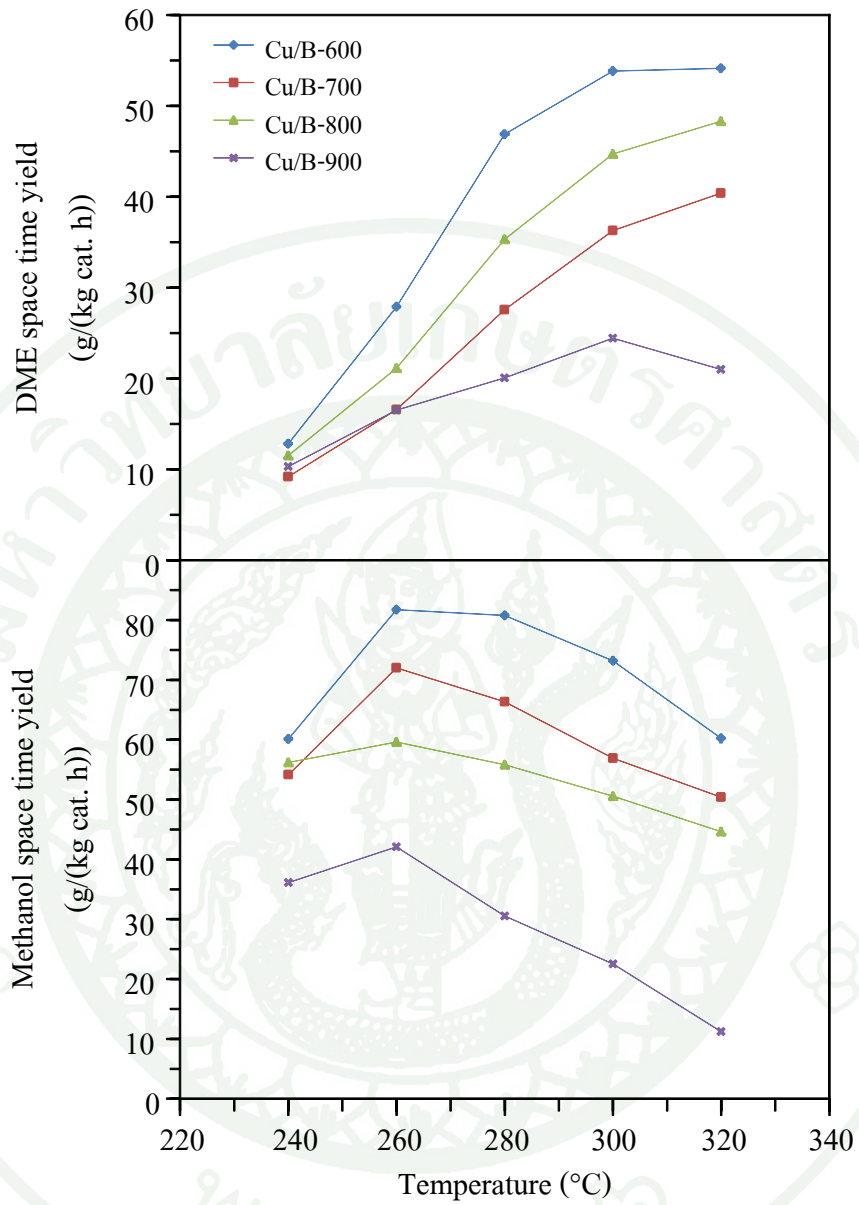
ภาพที่ 30 แสดงผลค่าได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล พบว่าค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และสูงสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียสจากนั้นค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าผลได้ของเมทานอลจะลดลงตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคัดไลซ์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสให้ค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลสูงสุดเท่ากับ 53.82 กรัม ไดเมทิลอีเทอร์ต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา-ชั่วโมงที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และ 81.73 กรัม เมทานอลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา-ชั่วโมงที่อุณหภูมิเท่ากับ 260 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 28 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด



ภาพที่ 29 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจน จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด

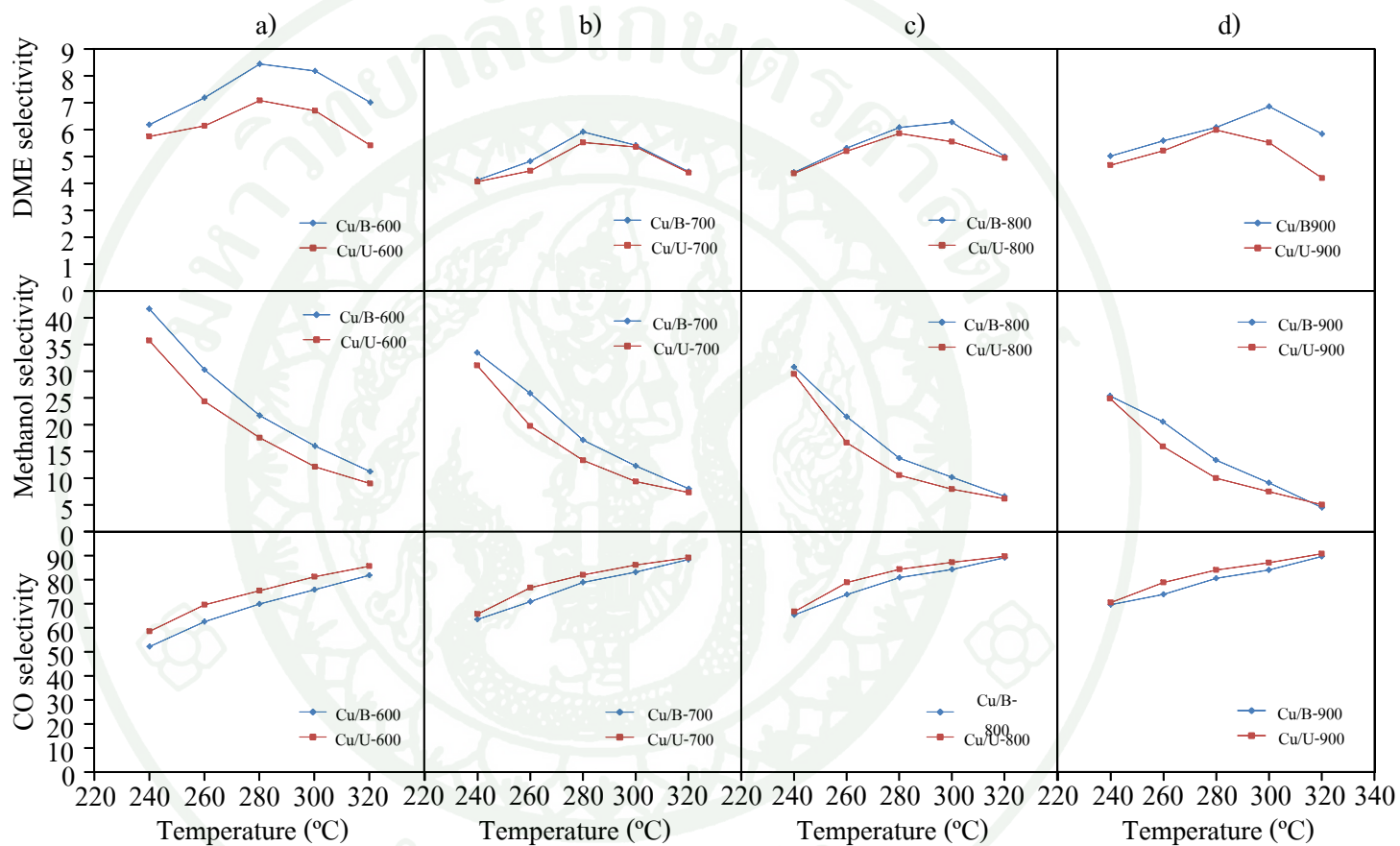


ภาพที่ 30 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด

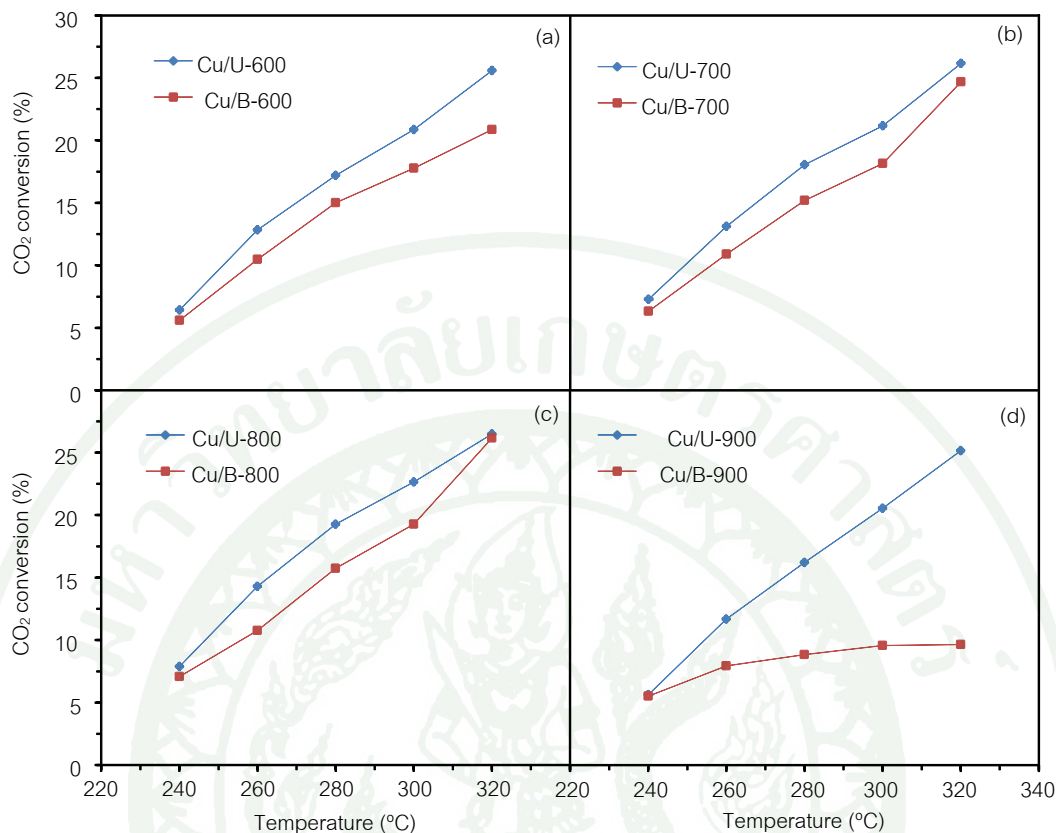
ภาพที่ 31 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดมีค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลสูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่มีรูพรุนขนาดเดียวในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดซึ่งประกอบไปด้วยรูพรุนขนาดเมโซพอร์ และมาโครพอร์ มีประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนเมโซพอร์ขนาดเดียว จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือ ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลสามารถแพร่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายจึงลดเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การสลายตัวของผลิตภัณฑ์ซึ่งก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง (Gong *et al.*, 2001 และ Asami *et al.*, 2013) ตามสมการที่ 14 และ 15



อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดมีค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว (ภาพที่ 32) โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคัลไซน์ตัวรองรับเท่ากับ 900 องศาเซลเซียส เนื่องจากพบการรวมตัวกันของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์เปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (ภาพที่ 16) เพราะฉะนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสมาทำการปรับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบ Seeding



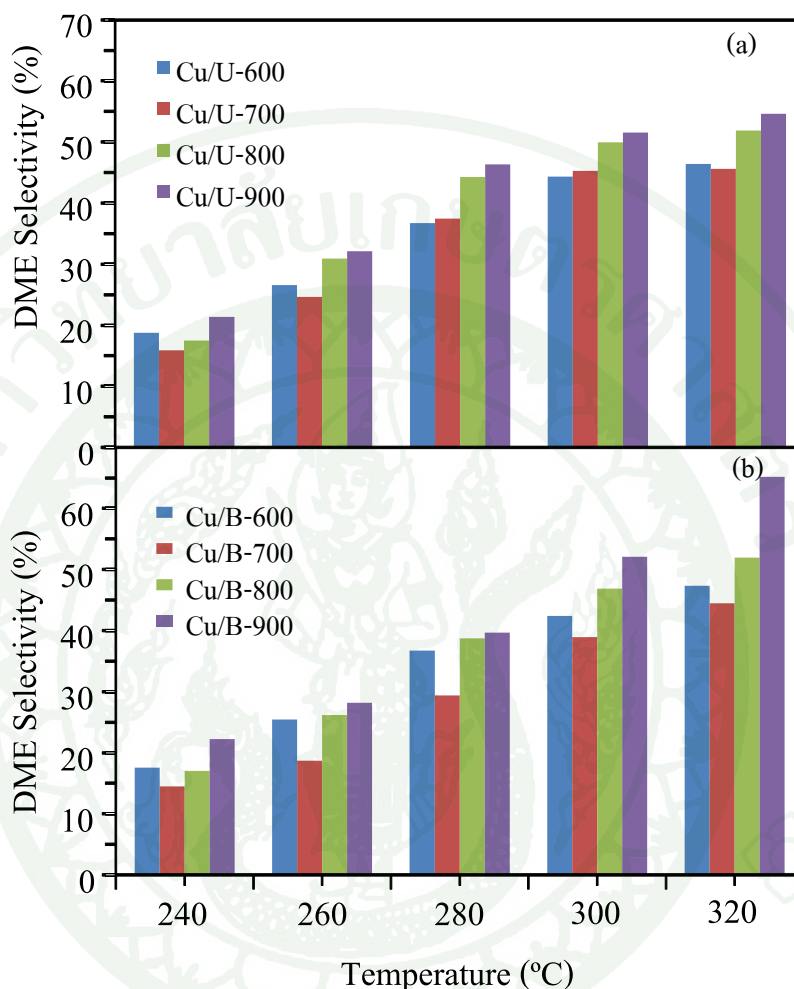
ภาพที่ 31 ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาดที่มีอุณหภูมิการคัลไชน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (a), 700(b), 800(c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)



ภาพที่ 32 ร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียวและ รูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิ คัดไลซ์ตัวรองรับเท่ากับ 600(a), 700(b), 800(c) และ 900 องศาเซลเซียส (d)

ภาพที่ 33 แสดงสัดส่วนของไดเมทิลอีเทอร์ในสารประกอบออกซิเจนเนตซึ่งประกอบไปด้วยเมทานอล และ ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด พบว่า ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยสัดส่วนของไดเมทิลอีเทอร์จะลดลงตามอุณหภูมิ คัดไลซ์ที่ลดลงคือ 900, 800, 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิคัดไลซ์ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากไซตที่เป็นกรดของอะลูมินามีความแข็งแรงมากขึ้น (ภาพที่ 24) อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคัดไลซ์ของตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส กลับมีสัดส่วนของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิการคัดไลซ์ตัวรองรับเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิการคัดไลซ์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสมีปริมาณไซตที่เป็นกรดสูงดังตารางที่ 8 อีกทั้งมีการ

กระจายตัวที่ดีของอนุภาคคอปเปอร์บนพื้นผิวของตัวรองรับจึงทำให้เมทานอลที่เกิดขึ้นที่ไซต์ของคอปเปอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลได้อย่างรวดเร็ว

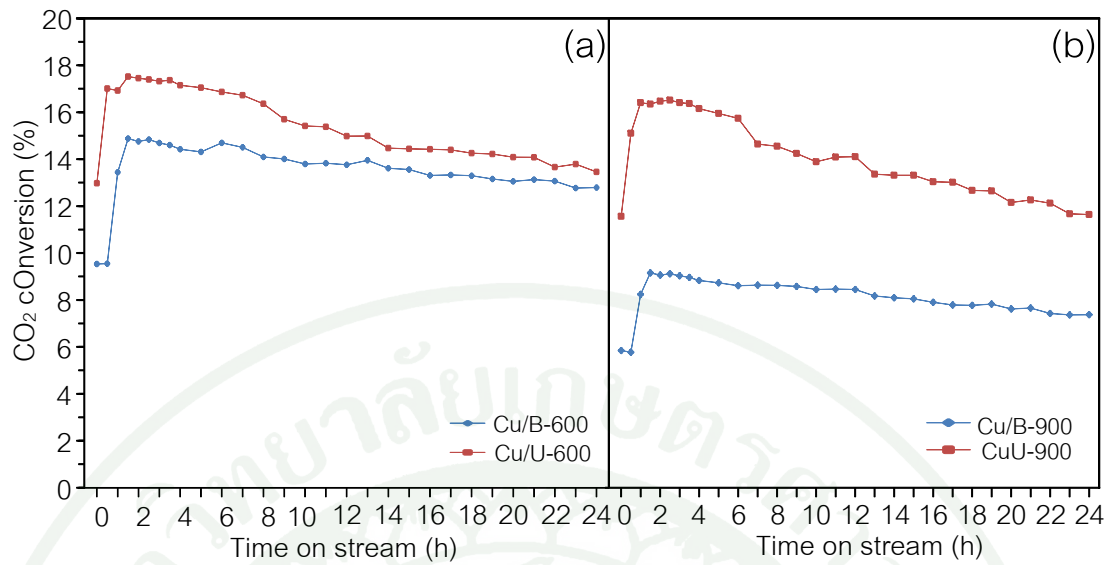


ภาพที่ 33 สัดส่วนของไดเมทิลอีเทอร์ในสารประกอบออกซิเจนเนตของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว (a) และรูพรุนสองขนาด (b)

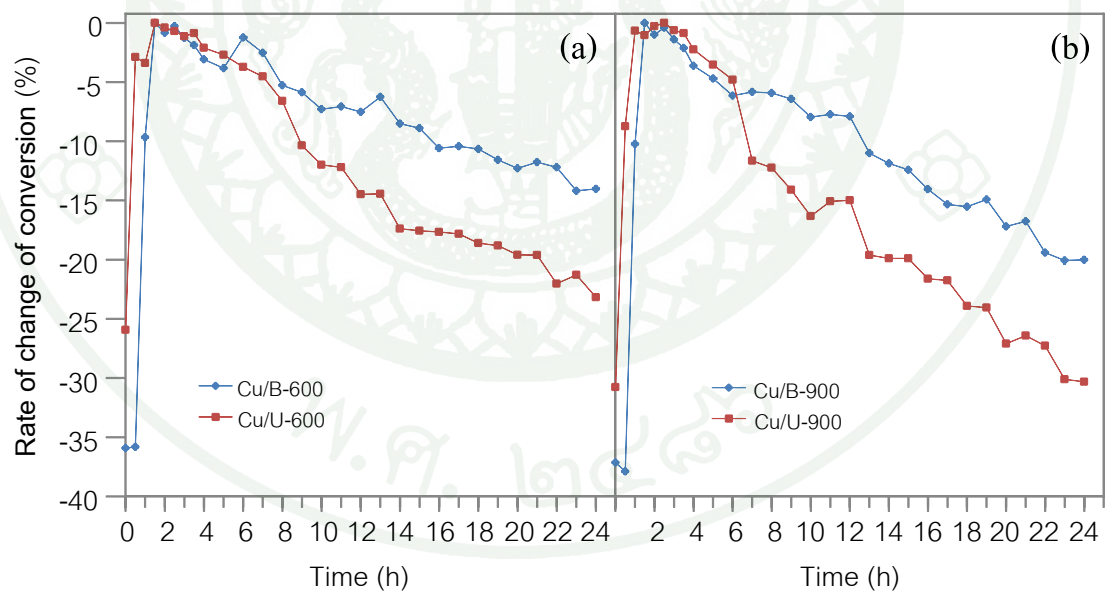
ภาพที่ 34 และ 35 แสดงการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และ รูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 600 (a) และ 900 องศาเซลเซียส (b) โดยทำศึกษาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บรรยากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาดมีค่าการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ลดลงตามเวลา เนื่องจาก

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นน้ำค้างสมการที่ (1), (2) และ (3) ซึ่งน้ำจะทำหน้าที่เป็นตัวปิดกั้นไม่ให้เมทานอลดูดซับและเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอล นอกจากนี้ยังเป็นพิษต่อตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาอีกด้วย (Jun *et al.*, 2002) อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดมีอัตราการเปลี่ยนแปลงของการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว (ภาพที่ 32) เนื่องจากตัวรองรับอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดมีประสิทธิภาพการถ่ายโอนมวลสูงกว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว จึงสามารถถ่ายโอนโมเลกุลของน้ำที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นอย่างดี

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาดที่มีอุณหภูมิการคัดไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสมีอัตราการเปลี่ยนแปลงของการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิคัดไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากการคัดไซน์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิสูงส่งผลให้ปริมาณรูพรุนลดลง และถ่ายโอนมวลน้ำออกภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากขึ้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรภาพอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 34 การแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และสองขนาด และมีอุณหภูมิคัทไลน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (a) และ 900 องศาเซลเซียส (b)



ภาพที่ 35 อัตราการเปลี่ยนแปลงร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และสองขนาด และมีอุณหภูมิคัทไลน์ตัวรองรับเท่ากับ 600 (a) และ 900 องศาเซลเซียส (b)

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิคลื่นของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา และศึกษาผลของรูพรุนสองขนาดซึ่งประกอบไปด้วยรูพรุนขนาดเมโซพอร์ และรูพรุนขนาดมาโครพอร์โดยใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจากการศึกษาผลของอุณหภูมิคลื่นของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการคลื่นของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจะส่งผลให้ไซส์ที่เป็นกรดมีความรุนแรงมากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันปริมาณไซส์ที่เป็นกรดกลับมีค่าลดลง นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิคลื่นของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ยังทำให้ผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น เกิดการรวมตัวกัน และมีอันตรกิริยาต่อตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ต่ำลง และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบการทำปฏิกิริยาพบว่า ร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคลื่นเท่ากับ 800 องศาเซลเซียสของทั้งที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาดมีค่าการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด อย่างไรก็ตามตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาดให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลที่สูงกว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคลื่นของตัวรองรับเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส มีค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ของดีเอ็มอี และเมทานอลเท่ากับ 8.44 และ 21.69 เปอร์เซ็นต์ และ 46.88 และ 80.8 กรัมต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมง ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเดียว และรูพรุนสองขนาด พบว่า รูพรุนสองขนาดของตัวรองรับช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล เนื่องจากประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลที่สูงทำให้ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล จึงทำให้ลดการสลายตัวของไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลไปเป็น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้รูพรุนสองขนาดยังช่วยเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย

ข้อเสนอแนะ

ในการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ควรเพิ่มจำนวนชั่วโมงในการทำปฏิกิริยา การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ให้นานยิ่งขึ้น เพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานได้จริง



เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง. 2554. **สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง**. แหล่งที่มา:
http://www.doeb.go.th/v3/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf, 20 สิงหาคม 2556.
- ธงไทย วิฑูรย์. 2554. เทคโนโลยีการกักเก็บและการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล. **วิศวกรรมสาร มข.** ปีที่ 38 ฉบับที่ 4: 453-467
- Aguayo A.T., J. Eren˜ a, D. Mier, J.M. Arandes, M. Olazar and J. Bilbao. 2007. Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 46: 5522-5530
- Asami K., K. Seto, H. Saima and Y. Mogi. 2013. Dry Reforming of Dimethyl Ether with Carbon Dioxide over a Cu-Containing Hybrid Catalyst. **Catalysis Surveys from Asia** 17: 14-19
- Bahadori A., S. Zendejboudi and G. Zahedi. 2013. A review of geothermal energy resources in Australia: Current status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 21: 29–34
- Bandiera J. and C. Naccache. 1991. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres. **Applied Catalysis** 69: 139-148
- Blaszowski S.R. and R. Santen. 1996. The Mechanism of Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons. **Journal of the American Chemical Society** 118: 5152-5153
- Bonura G., M. Cordaro, L. Spadaro, C. Cannilla, F. Arena and F. Frusteri. 2013. Hybrid Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis B: Environmental** 140– 141: 16– 24

- Chen D. and Z. Wu. 2006. A theoretical and experimental XAS study of monolayer dispersive supported CuO/gamma-Al₂O₃ catalysts. **Radiation Physics and Chemistry** 75: 1921–1925
- Chen W.H., B.J. Lin, H.M. Lee and M.H. Huang. 2012.1. One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. **Applied Energy** 98: 92–101
- Fornero E.L., D.L. Chiavassa, A.L. Bonivardi and M.A. Baltanás. 2011. CO₂ capture via catalytic hydrogenation to methanol: Thermodynamic limit vs. kinetic limit. **Catalysis Today** 172: 158–165
- Hashimoto K., T. Masuda, and H. Sasaki. 1988. Measurement of Brønsted Acid and Lewis Acid Strength Distributions of Solid Acid Catalysts Using Chemisorption Isotherms of Hammett Indicators. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 27: 1792-1797
- Hekla hf. The Ministry of Industry, Energy and T. Orkustofnun. 2010. The National Energy Authority The Innovation Center Iceland Mitsubishi Heavy Industries. **Ltd. Mitsubishi Corporation.**
- Jinchuan F., C. Chaoqiu, Z. Jie, H. Wei and X. Kechang. 2010. Effect of surfactant on structure and performance of catalysts for DME synthesis in slurry bed. **Fuel Processing Technology** 91: 414–418
- Jun K.-W., H.-S. Lee, H.-S. Roh and S.-E. Park. 2002.1. Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME) over Solid-Acid Catalysts. **Korean Chemical Society** 23: 83-86
- Kawai T., K. M. Jiang, and T. Ishikawa. 1996. FT-IR and TPD Studies of Adsorbed Pyridine on Re₂O₇/Al₂O₃ Catalysts. **Journal of Catalysis** 159: 288–295

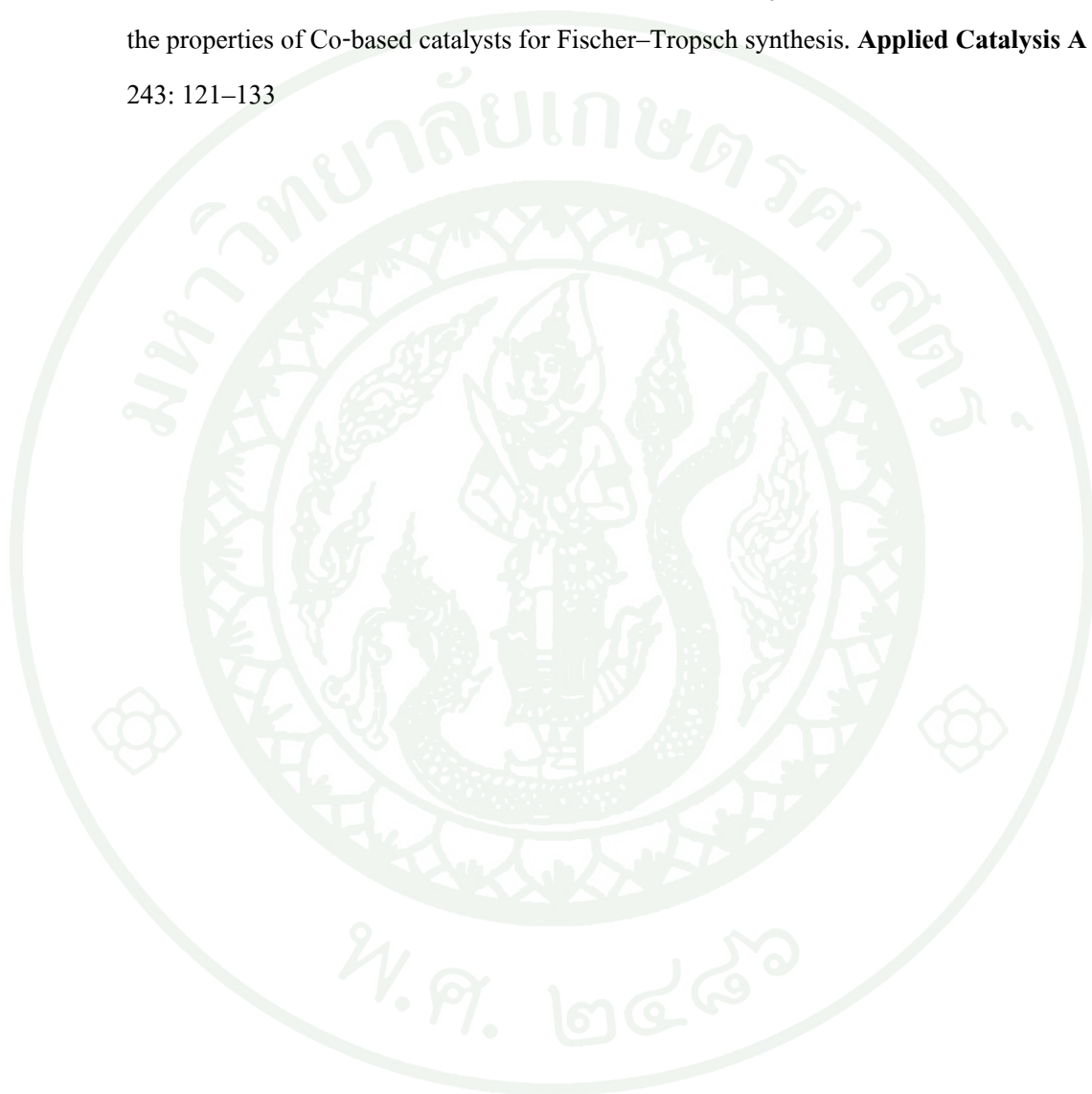
- Kubelkova' L., J. Nova'kova' and K. Nedomova'. 1990. Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. **Journal of Catalysis** 124: 441-450
- Lee S.H., W. Cho, T. Song and Y.J. Ra. 2012.1. SCALE UP STUDY OF DME DIRECT SYNTHESIS TECHNOLOGY. **R & D Division, Korea Gas Corporation**: 406-130
- Luo M.F., P. Fang, M. He and Y.L. Xie. 2005. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuOAl_2O_3 catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A**: 243-248
- Mai H., L. Mengfei and F. Ping. 2006. Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in $\text{CuO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR. **JOURNAL OF RARE EARTHS** 24: 188 – 192
- Martinsa L., D. Cardosob, P. Hammera, T. Garetoc, S.H. Pulcinelli and C.V. Santilli. 2011. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General** 398: 59-65
- Mohammeda Y.S., M.W. Mustafa, N. Bashir and A.S. Mokhtar. 2013. Renewable energy resources for distributed power generation in Nigeria: A review of the potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 22: 257-268
- Naika S.P., T. Ryu, Vy Bui, J.D. Miller, N.B. Drinnan and W. Zmierczak. 2011. Synthesis of DME from CO_2/H_2 gas mixture. **Chemical Engineering Journal** 167: 362-368
- Pinkaew K., G. Yang, T. Vitidsant, Y. Jin, C. Zeng, Y. Yoneyama and N. Tsubaki. 2013. A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas. **Fuel** 111: 727-732
- Qi G.X., X.M. Zheng, J.H. Fei and Z.Y. Hou. 2001. Low-temperature methanol synthesis catalyzed over $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ for CO_2 hydrogenation. **Catalysis Letters** 72: 191-196

- Ramaroson E., R. Kieffer and A. Kiennemann. 1982.1. Reaction of carbon dioxide and hydrogen on supported palladium catalysts. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications** 12: 645-646
- Ravichandran J. and B. Sivasankar. 1997. PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF ACID-MODIFIED MONTMORILLONITE AND VERMICULITE. **Clays and Clay Minerals** 45: 854-858
- Sahki R., O. Benlounes, O. Che'rif, R. Thouvenot, M.M. Bettahar and S. Hocine. 2011. Effect of pressure on the mechanisms of the CO₂/H₂ reaction on a co-precipitated CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 103: 391-403
- Sun K., W. Lu, M. Wang and X. Xu. 2004. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Communications** 5: 367–370
- Tanaka Y., T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki and K. Eguchi. 2008. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. **Applied Catalysis A** 238: 11-18
- Tokudome Y., K. Fujita, K. Nakanishi, K. Miura and K. Hirao. 2007. Synthesis of Monolithic Al₂O₃ with Well-Defined Macropores and Mesostructured Skeletons via the Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation. **Chemistry of Materials** 19: 3393-3398
- Wan H., Z. Wang, J. Zhu, X. Li, B. Liu, F. Gao, L. Dong and Y. Chen. 2008. Influence of CO pretreatment on the activities of CuO/g-Al₂O₃ catalysts in CO + O₂ reaction. **Applied Catalysis B: Environmental** 79: 254–261

- Wang L., D. Fang, Xingyun, S. Zhang, Y. Qi and Z. Liu. 2006. Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process. **Journal of Natural Gas Chemistry** 15: 38-44
- Wang S., D. Mao, X. Guo, G. Wu and G. Lu. 2009. Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts. **Catalysis Communications** 10: 1367–1370
- Wengui G., W. Hua, W. Yuhao, G. Wei and J. Miaoyao. 2013. Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts. **JOURNAL OF RARE EARTHS** 31: 470-476
- Yang G., D. Wang, Y. Yoneyama, Y. Tan and N. Tsubaki. 2012.1. Facile synthesis of H-type zeolite shell on a silica substrate for tandem catalysis. **Chemical Communications** 48: 1263–1265
- Yao X., F. Gao b and L. Dong. 2013. The application of incorporation model in γ -Al₂O₃-supported single and dual metal oxide catalysts: A review. **Chinese Journal of Catalysis** 34: 1975–1985
- Yeom K. and C. Bae. 2009. Knock Characteristics in Liquefied Petroleum Gas (LPG)-Dimethyl Ether (DME) and Gasoline-DME Homogeneous Charge Compression Ignition Engines. **Energy & Fuels** 23: 1956–1964
- Yu. A. Izrael, S. M. Semenova, O. A. Anisimov, Yu. A. Anokhina, A. A. Velichko, B. A. Revich, and I. A. Shiklomanov. 2007. The Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Working Group II Contribution. **Russian Meteorology and Hydrology** 32: 551-556

Zeng C., J. Sun, G. Yang, I. Ooki, K. Hayashi, Y. Yoneyama, A. Taguchi, T. Abe and N. Tsubaki. 2013. Highly selective and multifunctional Cu/ZnO/Zeolite catalyst for one-step dimethyl ether synthesis: Preparing catalyst by bimetallic physical sputtering. **Fuel** 112: 140–144

Zhang J., J. Chen, J. Ren and Y. Sun. 2003. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A** 243: 121–133





ภาคผนวก

การคำนวณขนาดผลึกจากการเลี้ยวของรังสีเอ็กซ์

การคำนวณ ขนาดผลึกหาได้จากสมการ Scherrer

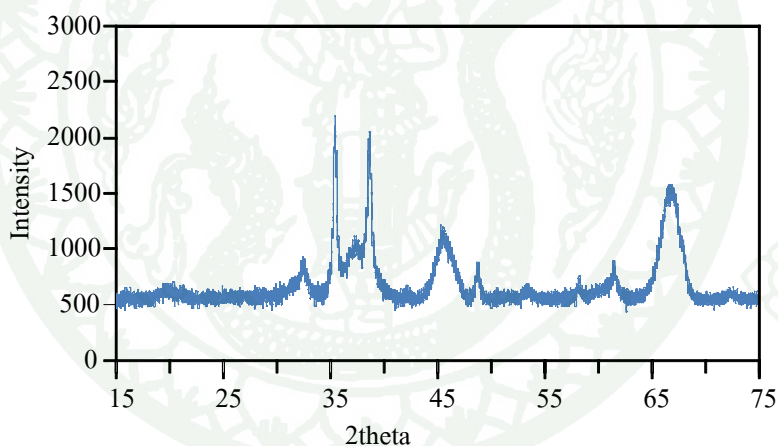
$$d = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \times \frac{180^\circ}{\pi}$$

โดยที่ d = ขนาดผลึกเฉลี่ยของคอปเปอร์ออกไซด์

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (1.54 อังสตรอม)

B = ค่าความกว้างที่ครึ่งความสูงของพีคคอปเปอร์ออกไซด์

ตัวอย่าง การคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ 1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสองขนาด และมีอุณหภูมิคัลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส

จากการทดลองสามารถวัดค่าต่างๆ ได้ดังนี้

$$\lambda = 1.54 \text{ อังสตรอม} \quad B = 0.24 \quad 2\theta = 35.4$$

$$d = [0.89 \times 1.54 \times 10^{-10} \times 180] / [3.14 \times 0.4 \times \cos(17.2)] = 20.63 \text{ นาโนเมตร}$$

การคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การคำนวณค่าร้อยละแปลงผันหาได้จากสมการ

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{2m_{\text{DME}} + m_{\text{MeOH}} + m_{\text{CO}}}{m_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100$$

โดยที่ X_{CO_2} = ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
 m_{DME} = โมลของไดเมทิลอีเทอร์
 m_{MeOH} = โมลของเมทานอล
 m_{CO} = โมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
 $m_{\text{CO}_2, \text{in}}$ = โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า

ตัวอย่าง การคำนวณค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และมีรูปทรงสองขนาด

จากการทดลองสามารถวัดค่าต่างๆที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียสได้ดังนี้

$$m_{\text{DME}} = 5.47 \times 10^{-8} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{MeOH}} = 2.81 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{CO}} = 9.05 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{CO}_2, \text{in}} = 8.63 \times 10^{-6} \text{ โมล}$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{2(5.47 \times 10^{-8}) + 2.81 \times 10^{-7} + 9.05 \times 10^{-7}}{8.63 \times 10^{-6}} \times 100$$

$$= 15 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

การคำนวณค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

การคำนวณค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์หาได้จากสมการ

$$S_{\text{DME}} = \frac{2m_{\text{DME}}}{2m_{\text{DME}} + m_{\text{MeOH}} + m_{\text{CO}}} \times 100$$

$$S_{\text{MeOH}} = \frac{m_{\text{MeOH}}}{2m_{\text{DME}} + m_{\text{MeOH}} + m_{\text{CO}}} \times 100$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO}}}{2m_{\text{DME}} + m_{\text{MeOH}} + m_{\text{CO}}} \times 100$$

โดยที่	S_{DME}	=	ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์
	S_{MeOH}	=	ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอล
	S_{CO}	=	ค่าการเลือกเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
	m_{DME}	=	โมลของไดเมทิลอีเทอร์
	m_{MeOH}	=	โมลของเมทานอล
	m_{CO}	=	โมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
	$m_{\text{CO}_2, \text{in}}$	=	โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า

ตัวอย่าง การคำนวณค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิคลังไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส และมีรูปทรงสองขนาด

จากการทดลองสามารถวัดค่าต่างๆที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียสได้ดังนี้

$$m_{\text{DME}} = 5.47 \times 10^{-8} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{MeOH}} = 2.81 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{CO}} = 9.05 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

$$S_{\text{DME}} = \frac{2 \times 5.47 \times 10^{-8}}{2(5.47 \times 10^{-8}) + 2.81 \times 10^{-7} + 9.05 \times 10^{-7}} \times 100$$

$$= 8.44 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$S_{\text{MeOH}} = \frac{2.81 \times 10^{-7}}{2(5.47 \times 10^{-8}) + 2.81 \times 10^{-7} + 9.05 \times 10^{-7}} \times 100$$

$$= 21.69 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{9.05 \times 10^{-7}}{2(5.47 \times 10^{-8}) + 2.81 \times 10^{-7} + 9.05 \times 10^{-7}} \times 100$$

$$= 69.89 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

การคำนวณค่าผลได้ของสารประกอบออกซิเจนเนต (ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล) ที่สังเคราะห์ได้

การคำนวณค่าผลได้ของสารประกอบออกซิเจนเนต (ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล) หาได้จากสมการ

$$STY_{DME} = \frac{F(X_{DME})(M.W._{DME})}{W_{cat.}}$$

$$STY_{MeOH} = \frac{F(X_{MeOH})(M.W._{MeOH})}{W_{cat.}}$$

$$F = \frac{V}{V_{STP}}, \quad X_{DME} = \frac{2m_{DME}}{m_{CO_2in}}, \quad X_{MeOH} = \frac{m_{MeOH}}{m_{CO_2in}}$$

โดยที่	STY_{DME}	=	ค่าผลได้ไดเมทิลอีเทอร์ ($g_{DME}/(kg_{cat} \cdot h)$)
	STY_{MeOH}	=	ค่าผลได้เมทานอล ($g_{MeOH}/(kg_{cat} \cdot h)$)
	F	=	อัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (mole/h)
	V	=	อัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (sccm)
	V_{STP}	=	ปริมาตรก๊าซที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน มีค่าเท่ากับ 22.4 L/mole
	X_{DME}	=	ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลอีเทอร์
	X_{MeOH}	=	ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล
	$M.W._{DME}$	=	น้ำหนักโมเลกุลของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 46.07 g/mol
	$M.W._{MeOH}$	=	น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอลเท่ากับ 32.05 g/mol
	W_{cat}	=	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (kg)
	m_{DME}	=	โมลของไดเมทิลอีเทอร์
	m_{MeOH}	=	โมลของเมทานอล
	m_{CO}	=	โมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

$$m_{\text{CO}_2,\text{in}} = \text{โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า}$$

ตัวอย่าง การคำนวณค่าผลได้ของสารประกอบออกซิเจนเนต (ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอล) ที่สังเคราะห์ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีอุณหภูมิกลั่นไอน้ำเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส และมีวฏุนสองขนาด

จากการทดลองสามารถวัดค่าต่างๆที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียสได้ดังนี้

$$V = 15 \text{ sccm}$$

$$m_{\text{DME}} = 5.47 \times 10^{-8} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{MeOH}} = 2.81 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{CO}} = 9.05 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

$$m_{\text{CO}_2,\text{in}} = 8.63 \times 10^{-6} \text{ โมล}$$

$$W_{\text{cat.}} = 0.5 \text{ กรัม}$$

$$F = \frac{15 \times 60}{22.4 \times 1000}$$

$$= 0.04 \text{ mole/h}$$

$$X_{\text{DME}} = \frac{2(5.47 \times 10^{-8})}{8.63 \times 10^{-6}}$$

$$= 0.0127$$

และ

$$X_{\text{MeOH}} = \frac{2(2.81 \times 10^{-7})}{8.63 \times 10^{-6}}$$

$$= 0.0325$$

$$\text{STY}_{\text{DME}} = \frac{(0.04)(0.0127)(46.07)(1000)}{0.5}$$

$$= 46.88 \text{ g}_{\text{DME}}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$$

$$\text{STY}_{\text{DME}} = \frac{(0.04)(0.0325)(32.05)(1000)}{0.5}$$

$$= 83.8 \text{ g}_{\text{MeOH}}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$$

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นาย ทินวัฒน์ เพิ่มศิริวานิชย์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	7 พฤศจิกายน 2532
สถานที่เกิด	อำเภอบางเขน จังหวัดกรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการทุนการศึกษาระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

