



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	ภาควิชา
เรื่อง	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้เมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ Synthesis of Copper-Nickel/SBA-15 from Rice Husk Ash (RHA) Catalyst for Dimethyl Carbonate Production by Using Methanol and Carbon Dioxide
นามผู้วิจัย	นายเขมมาชาติ ศรีบุญจำ
ได้พิจารณาเห็นชอบโดย	
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	(..... รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	(..... ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D.)
หัวหน้าภาควิชา	(..... รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(..... รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตโดยใช้เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์

Synthesis of Copper-Nickel/SBA-15 from Rice Husk Ash (RHA) Catalyst for Dimethyl Carbonate Production by Using Methanol and Carbon Dioxide

โดย

นายเข้มมาชาติ ศรีบุญขำ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เขมมาชาติ ศรีบุญขำ 2557: การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ ปรินูญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขา วิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงคาอุยฉาย, Ph.D. 111 หน้า

งานวิจัยนี้มีเป้าหมาย ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) จากเมทานอล (CH_3OH) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ถูกเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้เถ้าแกลบ (RHA) เป็นแหล่งให้ซิลิกา และใช้ Pluronic P123 เป็นสารกำหนดโครงสร้าง จากนั้นทำการโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล ลงบนตัวรองรับ ด้วยวิธีการจุ่มชุบแบบแห้ง ซึ่งตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี X-Ray Diffraction (XRD), Nitrogen Adsorption/Desorption, Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Temperature Programmed Reduction (TPR) ผลที่เกิดขึ้น คือ ตัวรองรับ SBA-15 ที่เตรียมโดยใช้เถ้าแกลบร้อยละ 50 (50RSBA) มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นระเบียบ จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเร่งปฏิกิริยาการผลิต DMC ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ชนิด แพคเบด ภายใต้ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และความดัน 1.2 เมกะปาสกาล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni/50RSBA มีประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยให้ค่าการแปลงผันของเมทานอล และร้อยละผลได้ของ DMC เท่ากับร้อยละ 26.7 และร้อยละ 4.30 ต่อ 0.5 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ และจากการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะ โมลิบดีนัม (5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA) พบว่า โลหะ โมลิบดีนัมช่วยเพิ่มเสถียรภาพ และการกระจายตัวโลหะคอปเปอร์-นิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถเพิ่มค่าร้อยละผลได้ของ DMC เป็นร้อยละ 5.04 ต่อ 0.5 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลายมือชื่อนิพนธ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Khemmachat Sriboonkham 2014: Synthesis of Copper-Nickel/SBA-15 from Rice Husk Ash (RHA) Catalyst for Dimethyl Carbonate Production by Using Methanol and Carbon Dioxide. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 111 pages.

The aim of this research is to synthesize the mesoporous SBA-15 supported Cu-Ni bimetallic catalyst for direct synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) from Methanol (CH_3OH) and Carbon Dioxide (CO_2). The SBA-15 was synthesized, using Rice Husk Ash (RHA) as a silica sources and Pluronic P123 as a directing agent via a Sol-Gel process. And Cu-Ni bimetal was loaded on the support by incipient wetness impregnation method. The mesoporous SBA-15 and the synthesized Cu-Ni/50RSBA were characterized by using X-Ray Diffraction (XRD), Nitrogen Adsorption/Desorption, Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and Temperature Programmed Reduction (TPR). The results reveal that the morphology of SBA-15 prepared from 50% Rice Husk Ash (50RSBA) consists of curve-rod like silicas and well-ordered hexagonal array of mesopores. The catalytic activities were evaluated in a continuous packed bed reactor by the DMC production under the reaction conditions of temperature of 110 °C and pressure of 1.2 MPa. The results showed that the catalyst with bimetal loading of 5 wt% (5% Cu-Ni/50RSBA) exhibited the highest catalytic activities with the methanol conversion and DMC yield were 26.7 % and 4.30 % at 0.5 gram of catalyst. Moreover, the Molybdenum modified catalyst (5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA) showed greater beneficial effects on the stabilization and dispersion of copper and nickel on the catalyst support and improved the DMC yield to 5.04 % at 0.5 gram of catalyst.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงคาอุยฉาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานติส สุดสาคร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร. มาณพ เจริญไชยตระกูล และรองศาสตราจารย์ ดร. พชรินทร์ วรธนกุล ที่ให้ความดูแลเอาใจใส่ ให้คำแนะนำ คำปรึกษาในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดการศึกษาวิจัย และช่วยตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้ราบรื่นผ่านไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำวิทยานิพนธ์ และ ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน รวมถึง พี่และน้องในภาควิชาวิศวกรรมเคมี โดยเฉพาะในห้องปฏิบัติการของรองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงคาอุยฉาย ที่ให้กำลังใจ และสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัย และพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ให้การสนับสนุนในด้านทุนการศึกษาและการทำวิจัย พร้อมทั้งส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแด่ บิดา มารดาและคณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่าง ๆ สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดามารดา และครอบครัวที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

เขมมาชาติ ศรีบุญจำ

มิถุนายน 2557

สารบัญ

หน้า

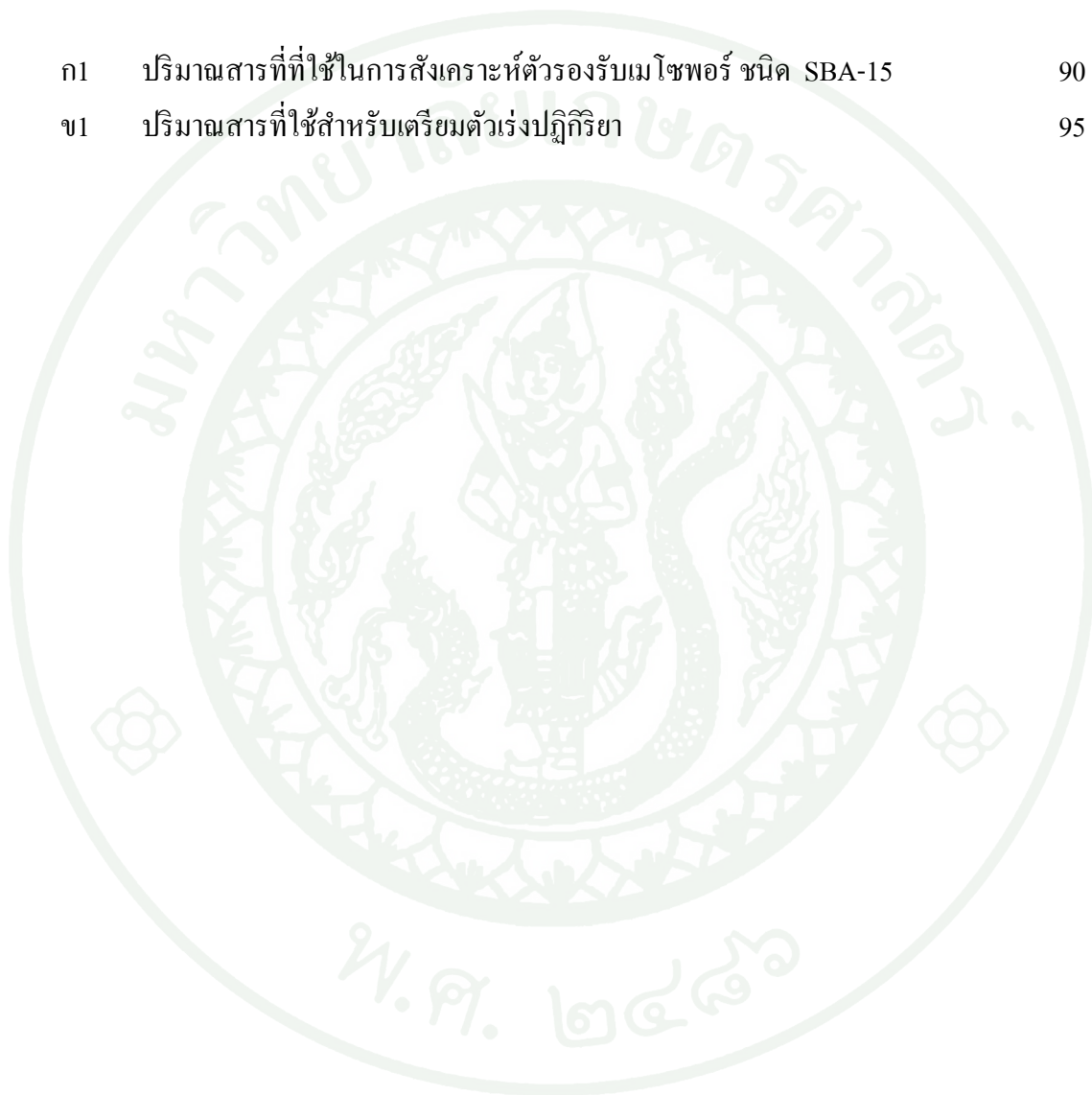
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	40
อุปกรณ์	40
วิธีการ	46
ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	54
สรุปและข้อเสนอแนะ	79
สรุป	79
ข้อเสนอแนะ	80
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	81
ภาคผนวก	88
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับ เมโซ- พอร์ ชนิด SBA-15	89
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	94
ภาคผนวก ค กราฟเทคนิค Thermogravimetric Analysis และ Differential Thermal Analysis (TGA/DTA)	97
ภาคผนวก ง XRD pattern มาตรฐาน	99
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโต กราฟี	101
ภาคผนวก ฉ การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี	108
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	111

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	การพัฒนาพื้นผิวของ SBA-15 ด้วยวิธีต่างๆ	6
2	ผลของอุณหภูมิและสารกำหนดโครงสร้าง Poly (Alkylene-Oxide) Triblock ต่อสมบัติทางกายภาพของ SBA-15	9
3	คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไดเมทิลคาร์บอนเนต	11
4	เปรียบเทียบความเป็นพิษและสมบัติทางพิษวิทยาของไดเมทิลคาร์บอนเนตกับฟอสจีนและไดเมทิลซัลเฟต (DMS)	11
5	ค่าออกเทนของน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของอัลคิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน	13
6	ค่า Atom Economy Factor. ของวิธีการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตด้วยปฏิกิริยาต่างๆ	16
7	ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสาร ไดเมทิลคาร์บอนเนต คาร์บอนไดออกไซด์ เมทานอล และน้ำ	18
8	ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับการสังเคราะห์โดยตรงของ DMC จาก CO ₂ และเมทานอล	19
9	การใช้งานคาร์บอนไดออกไซด์ในอุตสาหกรรมทางเคมี	24
10	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ	26
11	สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
12	ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	50
13	พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA	59
14	พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของ 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA	74
15	สรุปค่าการแปลงผันของเมทานอล และร้อยละผลได้ของ DMC ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	78

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
ก1	ปริมาณสารที่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15	90
ข1	ปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	95



สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	วัสดุเมโซพอร์ในกลุ่ม M41S (ก) MCM 41 (ข) MCM 48 และ (ค) MCM 50	5
2	โครงสร้างของเมโซพอร์ ชนิด SBA-15	6
3	สรุปขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์ ชนิด SBA-15	8
4	โครงสร้างของไดเมทิลคาร์บอนเนต	10
5	ปฏิกิริยาการเติมหมู่เมทิลด้วยไดเมทิลคาร์บอนเนตในฟีนิลอะซิโตนไตรล์	13
6	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตจากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ	15
7	แนวทางการสังเคราะห์สารต่างๆ จากก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์	23
8	แกลบและเถ้าแกลบ	25
9	กระบวนการโซล-เจล	28
10	ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการจุ่มซุบ	29
11	ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	31
12	กลไกการเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไปได้สำหรับการผลิต DMC บน Cu-Ni/MWCNTs	38
13	เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น Rigaku TTRAX III	41
14	เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว ยี่ห้อ Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb-1-C	42
15	เครื่อง Thermal Analysis (DTA/TGA) ยี่ห้อ TA Instrument รุ่น STD 2960	42
16	ชุดทดสอบ Temperature programmed reduction (TPR)	43
17	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 LaB6	43
18	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410 ต่อกับชุดเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) ยี่ห้อ Oxford รุ่น ISIS 300	44
19	เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 5890 Series II ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด FID (Flame Ionization Detector) และคอลัมน์ชนิด HP-1	44

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์และการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต	51
21	XRD pattern (ก) SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากแก้วแกลบ (ข) SBA-15 มาตรฐาน	55
22	ภาพถ่าย TEM ด้านบน (Top View) ของ SBA-15 (ก) 100TSBA (ข) 50RSBA (ค) 75RSBA และ (ง) 100RSBA	57
23	ภาพถ่าย TEM ด้านข้าง (Side View) ของ SBA-15 (ก) 100TSBA (ข) 50RSBA (ค) 75RSBA และ (ง) 100RSBA	58
24	ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของ 50RSBA และ Cu-Ni/50RSBA	60
25	การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ SBA-15 และ Cu-Ni/SBA-15	61
26	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) CuO/SBA-15 (ข) NiO/SBA-15 และ (ค) Cu-Ni/SBA-15	62
27	XANES Spectra ของโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil, Cu (I) และ Cu (II)	64
28	Derivative XANES Spectra ของโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil, Cu (I) และ Cu (II)	64
29	XANES Spectra ของ Cu-Ni/50RSBA เทียบกับโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน	65
30	Derivative XANES Spectra ของ Cu-Ni/50RSBA กับโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน	66
31	Elemental Mapping ของโลหะคอปเปอร์ (จุดสีม่วง) และโลหะนิกเกิล (จุดสีเหลือง) (ก) 5%Cu-Ni/50RSBA (ข) 10%Cu-Ni/50RSBA (ค) 15%Cu-Ni/50RSBA	67
32	TPR Profile ของ CuO/SBA-15, NiO/SBA-15 และ CuO-NiO/SBA-15	69
33	ค่าการแปลงผันของเมทานอลในการผลิต DMC ด้วย Cu-Ni/50RSBA	71
34	ร้อยละผลได้ของ DMC จากการเร่งปฏิกิริยาด้วย Cu-Ni/50RSBA	71

สารบัญญภาพ (ต่อ)

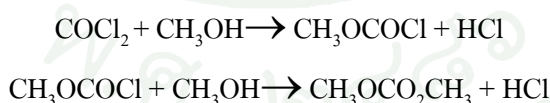
ภาพที่		หน้า
35	Elemental Mapping ของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA (ก) โลหะ Cu (จุดสีฟ้า) และ Ni (จุดสีม่วง) (ข) โลหะ Mo (จุดสีเหลือง)	75
36	ค่าการแปลงผันของเมทานอลในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेटด้วย 5%Cu-Ni/50RSBA และ 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA	76
37	ร้อยละผลได้ของ DMC ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วย 5% Cu-Ni /2.5%Mo-50RSBA และ 5%Cu-Ni/50RSBA	77
ภาพผนวกที่		
ค1	TGA/DTA curve ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15	98
ง1	XRD pattern มาตรฐานของ SBA-15	100
ง2	XRD pattern มาตรฐานของ CuO (Tenorite R120076)	100
ง3	XRD pattern มาตรฐานของ NiO (ICDD 04-002-0665)	100
จ1	ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	102
จ2	Calibration Curve สำหรับเมทานอล	104
จ3	Calibration Curve สำหรับไดเมทิลคาร์บอนेट	106

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ
เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์

**Synthesis of Copper-Nickel/SBA-15 from Rice Husk Ash (RHA) Catalyst
for Dimethyl Carbonate Production by Using Methanol and Carbon Dioxide**

คำนำ

จากสภาวะปัญหาโลกร้อนในปัจจุบันทำให้หลายหน่วยงาน ตระหนักถึงความสำคัญ
ทางด้านปัญหาสิ่งแวดล้อม และมลพิษมากขึ้นรวมถึงการใช้สารเคมีในภาคอุตสาหกรรมที่ส่งผลต่อ
สิ่งแวดล้อม และสุขภาพของมนุษย์ ภาคอุตสาหกรรมซึ่งเป็นภาคส่วนขนาดใหญ่ และมีการใช้
สารเคมีเป็นปริมาณมาก ดังนั้นการลดและใช้สารเคมีอื่น เพื่อทดแทนการใช้สารเคมีที่สร้างมลพิษ
และเป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม จึงเป็นอีกส่วนที่มีความสำคัญ มีหลายงานวิจัย
ทำการศึกษาเกี่ยวกับสารเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และให้ความสนใจกับสาร ไดเมทิล
คาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate, DMC) ซึ่งจัดเป็นสารที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Green Reagent)
ใช้เป็น Methylation Agent และ Fuel Oxygenate Additive ในอดีต DMC ถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยา
ระหว่างฟอสจีน (Phosgene) กับ เมทานอล ผ่านกระบวนการเมทิลคลอโรฟอเมต (Methyl
Chloroformate) ตามปฏิกิริยา



แต่ไม่เป็นที่แพร่หลาย เนื่องจากความเป็นพิษของฟอสจีน (Keller *et al.*, 2010) ปัจจุบันมีการผลิต
DMC เชิงพาณิชย์ จากปฏิกิริยา ระหว่าง Propylene Carbonate กับเมทานอล (Methanol Ester
Interchange Reaction) และจากปฏิกิริยาระหว่าง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมทานอล และ
ออกซิเจนผ่านกระบวนการ Methanol Carbonyl Oxide Process

ได้มีความพยายามสังเคราะห์ DMC โดยตรงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล (Guo *et al.*, 2008; Yoshida *et al.*, 2006) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวการหลักที่ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจก ในอุตสาหกรรมการแยกก๊าซจากแหล่งก๊าซธรรมชาติจะมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้เป็นวัตถุดิบหลัก ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเตจะก่อให้เกิดประโยชน์ทั้งในแง่การแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังเป็นการนำก๊าซเสียจากกระบวนการผลิตมาใช้ให้เกิดประสิทธิภาพสูงที่สุด

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเตจาก เมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ปัญหาหลักที่พบในปฏิกิริยาสถานะของเหลว คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับมาใช้ใหม่ยาก การเกิดปฏิกิริยาใช้ความดันสูง และการเสื่อมสภาพเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันมีการพัฒนาคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นการทำงานของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ทั้งในกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ เติตระอัลคอกไซด์ของโลหะ K_2CO_3 , ZrO_2 , $H_3PW_{12}O_4-ZrO_2$, $H_3PO_4-V_2O_5$ และ Cu-Ni/VSO แต่อัตราการเกิดไดเมทิลคาร์บอนเตยังอยู่ในปริมาณที่ต่ำ (Bian *et al.*, 2009a; Bian *et al.*, 2009b)

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ โดยคาดหวังว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเต จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Cu-Ni/SBA-15 และนำแก้วเคลือบมาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการสังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15 ซึ่งเป็นวัสดุเมโซพอร์ซิลิกา ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ มีพื้นที่ผิวสูง มีความทนทานต่อ ความร้อน ความดัน และสารเคมีได้ดี และสามารถพัฒนาคุณสมบัติได้หลากหลาย เนื่องจากมีความเข้มข้นของหมู่ Silanol (Si-OH) สูง (Zhang *et al.*, 2005)

วัตถุประสงค์

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ – นิกเกิล บนตัวรองรับ ชนิด SBA-15 ที่เตรียมจากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์
2. ศึกษาผลของปริมาณโลหะ คอปเปอร์ และนิกเกิล ในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์
3. ศึกษาผลของโลหะ โมลิบดีนัม ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ – นิกเกิล บนตัวรองรับ ชนิด SBA-15 ที่มีต่อการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์

ขอบเขตการวิจัย

1. รวบรวมข้อมูลทางวิชาการ ข้อมูลทางเทคนิค รวมถึงสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้อง
2. ดำเนินการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 โดยใช้เถ้าข้าวเป็นวัตถุดิบหลัก และใช้ Pluronic P123 เป็นสารกำหนดโครงสร้าง
3. ทำการโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ ชนิด SBA-15 ในอัตราส่วน น้ำหนัก 1 ต่อ 1 ที่ร้อยละ 5, 10 และ 15 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation)
4. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนตจากเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ชนิด แพคเบด (Packed Bed Reactor) ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ความดัน 1.2 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 150 นาที
5. ประมวลผล วิเคราะห์ผล สรุปผล และจัดทำรายงาน

การตรวจเอกสาร

วัสดุรูพรุน

วัสดุรูพรุน (Porous Material) หรือ วัสดุที่ประกอบด้วยรูพรุน โครงสร้างของวัสดุรูพรุนจะเป็นของแข็ง และภายในรูพรุนมักเต็มไปด้วยของเหลวหรือก๊าซ จะมีสัดส่วนปริมาตรของรูพรุนต่อปริมาตรทั้งหมด (Porosity) อยู่ในช่วง 0.2 – 0.95 เช่น ดินและท่อคาร์บอนขนาดนาโน เป็นต้นรูพรุนที่เกิดขึ้นมี 2 ชนิด ได้แก่

1. รูพรุนแบบเปิด คือ รูพรุนที่เชื่อมต่อกับภายนอกวัสดุ นิยมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากภายในรูพรุนจะเพิ่มพื้นที่ในการเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งหมด
2. รูพรุนแบบปิด คือ รูพรุนที่ไม่มีช่องว่างเชื่อมต่อกับวัสดุ นิยมนำไปใช้เป็นฉนวนสำหรับป้องกันเสียงหรือความร้อน

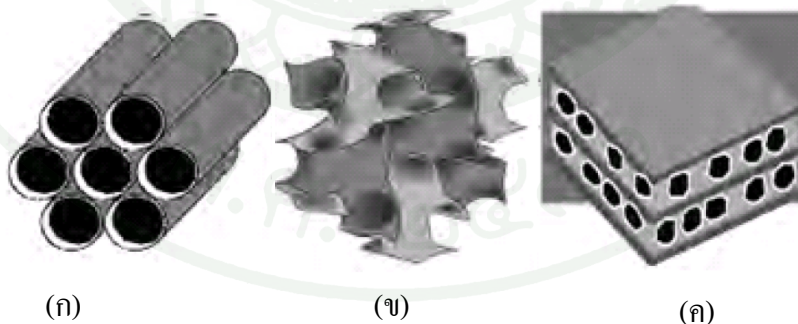
ประเภทของวัสดุรูพรุนได้ถูกแบ่งตามขนาดของรูพรุน โดย The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Taguchi and Schüth, 2005) ดังนี้

1. วัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous Material) คือ วัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ได้แก่ ซีโอไลต์, Metal Organic Framework (MOF) นิยมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ และการแลกเปลี่ยนไอออน โดยเฉพาะซีโอไลต์ที่มีลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนสม่ำเสมอและมีช่วงการกระจายตัวนั้นแคบ
2. วัสดุรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous Material) คือ วัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร ได้แก่ แอโรเจล (Aerogel) วัสดุชนิด M41S เช่น MCM-41, MCM-48 และ SBA-15 เป็นต้น
3. วัสดุรูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous Material) คือ วัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร ได้แก่ อินเวอร์สโอปอล (Inverse Opals) โฟม (Foams)

1. เมโซพอร์ ชนิด SBA-15

วัสดุเมโซพอร์ เป็นวัสดุรูพรุนที่มีขนาดของ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ในช่วง 2 – 50 นาโนเมตร โดยทั่วไปวัสดุเมโซพอร์จะมีรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูง และเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวมาก ช่วยในการกระจายตัว และการดูดซับของสาร โมเลกุลใหญ่ได้ดีกว่าวัสดุไมโครพอร์ ที่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับการแยกสารและการเร่งปฏิกิริยาของสาร โมเลกุลใหญ่ (Fedeyko *et al.*, 2006) ซึ่งวัสดุเมโซพอร์ ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในการเร่งปฏิกิริยา การส่งและการควบคุมยา ไบโอเซนเซอร์ เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ การดูดซับ และใช้เป็นเมมเบรนในการแยกสาร

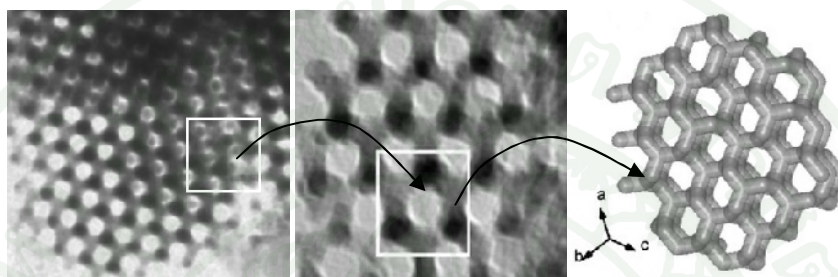
วัสดุเมโซพอร์ ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1990 โดยนักวิจัยในประเทศญี่ปุ่น และต่อมาถูกผลิตในห้องปฏิบัติการโมบิลคอร์ปอเรชัน (Mobil Corporation) ในกลุ่มของ M41S ดังภาพที่ 1 ประกอบด้วย MCM-41, MCM-48 และ MCM-50 ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์และการใช้ประโยชน์ที่แตกต่างกัน ขึ้นกับลักษณะทางโครงสร้างของวัสดุเมโซพอร์นั้นๆ ต่อมาในปี 1998 วัสดุเมโซพอร์ชนิด SBA-15 (Santa Barbara Amorphous no 15) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย Zhao *et al.* (1998b) ซึ่ง SBA-15 เป็นวัสดุเมโซพอร์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่อยู่ในช่วง 4.6 – 30 นาโนเมตร และยังมีคุณสมบัติทนทานต่อความร้อน ความดันและสารเคมี ดังนั้นจึงเป็นวัสดุเมโซพอร์ตัวหนึ่งที่ถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ



ภาพที่ 1 วัสดุเมโซพอร์ในกลุ่ม M41S (ก) MCM 41 (ข) MCM 48 และ (ค) MCM 50

ที่มา: Zhao *et al.* (1998b)

วัสดุเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนเป็นรูปหกเหลี่ยมเรียงตัว อย่างเป็นระเบียบ (ภาพที่ 2) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า 1000 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดของรูพรุนสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามสภาวะการสังเคราะห์ มีขนาดตั้งแต่ 4 – 30 นาโนเมตร พลังของรูพรุนมีความหนาแน่นกว่า เมโซพอร์ชนิดอื่น และอนุภาคของผลึกมีขนาดเล็ก



ภาพที่ 2 โครงสร้างของเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

ที่มา: Rossinyol *et al.* (2007)

นอกจากนี้ ข้อดีสำหรับการใช้ SBA-15 เป็นตัวรองรับ คือ มีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง สามารถทนต่อ ความร้อน ความดัน และสารเคมีได้ดี และพื้นที่ผิวของ SBA-15 สามารถพัฒนาคุณสมบัติได้หลากหลายดังแสดงในตารางที่ 1 เนื่องจากมีความเข้มข้นของหมู่ Silanol สูง (Zhang *et al.*, 2005)

ตารางที่ 1 การพัฒนาพื้นที่ผิวของ SBA-15 ด้วยวิธีต่างๆ

Modifying SBA-15	Methods of synthesis	Properties
AP-SBA-15 (aminopropyl-SBA- 15)	One-step post grafting	$S_{\text{BET}} = 524 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 6.5 \text{ nm}$
Imi-SBA-15 (Imidazole SBA-15)	Two-step post grafting	$S_{\text{BET}} = 362 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 5.6 \text{ nm}$
Tri-SBA-15 (Triazole SBA-15)	Two-step post grafting	$S_{\text{BET}} = 435 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 5.8 \text{ nm}$

ตารางที่ 1 (ต่อ)

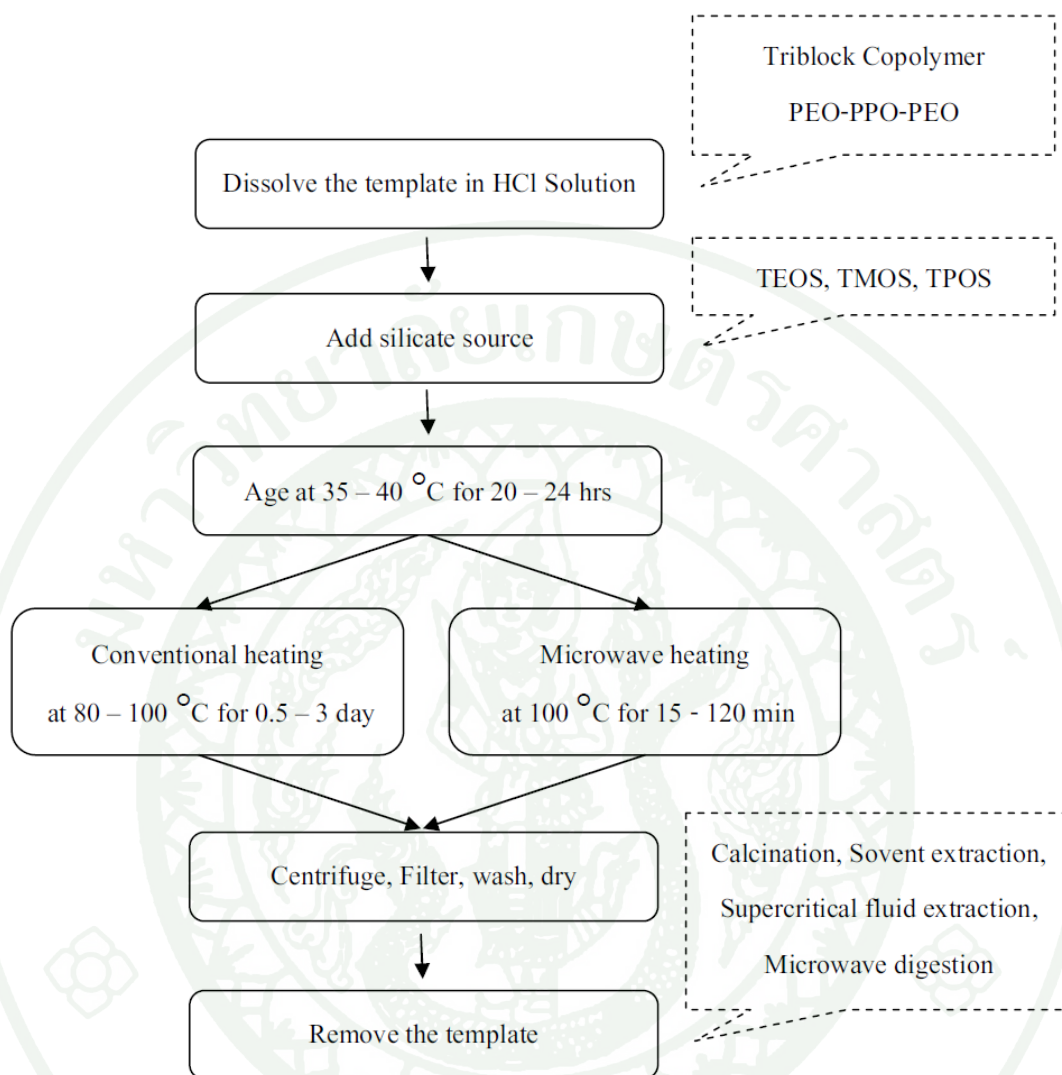
Modifying SBA-15	Methods of synthesis	Properties
Organically modified Ti -SBA-15	Direct synthesis	$S_{\text{BET}} = 1004 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 1.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 7.4 \text{ nm}$
20%Ti-SBA-15	Post-grafting	$S_{\text{BET}} = 566.4 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 6.07 \text{ nm}$
Co-SBA-15	Direct synthesis	$S_{\text{BET}} = 747.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 4.68 \text{ nm}$
Pb-SBA-15	Direct synthesis	$S_{\text{BET}} = 648.9 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{VP} = 0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$ $D_p = 4.43 \text{ nm}$

ที่มา: Rahmat *et al.* (2010)

2. การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์ชนิด SBA-15

วัสดุเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ Triblock Copolymer P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และใช้ Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) หรือ Tetramethyl Orthosilicate (TMOS) เป็นแหล่งของซิลิกา โดยวิธีการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 สามารถสรุปได้ดังภาพที่ 3

สำหรับลักษณะทางกายภาพของ SBA-15 ที่ได้จะขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ค่า pH สารกำหนดโครงสร้าง และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ค่าพีเอชที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ คือ สภาวะกรดที่ pH ประมาณ 1 เนื่องจากถ้าค่าพีเอชมากกว่านี้จะส่งผลให้ไม่เกิดการก่อตัวเป็นเจล (Zhao *et al.*, 1998a) ผลของอุณหภูมิ และสารกำหนดโครงสร้างที่มีผลต่อสมบัติของ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ แสดงได้ดังตารางที่ 2



ภาพที่ 3 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

ตารางที่ 2 ผลของอุณหภูมิและสารกำหนดโครงสร้าง Poly (Alkylene-Oxide) Triblock ต่อสมบัติทางกายภาพของ SBA-15

Block Copolymer	Reaction Temp. (°C)	BET Surface Area (m ² /g)	Pore Size (Å)	Pore Volume (cm ³ /g)	Wall Thickness (Å)
EO ₅ PO ₇₀ EO ₅	35	630	100	1.04	35
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35	690	47	0.56	64
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 80 ^a	780	60	0.8	53
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 80 ^a	820	77	1.03	38
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 90 ^a	920	85	1.23	36
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 100 ^a	850	89	1.17	31
EO ₁₇ PO ₅₅ EO ₁₇	40	770	46	0.7	47
EO ₂₀ PO ₃₀ EO ₂₀	60	1000	51	1.26	39
EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆	40	960	60	1.08	42
EO ₁₃ PO ₇₀ EO ₁₃	60	950	59	1.19	34
EO ₁₉ PO ₃₃ EO ₁₉	60	1040	48	1.15	34

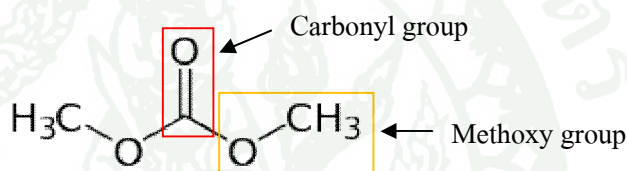
หมายเหตุ ^aReaction at 35 °C for 20 h, then heating to the higher temperature for 24 h, or for the second entry for 80 °C, 48 h.

ที่มา: Zhu *et al.* (2013)

ไดเมทิลคาร์บอเนต

1. คุณสมบัติทั่วไป

ไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) เป็นสารประกอบอินทรีย์ประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิล 1 หมู่ สร้างพันธะกับหมู่เมทอกซี 2 หมู่ มีสูตรเป็น $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$ ดังภาพที่ 4 มีลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี ไร้ไฟ มีความเป็นพิษต่ำ มีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพสูง ซึ่งถือเป็น “Green Reagent” ตามหลักของ เคมีสีเขียว (Keller *et al.*, 2010) คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไดเมทิลคาร์บอเนตแสดงดังตารางที่ 3



ภาพที่ 4 โครงสร้างของไดเมทิลคาร์บอเนต

ไดเมทิลคาร์บอเนต มีคุณสมบัติเป็น นิวคลีโอไฟล์ คือ โมเลกุลที่สามารถให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่ เพื่อใช้ในการสร้างพันธะเช่นเดียวกับ ฟีนอล และแอมมีนชนิดปฐมภูมิ กระบวนการสังเคราะห์ทางอินทรีย์ไดเมทิลคาร์บอเนตถูกใช้เป็นสารเติมหมู่คาร์บอนิล (Carbonylation Agent) ในการผลิตพอลิคาร์บอเนต และไอโซไซยาเนต แทนฟอสจีนซึ่งเป็นสารที่มีพิษ และถูกใช้เป็นสารเติมหมู่เมทิล (Methylation Agent) แทนไดเมทิลซัลเฟตและเมทิลเฮไลด์ (Keller *et al.*, 2010) ความเป็นพิษของไดเมทิลคาร์บอนิลเทียบกับฟอสจีน และไดเมทิลซัลเฟต แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 3 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไดเมทิลคาร์บอนेट

Properties	Value
Melting Temperature (°C)	4.6
Vaporization Temperature (°C)	90.3
Density (g/cm ³)	1.07
Flash Point (°C)	21.7
Azeotrope	Water, Alcohols
ΔH_{vap} (kcal/kg)	88.2
Water Solubility (g/100 g)	13.9
Dielectric Constant (ϵ)	3.087
Dipolar Moment (μ, D)	0.91

ที่มา: Keller *et al.* (2010)

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบความเป็นพิษและสมบัติทางพิษวิทยาระหว่างไดเมทิลคาร์บอนิล กับฟอสจีน และไดเมทิลซัลเฟต (DMS)

Property	DMC	Phosgene	DMS
Oral Acute Toxicity (rats)	LD ₅₀ 13.8g/kg		LD ₅₀ 440mg/kg
Acute Toxicity per Contact (cavy)	LD ₅₀ >2.5g/kg		
Acute Toxicity per Inhalation(rats)	LC ₅₀ 140mg/L(4h)	LC ₅₀ 16mg/m ³ (75min)	LC ₅₀ 1.5mg/L(4h)
Mutagenic Properties	None		Mutagenic
Irritating Properties (rabbits, eyes, skin)	None	Corrosive	

ตารางที่ 4 (ต่อ)

Property	DMC	Phosgene	DMS
Biodegradability (OECD301C)	>90%(28days)	RapidHydrolysis	Rapid Hydrolysis
Acute Toxicity (fish)(OECD203)	NOEC ^a 1000mg/L		LC ₅₀ 10-100mg/L (96h)
Acute Toxicity on Aerobial Bacteria of Wastewaters (OECD209)	EC ₅₀ >1000mg/L		

หมายเหตุ ^aNOEC = Concentration which does not produce any effect.

ที่มา: Tundo and Selva (2002)

2. การประยุกต์ใช้งาน

ไดเมทิลคาร์บอนेट ถูกนำมาใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรม (Guo *et al.*, 2008) ได้แก่

2.1 สารเติมแต่งในเชื้อเพลิง

ไดเมทิลคาร์บอนेटยังถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยสามารถใช้เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซินแทน Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) เนื่องจากไดเมทิลคาร์บอนेटมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างสูงกว่า Methyl tert-butyl ether (DMC 53.3%O, MTBE 18.2%O) (Delledonne *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2013) ซึ่งการที่มีปริมาณของออกซิเจนในโครงสร้างมากกว่าจะช่วยเพิ่มการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงได้ดีขึ้น ดังนั้นจึงเป็นการลดระดับไอเสียของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ฟอร์มาลดีไฮด์ และไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เกิดการเผาไหม้หรือเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ค่าออกเทนของน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของอัลคิลคาร์บอนेटที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 5 (Keller *et al.*, 2010)

ตารางที่ 5 ค่าออกเทนของน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของอัลคิลคาร์บอเนตที่แตกต่างกัน

	Dimethyl carbonate	Diethyl carbonate	Dipropy lcarbonate	Dibutyl carbonate
Octane number	116	105	106	88

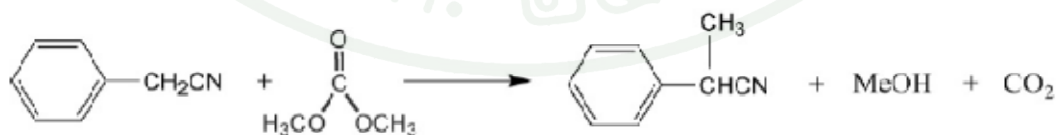
ที่มา: Keller *et al.* (2010)

2.2 ใช้ในการกระบวนการผลิตอะโรมาติกพอลิคาร์บอเนตและไอโซไซยาเนต

ในอคิดฟอสจีน (COCl₂) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างแพร่หลาย อาทิเช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมเกษตรเคมี (Ballivet-Tkatchenko *et al.*, 2011) แต่เนื่องจากฟอสจีนเป็นสารที่มีพิษสูง และมีฤทธิ์กัดกร่อนดังแสดงในตารางที่ 4 ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการนำไดเมทิลคาร์บอเนตมาใช้แทน

2.3 ใช้เป็นสารเติมหมู่เมทิล

ไดเมทิลคาร์บอเนตถือเป็นสารที่ให้หมู่เมทิล (Methylation agent) ที่ดีแก่โมเลกุลที่มีศูนย์กลางเป็น คาร์บอน ออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ (Ono, 1997) ด้วยเหตุนี้จึงถูกนำมาใช้แทนไดเมทิลซันเฟดที่มีความเป็นพิษ ตัวอย่างปฏิกิริยาการเติมหมู่เมทิลด้วยไดเมทิลคาร์บอเนตในฟีนิลอะซิโตไนไตร พบว่าได้ร้อยละผลได้ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ ดังปฏิกิริยาด้านล่าง



ภาพที่ 5 ปฏิกิริยาการเติมหมู่เมทิลด้วยไดเมทิลคาร์บอเนตในฟีนิลอะซิโตไนไตรล์

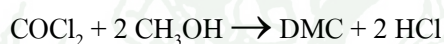
ที่มา: Keller *et al.* (2010)

3. การผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต

ในอดีตไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถสังเคราะห์จากฟอสจีน (COCl_2) ซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม เพื่อให้เป็นไปตามหลักการ Green Chemistry ที่ให้ความสำคัญต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้นักวิจัยหลายๆ กลุ่มได้คิดค้นวิธีการในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตที่เป็นมิตรต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อมมากขึ้น (Delledonne *et al.*, 2001)

ไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารประกอบที่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยหลากหลายปฏิกิริยา สรุปได้ดังภาพที่ 6 ได้แก่

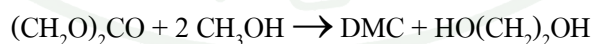
3.1 การสังเคราะห์โดยตรงจากฟอสจีน (Conventional Phosgene Route)



3.2 การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคาร์บอนิลเลชันของเมทานอล (Oxidative Carbonylation of Methanol)



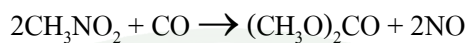
3.3 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของเอทิลีนคาร์บอเนต (Transesterification of Ethylene Carbonate)



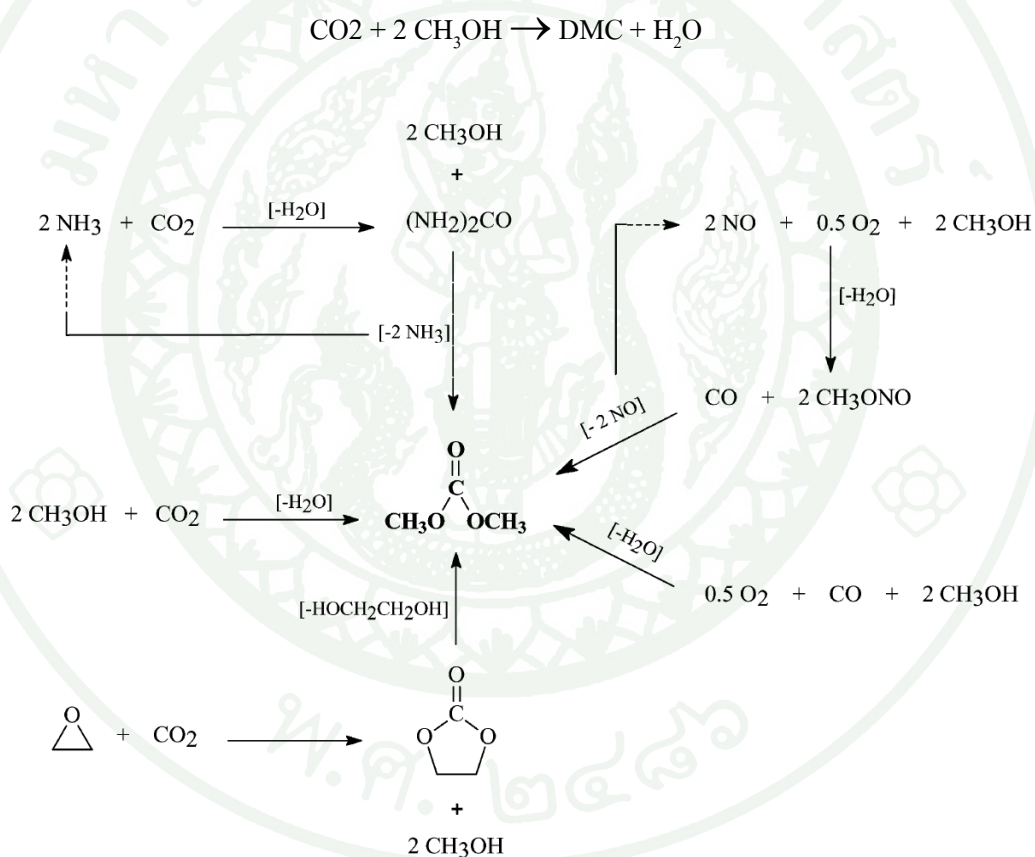
3.4 การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยามะทานอลิซิสของยูเรีย (Methanolysis of Urea)



3.5 การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของเมทิลไนไตรต์ (Carbonylation of Methylnitrite)



3.6 การสังเคราะห์โดยตรงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล (Direct Synthesis of DMC from CO_2 and Methanol)



ภาพที่ 6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตจากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ

ที่มา: Delledonne *et al.* (2001)

จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดังกล่าว เมื่อพิจารณาถึงค่าเปอร์เซ็นต์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ (Atom Economy Factor) คือ กระบวนการที่ให้ผลิตภัณฑ์อันเกิดจากการรวมตัวของมวลสารตั้งต้นสูงสุด และมีการสูญเสียมวลสารที่ใช้น้อยที่สุด ตามสมการที่ 1 พบว่า ผลการศึกษาค่า Atom Economy Factor (Kim *et al.*, 2011) สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 6 (Ballivet-Tkatchenko *et al.*, 2006)

$$\% \text{ Atom Economy} = \frac{\text{MW. of desired product}}{\text{MW. of all reactants}} \times 100 \quad (1)$$

ข้อมูลในตารางชี้ให้เห็นว่า การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล และจากปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคาร์บอนิลเลชันของเมทานอล เป็นปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์สูงที่สุด (AE = 83 %) แต่เมื่อพิจารณาถึงปัญหาภาวะเรือนกระจกที่เกิดขึ้นในปัจจุบันควบคู่ไปด้วย อาจกล่าวได้ว่า การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยลดการเกิดภาวะเรือนกระจก เนื่องจากมีการใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาเป็นสารตั้งต้นในการผลิต ดังนั้นในปัจจุบันนี้จึงได้มีนักวิจัยหลายๆกลุ่มสนใจที่จะนำปฏิกิริยานี้มาทำการศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต

ตารางที่ 6 ค่า Atom Economy Factor ของวิธีการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาต่างๆ

Entry	Feedstock	Product	AE (wt%)
1	$\text{COCl}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{DMC} + 2 \text{HCl}$	55
2	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{DMC} + \text{H}_2\text{O}$	83
3	$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{DMC} + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	59
4	$(\text{NH}_3)_2\text{CO} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{DMC} + 2 \text{NH}_3$	72
5	$\text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{DMC} + \text{H}_2\text{O}$	83

ที่มา: Ballivet-Tkatchenko *et al.* (2011)

4. การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

ไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมลทำปฏิกิริยากับเมทานอล 2 โมลเกิดเป็นไดเมทิลคาร์บอเนต 1 โมลและเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ดังปฏิกิริยาด้านล่าง



จากการศึกษาทางอุณหพลศาสตร์ ของปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอลข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสารต่างๆ ที่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ เมทานอลก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้ำ และไดเมทิลคาร์บอเนต แสดงได้ดังตารางที่ 7 จากการคำนวณหาค่าของความร้อนของปฏิกิริยา ($\Delta_r H^0_{298\text{K}}$) และค่าพลังงานเสรีของกิบส์ ($\Delta_r G^0_{298\text{K}}$) ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอลเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta_r H^0_{298\text{K}} = -27.90 \text{ kJ/mol}$) และไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ ($\Delta_r G^0_{298\text{K}} = 26.21 \text{ kJ/mol} > 0$) เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าความร้อนของปฏิกิริยา ($\Delta_r H^0_{298\text{K}}$) และค่าพลังงานเสรีกิบส์ ($\Delta_r G^0_{298\text{K}}$) ที่อุณหภูมิสูงขึ้น และสมมติว่าความจุความร้อน (C_p) ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วง 273 – 400 เคลวิน พบว่า ความร้อนของปฏิกิริยา ($\Delta_r H^0$) และค่าพลังงานเสรีของกิบส์ ($\Delta_r G^0$) ที่อุณหภูมิต่างๆ คำนวณได้ดังสมการที่ (2) และ (3) (Cai *et al.*, 2009)

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298\text{K}} + \Delta C_p (T - 298) = -23.29 - 0.0155T \quad (2)$$

$$\Delta_r G^0_T = T \Delta_r G^0_{298\text{K}} / 298 - 23.29(1/T - 1/298)T + T \ln(T/298) \quad (3)$$

ตัวอย่างเช่น เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 80 องศาเซลเซียส จากสมการที่ (2) และสมการที่ (3) ความร้อนของปฏิกิริยา ($\Delta_r H^0$) ยังคงมีค่าเป็นลบเพิ่มขึ้นอยู่เช่นเดิม ในขณะที่ค่าพลังงานเสรีของกิบส์ ($\Delta_r G^0$) กลับมีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็น 36.31 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งในแง่ของอุณหพลศาสตร์จะเห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็นข้อเสียต่อการเกิดไดเมทิลคาร์บอเนตในส่วนต่อไป เมื่อพิจารณาถึงความดันที่มีผลต่อปฏิกิริยาตามสมการพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ ($dG = VdP - SdT$) เมื่อกำหนดให้อุณหภูมิมีค่าคงที่ที่ 80 องศาเซลเซียส และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มี

พฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าพลังงานเสรีของกิบส์ ดังสมการที่ (4)

$$\Delta_r G_p = \Delta_r G^0 - RT \ln (P/P^0) = 36.31 - 2.93 \ln (P/P^0) \quad (4)$$

จากสมการที่ (4) พบว่า ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตจะเปลี่ยนเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ ($\Delta_r G_p < 0$) เมื่อต้องมีความดันเท่ากับ 2.41×10^4 MPa ซึ่งในความเป็นจริงแล้วสามารถทำได้ยากมาก ดังนั้นการจะใช้ปฏิกิริยานี้ในการสังเคราะห์จำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วย (Cai *et al.*, 2009)

ตารางที่ 7 ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสารไดเมทิลคาร์บอนเนต คาร์บอนไดออกไซด์ เมทานอล และน้ำ

Substances	ΔH_r^0 (kJ/mol)	ΔG_r^0 (kJ/mol)	C_p (273–400 K, J/mol K)
DMC(l)	-613.78	-464.23	109.50
CO ₂ (g)	-393.51	-394.38	37.1
H ₂ O(l)	-285.83	-237.14	75.30
CH ₃ OH(l)	-239.10	-166.60	81.59

ที่มา: Cai *et al.* (2009)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล พบปัญหาหลักที่พบในปฏิกิริยาในสภาวะของเหลว คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยาน่ากลับมาใช้ใหม่ยาก การเกิดปฏิกิริยาที่ความดันสูงและการเสื่อมสภาพเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันมีการพัฒนาคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นการทำงานของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ทั้งในกลุ่มสารประกอบอินทรีย์, เตตระ-อัลคอกไซด์โลหะ, K₂CO₃, ZrO₂, CeO₂-ZrO₂, H₃PO₄-V₂O₅, V-doped Cu-Ni/AC, Cu-Ni/ Molecular Sieve และ Cu-Ni/VSO แต่อัตราการเกิดไดเมทิลคาร์บอนเนตยังอยู่ในปริมาณที่ต่ำ (Bian *et al.*, 2010; Bian *et al.*, 2009d; Bian *et al.*, 2009b) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่กลุ่มวิจัยต่างๆ ได้ทำการศึกษาแสดงดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ สำหรับการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจาก เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์

Catalyst	Reaction condition			Reaction results	
	Pressure (MPa)	Temp (°C)	Time (h)	Methanol Conversion (%)	DMC Yield (%) or mmol ^(a)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ce _{0.1} Ti _{0.9} O ₂	5	170	12	Na	5 ^(a)
Cu-Ni/AC	1.2	110	3	6.44	5.62
V-Cu-Ni/AC	1.2	110	3	7.76	6.98
Ni-Cu/MoSiO	0.1	140	Na	16.37	14.16
Ni-Cu/VSiO	0.1	140	Na	14.54	12.77
Cu-Ni/VSO	0.6	140	Na	Na	6 ^(a)
Sn/SBA-15 _{cal}	18.2	180	10	Na	0.22
Sn/SBA-15 _{HCl-EtOH}	18.2	180	10	Na	0.41
Sn/SBA-15 _{H2O2}	18.2	180	10	Na	0.01
Sn/SBA-15 _{Py-EtOH}	18.2	180	10	Na	0.34
Sn/SBA-16 _{HCl-EtOH}	18.2	180	10	Na	0.22
K ₂ CO ₃	7.3	80	6	Na	4.1
KOH	2	80	6	Na	8.5
CH ₃ OK	2	80	6	Na	14.1
Cu (Ni, V, O) semiconductor	0.1	130	Na	4.04	6.5

ตารางที่ 8 (ต่อ)

Catalyst	Reaction condition			Reaction results	
	Pressure (MPa)	Temp (°C)	Time (h)	Methanol Conversion (%)	DMC Yield (%) or mmol ^(a)
Cu–Ni/graphite	1.2	105	3	10.13	0.91
H ₃ PO ₄ /ZrO ₂	5	130	2	Na	0.63
CeO ₂ –ZrO ₂	Na	110	2	Na	0.7 ^(a)
Cu–Ni/MWCNTs	1.2	120	3	4.3	3.74
CeO ₂ –ZrO ₂	Na	110	4	Na	1.4 ^(a)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	4	100	3.5	Na	2.8 ^(a)
ZrO ₂	5	170	12	Na	0.4 ^(a)
TiO ₂	5	170	12	Na	0.1 ^(a)
CeO ₂	5	170	12	Na	0.3 ^(a)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	5	170	12	Na	3.6 ^(a)
Ce _{0.1} Ti _{0.9} O ₂	5	170	12	Na	1 ^(a)

หมายเหตุ ^(a) ผลผลิต DMC ในหน่วย มิลลิโมล

ที่มา: Razali *et al.* (2012)

ก๊าซเรือนกระจก

ก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse Gas) เป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญในปัจจุบัน ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของก๊าซเรือนกระจกจะทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น ถึงแม้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในแต่ละปีแต่ก็ส่งผลกระทบต่อมากมาย เช่น ทำให้ฤดูกาลแปรปรวน ฝนตกไม่ตกต้องตามฤดูกาล เกิดอุทกภัย ภัยแล้ง อากาศร้อน แผ่นดินไหว ปะการังฟอกขาว ธารน้ำแข็งแปรปรวน สัตว์น้ำตาย ฯลฯ ก๊าซเรือนกระจกที่เกิดจากฝีมือมนุษย์ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide, CO₂) ก๊าซมีเทน (Methane, CH₄) ก๊าซไนตรัสออกไซด์ (Nitrous Oxide, N₂O) ก๊าซไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (Hydrofluorocarbon, HFC) ก๊าซเพอร์ฟลูออโรคาร์บอน (Perfluorocarbon, PFC) และก๊าซซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (Sulfur-hexafluoride, SF₆) ทั้งนี้ ยังมีก๊าซเรือนกระจกที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง คือ สารซีเอฟซี (Chlorofluorocarbon, CFC) ซึ่งใช้เป็นสารทำความเย็นและใช้ในการผลิตโฟม แต่เป็นสารที่ต้องถูกจำกัดการใช้แล้ว

1. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide) คือ สารประกอบของคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซที่ลอยตัวอยู่ในชั้นบรรยากาศของโลก ซึ่งประกอบด้วย คาร์บอน 1 อะตอม และ ออกซิเจน 2 อะตอม ในหนึ่งโมเลกุล คาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในสารประกอบเคมีของคาร์บอนที่เป็นที่รู้จักมากที่สุด มีสูตรทางเคมี คือ CO₂

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เป็นก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงจากอุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมการจัดหาพลังงาน โรงผลิตไฟฟ้า ภาคการขนส่ง และรถยนต์ชนิดต่างๆ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาอย่างมหาศาลนั้น ไม่เพียงแต่ย่อยสลายทรัพยากรทางธรรมชาติ แต่ยังก่อให้เกิดมลพิษในสภาพแวดล้อม และยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น ดังนั้น การจะลดปัญหาภาวะโลกร้อนจำเป็นต้องลดการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับวิธีที่จะลดการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ อาจทำได้โดยลดการใช้พลังงานโดยการปรับปรุงประสิทธิภาพของเครื่องจักร เปลี่ยนไปใช้ระบบพลังงานหมุนเวียนแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล ทำการดักจับและเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นให้ปล่อยสู่บรรยากาศ

น้อยที่สุด การใช้ประโยชน์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถนำไปใช้ได้ ในหลายๆเส้นทาง สำหรับเส้นทางที่สำคัญประกอบด้วย ใช้เป็นตัวกลางในการเก็บพลังงาน (Energy Storage) เนื่องจาก ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีคุณสมบัติสามารถกักพลังงานความร้อนไว้ได้ ใช้เป็นแหล่งคาร์บอน (Feedstock) สำหรับการผลิตสารเคมีต่างๆ เช่น สารประกอบคาร์บอกซิลเลต สารประกอบคาร์บอนเนต เป็นต้น (Halmann and Steinberg, 1998) ซึ่งวิธีการนี้เป็นที่นิยม และนักวิจัยหลายๆกลุ่ม ได้ทำการศึกษา คือ การนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ในการผลิตสารเคมี เช่น เมทานอล และ สารประกอบคาร์บอนเนต เป็นต้น วิธีการนี้เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เหลือใช้ด้วย (Razali *et al.*, 2012)

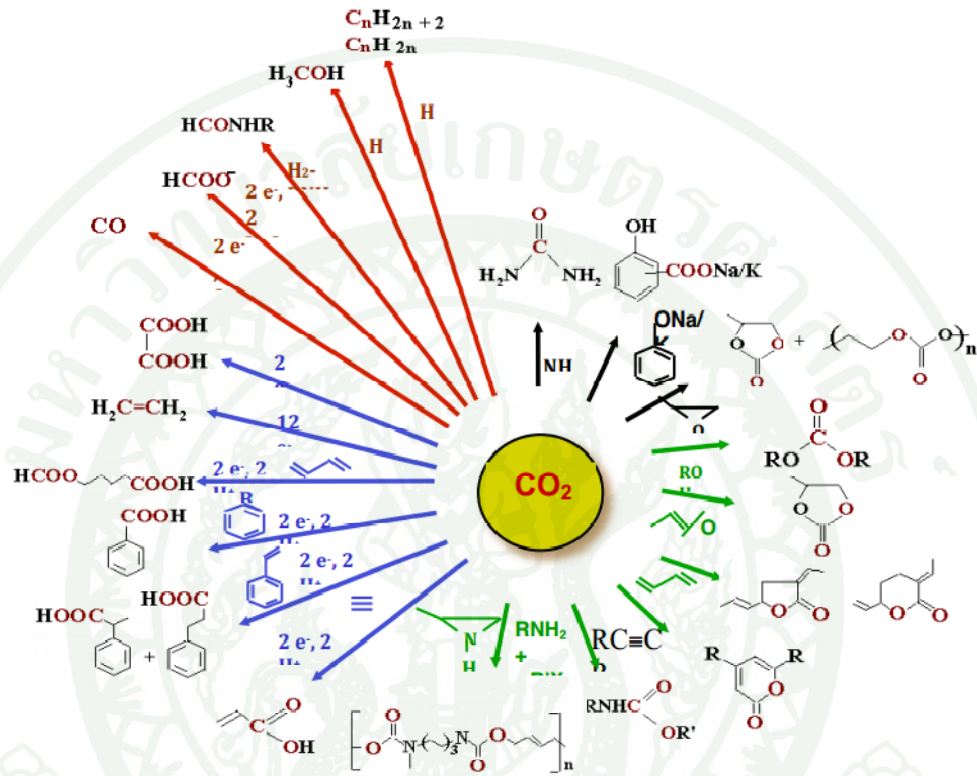
2. การใช้ประโยชน์จากคาร์บอนไดออกไซด์

องค์กรหน่วยงานต่างๆ ได้แบ่งการใช้ประโยชน์จากคาร์บอนไดออกไซด์ (Utilization of Carbon Dioxide) เพื่อการแก้ไขปัญหาภาวะโลกร้อน ด้วยการลดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ ออกเป็น 2 แบบ คือ การลดปริมาณการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากแหล่งที่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่น จากเขตอุตสาหกรรม ยานพาหนะ ส่วนอีกวิธีคือ การลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ให้เกิดประโยชน์ ซึ่งวิธีการแบบที่ 2 สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทย่อย ตามลักษณะการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้งาน ได้แก่

2.1 การใช้คาร์บอนไดออกไซด์โดยตรงในอุตสาหกรรม คือ การนำคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ประโยชน์โดยตรง ตัวอย่างเช่น การนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ใน ระบบการบำบัดน้ำเสีย การบรรจุแช่เย็นอาหาร อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมพลาสติก การผสมในอาหาร และ เครื่องดื่ม ใช้ทางการแพทย์ อุปกรณ์ทำความเย็น และ อุปกรณ์ดับเพลิง

2.2 การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์สารเคมีคือ การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบหลัก ในการสังเคราะห์สารเคมีต่างๆ ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อได้ตัวอย่างสารต่างๆ ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (ภาพที่ 7) ได้แก่ เมทานอล เอทานอล มีเทน อัลคิลคาร์บอนเนต ยูเรีย เป็นต้น โดยหลักเกณฑ์การพิจารณาในการเลือกสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ ขึ้นอยู่กับ ความต้องการผลิตภัณฑ์ของตลาด ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ อัตราการแปลงผันของ

คาร์บอนไดออกไซด์ และช่วงอายุการใช้งานของสารผลิตภัณฑ์ก่อนจะเปลี่ยนรูปกลับมาเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



ภาพที่ 7 แนวทางการสังเคราะห์สารต่างๆ จากคาร์บอนไดออกไซด์

ที่มา: Buncel and University (2009)

จากการศึกษาของ Aresta and Dibenedetto (2007) พบว่า มีการใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในอุตสาหกรรมทางเคมี และเทคโนโลยี เฉลี่ยประมาณ 18 เมกะตันต่อปี โดยแหล่งของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกนำมาใช้ ประกอบด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกได้จากแหล่งธรรมชาติ ร้อยละ 16 คาร์บอนไดออกไซด์จากอุตสาหกรรมต่างๆ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมการผลิตแอมโมเนีย ร้อยละ 66 และ คาร์บอนไดออกไซด์ ที่ได้จากอุตสาหกรรมการแยกแคลเซียมคาร์บอเนต ร้อยละ 18 ซึ่งการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในอุตสาหกรรมต่างๆ แสดงได้ดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 การใช้งานคาร์บอนไดออกไซด์ในอุตสาหกรรมทางเคมี

Application: Synthesis of Chemicals or Technological Uses	Market (Mt)	Amount of CO ₂ Used (Mt)	Source of CO ₂	Lifetime of the Product
Urea	98	72	Industrial Processes	6 months
Pigments (mostly inorganic)	30	20	Natural Carbonates	Decades
2- & 4-OH benzoic acid	0.4	0.1	Industrial Processes	1 year to decades
Methanol (additive to CO)	35	7	Industrial Processes	6 months
Carbonates (monomers & polycarbonates)	2	0.2	Various	Decades to centuries
Technological	11	11	Natural wells	Months to years
Food	8	8	Natural wells	Monthsto years

ที่มา: Aresta and Dibenedetto (2007)

แกลบและเถ้าแกลบ

แม้ปัจจุบันข้าวจะไม่ใช้สินค้าที่ทำรายได้หลักเข้าประเทศเหมือนเช่นในอดีต แต่ประเทศไทยก็ยังเป็นประเทศผู้ส่งออกข้าวรายใหญ่ของโลก ซึ่งชี้ให้เห็นว่าประเทศไทยมีผลผลิตข้าวมากเพียงใด ข้าวเปลือกที่เก็บเกี่ยวได้เมื่อนำมาผ่านกระบวนการสีจะได้เมล็ดข้าวกับเปลือกข้าวหรือแกลบ โดยแกลบจะมีน้ำหนักประมาณ 22.5-25.2% ของข้าวเปลือก (Della *et al.*, 2002) ซึ่งแกลบซึ่งเป็นกากของเสียที่เกิดจากการสีข้าว จึงถูกผลิตออกมาในแต่ละปีเป็นจำนวนมาก แต่เดิมนั้นมีโรงสีข้าวที่มีขนาดใหญ่จำนวนไม่น้อยใช้แกลบในการขับเคลื่อนเครื่องสีข้าว ผลิตไฟฟ้า หรือ ใช้น้ำเพื่อใช้ในการอบข้าว หรือนึ่งข้าว บางแหล่งใช้แกลบเพื่อเป็นอาหารสัตว์ แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ก็ยังไม่สามารถจัดการกับปัญหาที่เกิดจากการที่ปริมาณของแกลบที่มีมากเกินไปจนจะกำจัดได้



ภาพที่ 8 แกลบและเถ้าแกลบ

1. การนำแกลบไปใช้ประโยชน์

- 1.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยแกลบให้พลังงานความร้อนประมาณ 3,800 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม ใกล้เคียงกับถ่านไม้ที่ให้พลังงานความร้อนในช่วง 4,500 ถึง 5,000 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม
- 1.2 ใช้ผสมกับดินเหนียวทำอิฐ ซึ่งทำให้อิฐที่ได้แข็งแรงแต่สามารถเจาะรูหรือตอกตะปูได้
- 1.3 ใช้โรฟาร์มเลี้ยงสัตว์ เช่น ไก่และสุกร
- 1.4 ใช้เป็นแหล่งธาตุอาหารของพืช โดยใช้ผสมกับปุ๋ยแอมโมเนีย ช่วยให้ผลผลิตของข้าวเพิ่มขึ้นจากการใช้ปุ๋ยเคมีเพียงอย่างเดียว 5 ถึง 24 เปอร์เซ็นต์
- 1.5 ใช้เป็นฉนวนความร้อน เช่น คลุมน้ำแข็งไม่ให้ละลาย
- 1.6 ใช้ผสมกับดิน ทำให้ดินร่วนซุยไม่แน่นทึบ และช่วยให้ดินอุ้มน้ำได้ดีขึ้น

2. องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบหลังจากการเผา (ตารางที่ 10) พบว่า เถ้าแกลบมีซิลิกา (SiO_2) เป็นองค์ประกอบหลักโดยคุณสมบัติของเถ้าแกลบ และปริมาณซิลิกาใน องค์ประกอบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและระยะเวลาในการเผา เถ้าแกลบที่ได้จากอุณหภูมิต่ำมักมี สารอินทรีย์ที่ยังเผาไม่หมดเหลืออยู่มาก ส่วนการเผาถนที่มีอุณหภูมิสูงเป็นเวลานานเพียงพอ สามารถทำให้เกิดซิลิกาในรูปผลึก (Crystal) ซึ่งบดละเอียดยากและเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ปังจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของเถ้าแกลบ นอกจากสภาพที่เหมาะสมในการเผาถน เพื่อให้ได้ปริมาณซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดของเถ้าแกลบอีกด้วย โดยเถ้าแกลบที่ถูกบดละเอียดจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง เนื่องจากพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 10 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ

สารประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
SiO_2	86.9 - 97.3
K_2O	0.58 - 2.50
Na_2O	0.00 - 1.75
CaO	0.20 - 1.50
MgO	0.12 - 0.96
Fe_2O_3	0.00 - 0.54
P_2O_5	0.20 - 2.85
SO_3	0.10 - 1.13
Cl_2O	0.00 - 0.42

ที่มา: จิระวัฒน์ และ ไพศาล (2550)

จากข้อมูลดังตารางที่ 10 องค์ประกอบส่วนใหญ่ของแก้วเคลือบประกอบด้วย ของแข็ง อัดแน่นของซิลิกา จึงมีความเป็นไปได้ในการนำแก้วเคลือบมาใช้เป็นวัสดุฉนวนในการสังเคราะห์ สารประกอบเมโซพอร์ซิลิกาแทนการใช้สารเคมีได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าและมีการนำแก้วเคลือบมาใช้ประโยชน์ในการใช้งานหลากหลาย และได้มีนักวิจัยหลายกลุ่ม ได้ให้ข้อสรุปว่าเคลือบเป็นแหล่งของแข็งอัดแน่นซิลิกา ซึ่งซิลิกานี้สามารถใช้เป็นวัสดุที่ดีสำหรับการสังเคราะห์ ซิลิคอน ซิลิคอน ไนไตรด์ ซิลิคอนคาร์ไบด์ และแมกนีเซียมซิลิไซด์ได้เป็นอย่างดี (Yalçin and Sevinç, 2001)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

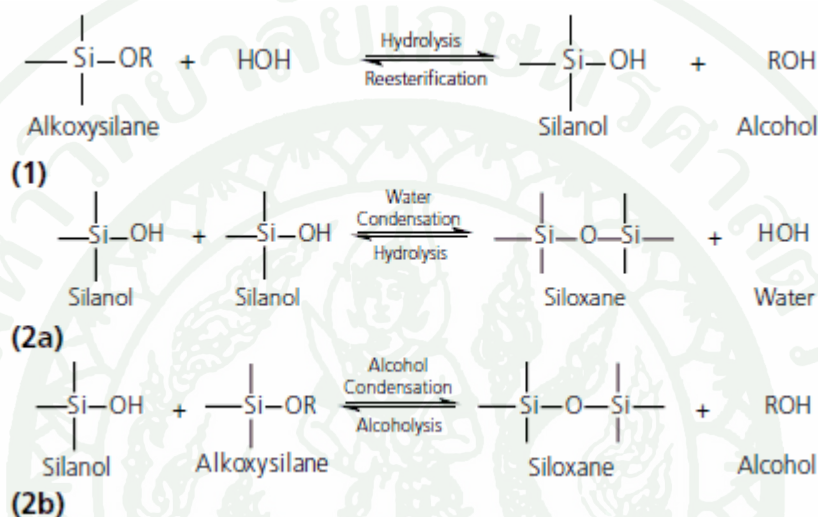
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส หรือ ของเหลว ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ สามารถแยกสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ และความดันสูงได้ นอกจากนี้ยังมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้น ตัวเร่งชนิดนี้จึงเป็นที่นิยมในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น อุตสาหกรรม ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ และ ตัวทำละลาย เป็นต้น

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจล

วิธีโซลเจล (Sol-gel method) เป็นเทคนิคหนึ่งในการตกตะกอน ซึ่งแตกต่างจากวิธีตกตะกอนตรงที่โซลเจลมีอัตราการเติมสารละลายเบสเพื่อปรับค่า pH ที่เร็วมาก ทำให้ได้ตะกอนที่มีพื้นที่ผิวต่ำกว่า โซลเจลนั้นเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ที่อยู่ในรูปสารแขวนลอยขนาดอนุภาค 0.1-1 ไมครอน จากนั้นจะเกิดการรวมมวล (Agglomeration) ของโซล โดยการที่อนุภาคเล็กๆ มาจับกันเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นด้วยพันธะไฮโดรเจนของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของโมเลกุล ซึ่งอนุภาคเหล่านี้เคลื่อนที่ได้และมีการขยายตัวของโครงสร้างทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคจนเกิดเป็น “เจล” ที่มีลักษณะเป็นของแข็ง (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

โดยทั่วไปวิธี โซล-เจล จะใช้น้ำ และสารประกอบประเภทอัลคอกไซด์ (Alkoxide) เช่น เตตระเมทิลออร์โธซิลิเกต (Tetramethyl Orthosilicate, TMOS) เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl Orthosilicate, TEOS) เป็นสารตั้งต้น และมีการใช้สารละลายกรด หรือเบส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยา ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การไฮโดรลิซิสของสารตั้งต้นอัลคอกไซด์ (Hydrolysis of Alkoxide) เรียกว่าการเกิด โซิล และการควบแน่นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล และ/หรือ หมู่อัลคอกซิล (Condensation of Hydroxyl and/or Alkoxy Groups) เกิดเป็นหมู่ Siloxane และก่อตัวเป็น เจล ซึ่งกลไกดังกล่าวสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 9



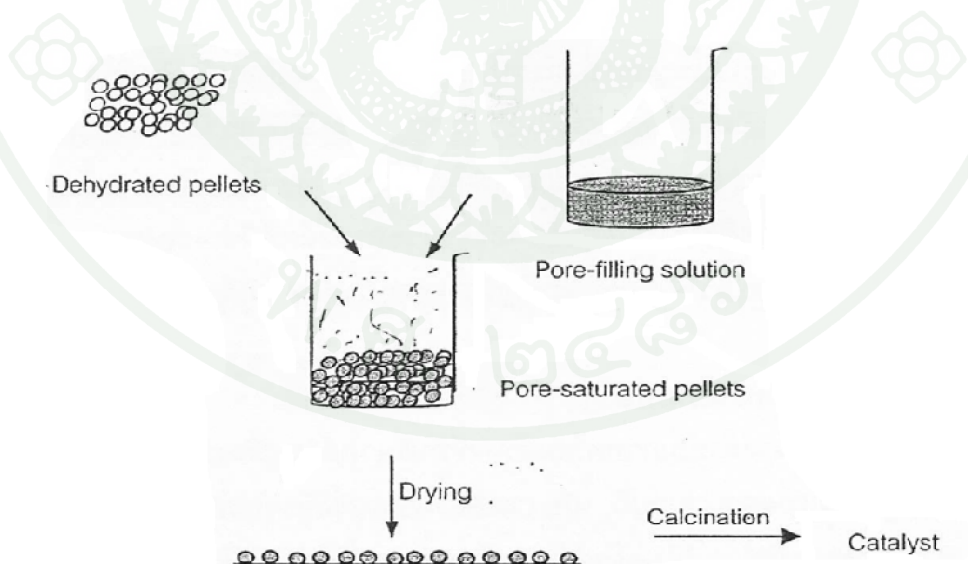
ภาพที่ 9 กระบวนการ โซิล-เจล

ข้อดีของวิธีการนี้คือ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเนื้อเดียวกัน อีกทั้งมีความบริสุทธิ์ และมีเสถียรภาพสูง นอกจากนี้ยังสามารถใช้เตรียมวัสดุรองรับที่ต้องการพื้นที่ผิวสูงซึ่งทำให้โลหะสามารถกระจายตัวอยู่บนวัสดุรองรับได้มากและการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวนี้อาจนำไปสู่การเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับวัสดุรองรับ (Strong-Metal-Support Interaction) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของวัสดุรองรับ

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มซุบ

จตุพร และ นุรักษ์ (2547) ได้กล่าวว่า เทคนิคจุ่มซุบ (Impregnation) เป็นเทคนิคที่ง่าย และ สะดวกที่สุด เพราะเป็นการจับกับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์ คือ ต้องการเติมรูพรุนด้วย สารละลายของเกลือ โลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอ สำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า Incipient Wetness ขั้นตอนการเตรียม (ภาพที่ 10) ประกอบด้วย

1. ให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น
2. ทำการทดสอบก่อน โดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอน แล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี
3. นำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามที่ต้องการ
4. หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงไปบนตัวรองรับให้เปียกพอดี



ภาพที่ 10 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการจุ่มซุบ

ที่มา: จตุพร และ นุรักษ์ (2547)

ในขั้นตอนของการทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ซึ่งขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ คือ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนเกิดการตกตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้จะอยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน แต่ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสมจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นสิ่งที่ยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

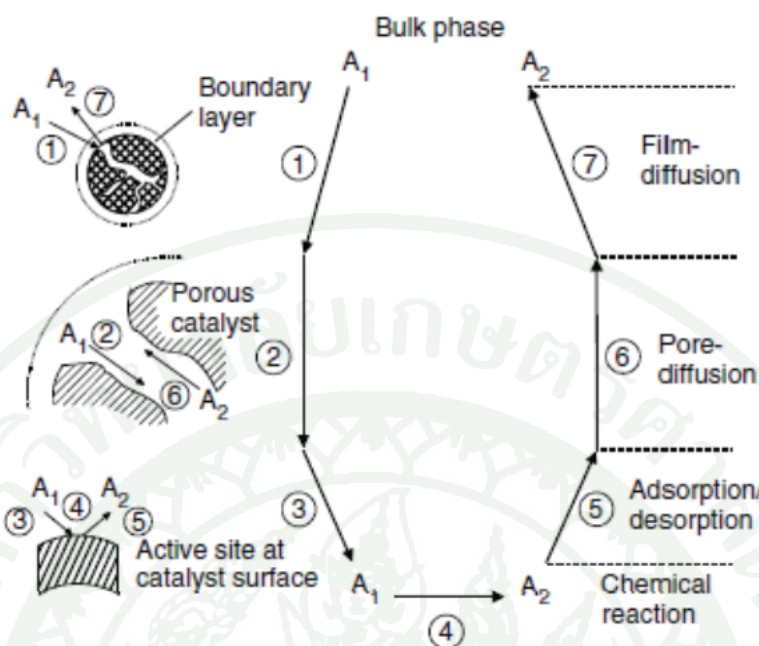
การแคลไซน์เป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดการควบแน่นได้ การแคลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ซึ่งจะหยุดการกระจายของสารละลายได้

3. ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กลไกการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 11 ประกอบด้วย 7 ขั้นตอนได้แก่ การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น การแพร่ของสารตั้งต้นภายในรูพรุน การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ การคายออกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุน และ การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา (Dittmeyer and Emig, 2008) ขั้นตอนต่างๆ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (Film Diffusion of Reactant) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้น ไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

2. การแพร่ของสารตั้งต้นภายในรูพรุน (Pore Diffusion of Reactant) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นจากบริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนของโมเลกุลกับผนังรูพรุน เนื่องจากรูพรุนมีขนาดที่เล็กมาก และไม่มีรูปทรงที่แน่นอนตลอดรูพรุน ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี



ภาพที่ 11 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์

ที่มา: Dittmeyer and Emig (2008)

3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption) ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับที่ตำแหน่ง Active Site ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยเกิดพันธะระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น กับตำแหน่ง Active Site

4. การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (Chemical Reaction หรือ Surface Reaction) สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาส่วนใหญ่ โมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งถูกดูดซับบนตำแหน่ง Active Site ที่อยู่ติดกัน จะสร้างพันธะกันเป็นโมเลกุลใหม่

5. การคายออกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of Product) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย

6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุน (Pore Diffusion of Product) ซึ่งผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และอาจมีสารตั้งต้นบางส่วนแพร่ออกมาด้วยถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์

7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา (Film Diffusion of Product) เป็นขั้นตอนย้อนกลับของการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น

4. การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวช่วยเพิ่มความสามารถของการทำปฏิกิริยาให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และลดการสูญเสียของสารตั้งต้น โดยที่การศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาและควบคุมการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสม จะทำให้เกิดลดการสูญเสียสารตั้งต้น และเพิ่มโอกาสในการได้ผลิตภัณฑ์อย่างมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ไปเป็นเวลานาน จะมีความว่องไวลดลง สาเหตุหลักมาจากเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จตุพร และ นุรักษ์ (2547) ได้กล่าวไว้ว่า การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้จากหลายสาเหตุ ซึ่งสามารถสรุปได้ดัง

ตารางที่ 11 สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปแบบ	สาเหตุ	ผลที่เกิด
ผลเชิงกล (Mechanical)	Particle Failure	Bed Channeling, Plugging
	Fouling	Loss of Surface
ผลเชิงความร้อน (Thermal)	Component Volatization	Loss of Component
	Phase Changes	Loss of Surface
	Compound Formation	Loss of Component and Surface
	Sintering	Loss of Surface
ผลเชิงเคมี (Chemical)	Poison Adsorp	Loss of Active Site
	Coking	Loss of Surface, Plugging

ที่มา: จตุพร และ นุรักษ์ (2547)

4.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

การเสื่อมสภาพของตัวเร่ง เมื่อได้รับแรงกระแทก ทำให้องค์ประกอบบางส่วนเกิดการหลุดออก การแตกหรือเกิดผงอนุภาค จะนำไปสู่การอุดตันการไหล (Plugging) หรือเกิดช่องการไหล (Channeling)

4.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิ่ง

พอยซันนิ่ง (Poisoning) เป็นการเสื่อมสภาพที่เกิดจากสารปนเปื้อน (Poison) ที่อาจปนเปื้อนมากับสารป้อน (Feed) เกิดการเกาะติดบนพื้นผิวที่มีความว่องไว (Active Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมี ทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้

4.3 การเสื่อมสภาพจากการเกิดถ่านโค้ก

การเกิดถ่านโค้ก (Coking) คือ เกิดกลุ่มของคาร์บอนพวกถ่านโค้ก (Coke) ปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิวที่มีความว่องไวแบบกายภาพ (Physical) ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง มักเกิดในปฏิกิริยาที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หรือสารประกอบคาร์บอนออกไซด์ (COx)

4.4 การเสื่อมสภาพจากการซินเทอริง

ซินเทอริง (Sintering) เป็นการลดลงของพื้นผิวที่มีความว่องไว (Active Site) โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อน ที่ทำให้เกิดจากการเคลื่อนมารวมกัน (Migration) ของผลึกโลหะ หรืออะตอมโลหะทำให้มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น

4.5 การเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงในสถานะของแข็ง (Solid State Transformation)

เป็นการเสื่อมสภาพที่เป็นผลต่อเนื่องและรุนแรงจากกระบวนการซินเทอริงที่อุณหภูมิสูง โดยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกับตัวรองรับ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกา ชนิด SBA-15 สามารถทำได้ภายใต้สภาวะกรด โดยใช้ Pluronic P123 (M_w 5800 g/mol) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และใช้สารละลายเตตระออร์โธซิลิเกต และ/หรือ สารละลายโซเดียมซิลิเกต เป็นแหล่งให้ซิลิกา จากนั้น นำไปบ่มทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 40-60 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 20-24 ชั่วโมง และนำไปไฮโดรเทอร์มัลที่ อุณหภูมิ 80-100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เวลา 2-6 ชั่วโมง (Zhao *et al.*, 1998a; Kruk *et al.*, 2000; dos Santos *et al.*, 2013; Szegedi *et al.*, 2013; Ambrogi *et al.*, 2013; Ding *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2013; Jin *et al.*, 2013; Qu *et al.*, 2013; Selvakannan *et al.*, 2013; Bhuiyan *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2013)

Zhou *et al.* (2013) ศึกษาการผลิตไดเมทิลคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยใช้โลหะร่วมคอปเปอร์และเหล็กบนตัวรองรับซิลิกา และใช้โมลิตินัมเป็นตัวโปรโมเตอร์ซึ่งโมลิตินัมช่วยให้การกระจายตัวของโลหะร่วมคอปเปอร์ – เหล็กบนตัวรองรับดีขึ้น และเป็นตัวช่วยในการปรับความเข้มข้นของอัตราส่วนกรด – เบสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำการเติมโมลิตินัมในปริมาณต่างๆกัน จากผลการทดลองพบว่า การเติมโมลิตินัมร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก มีผลทำให้ อัตราส่วนความเข้มข้นของส่วนที่เป็นกรด – เบสในตัวเร่งปฏิกิริยามีความสมดุลกัน และส่งผลให้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงสุด คือ ค่าการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับ ร้อยละ 6.99 และค่าการเลือกเกิดจำเพาะเป็นไดเมทิลคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 87.7 ที่สภาวะอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสและความดัน 0.6 เมกะปาสกาล

Aouissi and Al-Deyab (2012) ศึกษาเปรียบเทียบการผลิตไดเมทิลคาร์บอนโดยตรงจากเมทานอลและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบที่เป็นแก๊สและของเหลวโดยใช้ $Co_{1.5}PW_{12}O_{40}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ไดเมทิลคาร์บอนสามารถสังเคราะห์ได้โดยตรงจากเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งในระบบที่เป็นแก๊สและของเหลวแต่ยังได้ผลผลิตที่ต่ำเนื่องจากข้อกำหนดของปฏิกิริยาทางอุณหพลศาสตร์ และเมื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่าค่าการเลือกเกิด (Selectivity) เป็นไดเมทิลคาร์บอนทั้งระบบที่เป็นแก๊สและของเหลวขึ้นกับอุณหภูมิโดยตรง คือ ที่อุณหภูมิค่าปฏิกิริยาการเกิดไดเมทิลคาร์บอนสามารถเกิดได้ดี ในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการแปลงผันของเมทานอลและค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิล

คาร์บอนเตลคลง แต่ถ้าอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่ำเกินไปก็จะส่งผลให้ไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นให้คาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรและเฉื่อยต่อปฏิกิริยาให้เข้าทำปฏิกิริยาได้ และจากการศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ในทั้งสองระบบ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานได้ดีในระบบที่เป็นแก๊ส และไม่เกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมในปฏิกิริยา

Chen *et al.* (2012) ทำการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเตลจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับ Molecular Sieve ขนาด 0.4 นาโนเมตร จากการศึกษาและทดลองพบว่า พื้นที่ผิวของตัวรองรับ Molecular Sieve ขนาด 0.4 นาโนเมตรมีค่าลดลงเมื่อเติมปริมาณโลหะร่วมลงไปมากขึ้น ซึ่งให้เห็นว่ามีการจับยึดกันระหว่างโลหะร่วมและตัวรองรับ และนอกจากนี้ปริมาณของโลหะร่วมที่เดิมยังมีผลต่อส่วนที่เป็นกรดและเบสในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งส่วนที่เป็นเบสจะมีหน้าที่กระตุ้นเมทานอลให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาในรูปของเมทอกซี (Methoxyl Species) และส่วนที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระตุ้นคาร์บอนไดออกไซด์ให้ว่องไวเช่นกัน โดยอยู่ในรูป CO^{2-} ซึ่งสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุดของงานวิจัยนี้คือปริมาณโลหะร่วมคอปเปอร์ – นิกเกิลร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 1.1 เมกะปาสคาล ซึ่งที่สภาวะนี้ทำให้ได้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะเป็นไดเมทิลคาร์บอนเตลร้อยละ 86 และผลได้ร้อยละเป็นไดเมทิลคาร์บอนเตล เท่ากับร้อยละ 5

Bian *et al.* (2011) พัฒนาการเร่งปฏิกิริยาในการผลิตโดยตรงของไดเมทิลคาร์บอนเตล โดยทำการศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับชนิดแผ่นนาโนกราฟไฟต์ (Cu – Ni/GNS) ซึ่งเป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงและการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม จากผลการศึกษาพบว่าโลหะคอปเปอร์และนิกเกิลกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับชนิดแผ่นนาโนกราฟไฟต์ และตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงที่สุดที่สภาวะอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 1.2 เมกะปาสคาล ซึ่งทำให้ได้ค่าการแปลงผันผันของเมทานอลร้อยละ 9.22 และค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลคาร์บอนเตลมีร้อยละ 82.6 ซึ่งประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ดีของโลหะบนตัวรองรับ การยึดเหนี่ยวที่กระหว่างโลหะและตัวรองรับ และผลจากการที่ตัวรองรับชนิดแผ่นนาโนกราฟไฟต์มีการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม

Ballivet-Tkatchenko *et al.* (2011) ศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทินออกไซด์ (SnO_2) และเซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) บนตัวรองรับซิลิกาในปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนตจากเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 200 บาร์ พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของการเกิดไดเมทิลคาร์บอนเนตต่อตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากขึ้นอย่างต่อเนื่องมากกว่า 60 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวรองรับ ตัวรองรับซิลิกาทำหน้าที่ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและมีส่วนช่วยในการดักจับน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาด้วย

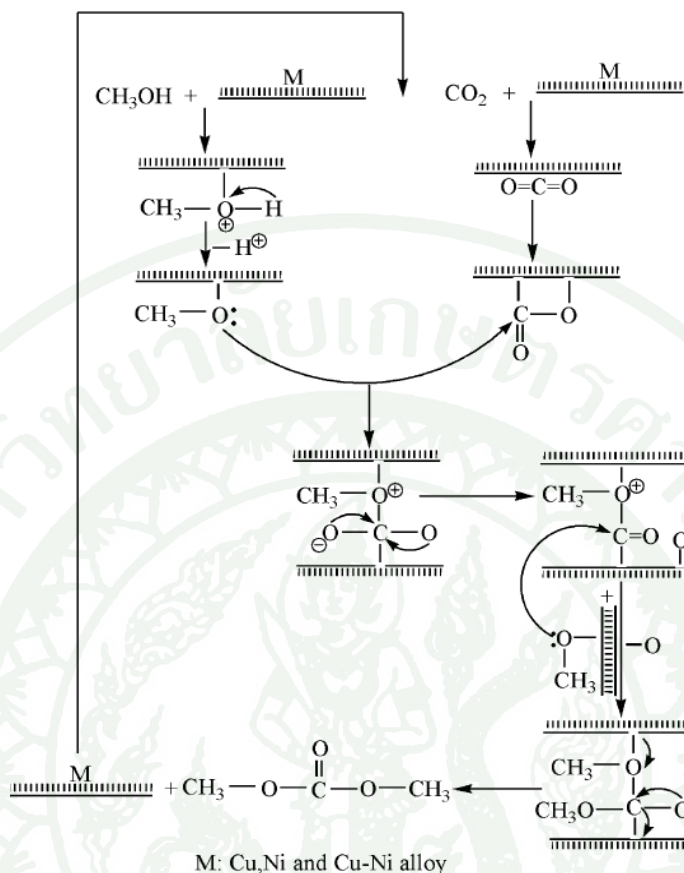
Almusaiter (2009) ศึกษาและเปรียบเทียบการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยใช้โรเดียม (Rh) บนสารรองรับชนิด Al_2O_3 , SiO_2 และ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าชนิดของตัวรองรับชนิด ZSM-5 และ SiO_2 มีพื้นที่ผิวมากที่สุดและรองลงมา คือ 283.8 และ 277.4 ตารางเมตรต่อกรัม อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลมีค่ามากขึ้นจากร้อยละ 40 เป็นร้อยละ 98 เมื่ออุณหภูมิสูงจาก 353 เคลวิน เป็น 553 เคลวิน แต่อัตราการเกิดไดเมทิลคาร์บอนเนตจากร้อยละ 50 ลดลงจนเข้าใกล้ 0 ซึ่งเกิดขึ้นกับทุกชนิดของตัวรองรับ สำหรับตัวรองรับที่มีความสามารถในการแตกตัวและมีความเป็นกรดจะเกิดพันธะระหว่างเมทานอลทำให้เกิดหมู่เมทอกซีและการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้อัตราการเกิดไดเมทิลคาร์บอนเนตดีขึ้น ไดเมทิลคาร์บอนเนตเกิดที่อุณหภูมิ 353-433 เคลวิน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการแตกตัวของไดเมทิลคาร์บอนเนตและทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นไดเมทิลเอสเทอร์

Bian *et al.* (2009a) ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมวานาเดียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ ($\text{Cu-Ni/ Activated Carbon}$) เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนตจากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ จากการศึกษาพบว่า การเติมวานาเดียม มีผลทำให้ส่วนที่เป็นเบส (Basic Sites) ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์เพื่อขึ้นสังเคราะห์ได้จากผลการวิเคราะห์ NH_3 -TPD เมื่อปริมาณของวานาเดียมที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ซึ่งการเพิ่มขึ้นของส่วนที่เป็นเบส จะช่วยกระตุ้นให้สารตั้งต้นมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณวานาเดียมที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่สุด คือ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คืออุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล ซึ่งทำให้ได้ค่าการแปลงผันของเมทานอลร้อยละ 7.76 และค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลคาร์บอนเนตร้อยละ 89.9

Bian *et al.* (2009b) ศึกษาการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลโดยใช้โลหะร่วมคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับชนิด Thermally Expanded Graphite (TEG) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับชนิด TEG มีประสิทธิภาพในการผลิตไคเมทิลคาร์บอนเนตและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดที่สภาวะอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 1.2 เมกะปาสคาล ซึ่งทำให้ได้ค่าการแปลงผันของเมทานอล (Methanol Conversion) เท่ากับร้อยละ 4.97 ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดจำเพาะ (Selectivity) เท่ากับร้อยละ 89.3

Aymes *et al.* (2009) ศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทินออกไซด์ (SnO_2) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) โดยปราศจากตัวรองรับในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตจากเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) มีค่าเลือกเกิดจำเพาะ (Selectivity) เป็นไคเมทิลคาร์บอนเนตที่สูงกว่าทินออกไซด์ (SnO_2) และนอกจากนี้ ทินออกไซด์ (SnO_2) ยังมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเมทานอลมากกว่า ทำให้เกิดไคเมทิลอีเทอร์ เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมในระบบ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมลง

Bian *et al.* (2009c) ศึกษาการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (Micro – Reactor) โดยใช้โลหะร่วมคอปเปอร์ – นิกเกิลบนตัวรองรับชนิดท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงที่สุดที่สภาวะอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 1.2 เมกะปาสคาล ซึ่งทำให้ได้ค่าการแปลงผันของเมทานอลร้อยละ เท่ากับ 4.3 และค่าการเลือกเกิดจำเพาะ (Selectivity) เท่ากับร้อยละ 85 และจากการใช้กรดพบว่ากรดส่งผลให้ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลงไป และทำให้โลหะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ ซึ่งจะส่งผลให้การรีดิวซ์โลหะคอปเปอร์ และนิกเกิล สามารถทำได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ Bian และคณะ ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและทำนายการเกิดปฏิกิริยาเป็นสามขั้น ดังภาพที่ 12 คือ กระบวนการกระตุ้นเมทานอลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการกระตุ้นคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 12 กลไกการเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไปได้สำหรับการผลิต DMC บน Cu-Ni/MWCNTs

ที่มา: Bian *et al.* (2009c)

Allaoui and Aouissi (2006) ศึกษาผลของสภาวะความเป็นกรดแบบ Brønsted ที่มีต่อปฏิกิริยาการระหว่างเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะของเหลวที่ความดัน 1.2 เมกะปาสคาล ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cu}_{15}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ พบว่าเมทานอลมีอัตราการเปลี่ยนแปลงที่สูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคือฟอร์มาดีไฮด์, ไดเมทิลอีเทอร์, ไดเมทิลคาร์บอนเนต และรูปแบบของเมทิล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ได้ผลิตภัณฑ์ชนิดไดเมทิลคาร์บอนเนตน้อยกว่า ไดเมทิลเอทิลีนและมีปริมาณมากขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Cu}_{15}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ แสดงว่าความเป็นกรดแบบ Brønsted ส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลแต่ได้ปริมาณการเกิดไดเมทิลคาร์บอนเนตน้อยกว่า ไดเมทิลอีเทอร์

Wu *et al.* (2006) ศึกษาการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนตจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Cu-Ni/VSO($V_2O_5-SiO_2$) โดยทำการรีดิวซ์ CuO-NiO/VSO เป็น Cu-Ni/VSO ภายใต้สภาวะต่างกัน พบว่าความเป็นผลึกของวานาเดียมออกไซด์ ไม่เปลี่ยนแปลงตาม อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการรีดิวซ์ แต่ปริมาณความเป็นผลึกจะลดลงตามอัตราส่วนของ intensity/FWHM ซึ่งส่งผลให้ความสามารถการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตลดลง การสังเคราะห์ ไดเมทิลคาร์บอนเนตภายใต้อุณหภูมิ 373-453 เคลวิน ความดัน 0.2 - 0.9 เมกะปาสคาล พบว่าเมื่อ อุณหภูมิและความดันเพิ่มขึ้นให้ผลผลิตไดเมทอลคาร์บอนเนตมากขึ้นแต่ Selectivityลดลงเนื่องจากการสลายตัวเป็นไดเมทอลซิมิเทน ซึ่งสภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 413 เคลวิน และความดัน 0.6 เมกะปาสคาล ให้ค่าการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลร้อยละ 4.04 และค่าการเลือกเกิดจำเพาะไดเมทิลคาร์บอนเนตร้อยละ 85.4

Wu *et al.* (2005) ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) โดยใช้ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมเพนทอกไซด์ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตจากเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการ ทดลองพบว่า การเติมกรดฟอสฟอริกที่เติมลงไปในตัวเร่งวานาเดียมเพนทอกไซด์ (H_3PO_4/V_2O_5) เป็นการเพิ่ม Brønsted Acid Sites ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง Brønsted Acid Sites ที่เกิดขึ้นนี้มี ประสิทธิภาพต่อการกระตุ้นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตให้มีความ ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Lewis Acid Sites ภายในโครงสร้างของวานาเดียมเพนทอกไซด์ เอง ซึ่งอัตราส่วนระหว่าง H_3PO_4 และ V_2O_5 ที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้ คือ H_3PO_4/V_2O_5 เท่ากับ 0.15 - 0.50 ซึ่งทำให้ได้ไดเมทิลคาร์บอนเนตอยู่ในช่วง 3.1 - 4.5 มิลลิโมลและได้ค่าเลือกเกิดจำเพาะ เป็นไดเมทิลคาร์บอนเนตมากกว่าร้อยละ 90

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1.1 เครื่องชั่งละเอียดถึงทศนิยม 3 ตำแหน่ง รุ่น PM 400 (METTLER TOLEDO)
- 1.2 เครื่องวัดความเป็นกรด – เบส (pH Meter) (METTLER TOLEDO)
- 1.3 เครื่องให้ความร้อน และกวนแบบแท่งแม่เหล็ก
- 1.4 ตู้อบ (Hot Air Oven) (VECSTAR Model UNB 400)
- 1.5 เตาเผา 1200 องศาเซลเซียส (2416 EUROTHERM, VECSTAR)

2. อุปกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยา

- 2.1 อุปกรณ์วัดความดัน (Pressure Regulator)
- 2.2 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (ยี่ห้อ Aalborg รุ่น GFC17)
- 2.3 ท่อปฏิกรณ์ (Stainless Steel Tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.7 เซนติเมตร ยาว 25 เซนติเมตร
- 2.4 Tube Furnace รุ่น VCTF 3 (Vecstar Furnace)
- 2.5 เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟอง (Bubble Flow)
- 2.6 ชุด Thermostat และ Heating Tape
- 2.7 เข็มฉีดยาแก๊ส (Gas Syringes) ขนาด 500 ไมโครลิตร (SGE Analytical Science)
- 2.8 เข็มฉีดยาของเหลว (Liquid Syringes) 10 ไมโครลิตร (HAMILTON)

3. เครื่องมือวิเคราะห์

3.1 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD, Phillips,Rigaku TTRAX III) ดังภาพที่ 13

3.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Quantachrome Instruments,Autosorb-1-C) ดังภาพที่ 14

3.3 เครื่อง Thermal Analysis (DTA/TGA, TA Instrument, STD 2960) ดังภาพที่ 15

3.4 ชุดทดสอบ Temperature Programmed Reduction (TPR) ดังภาพที่ 16

3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM, JEOL, JEM-2100 LaB6) ดังภาพที่ 17

3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM, JEOL, JSM-5410) ต่อกับชุดเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS, Oxford, ISIS 300) ดังภาพที่ 18

3.7 เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph,Hewlett Packard,5890 Series II) ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด FID (Flame Ionization Detector) และคอลัมน์ชนิด HP-1 เพื่อวิเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลคาร์บอนเนต ดังภาพที่ 19



ภาพที่ 13 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น Rigaku TTRAX III



ภาพที่ 14 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว ยี่ห้อ Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb-1-C



ภาพที่ 15 เครื่อง Thermal Analysis (DTA/TGA) ยี่ห้อ TA Instrument รุ่น STD 2960



ภาพที่ 16 ชุดทดสอบ Temperature Programmed Reduction (TPR)



ภาพที่ 17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 LaB6



ภาพที่ 18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410 ต่อกับชุดเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) ยี่ห้อ Oxford รุ่น ISIS 300



ภาพที่ 19 เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph) ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 5890 Series II ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด FID และคอลัมน์ชนิด HP-1

วัตถุดิบและสารเคมี

1. สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาSBA-15

- 1.1 เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ReagentGrade 98 %, Sigma-Aldrich)
- 1.2 สารละลายโซเดียมซิลิเกตจากถ้ำเกลือ
- 1.3 Pluronic P-123 ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Aldrich; Product code No. 435-465)
- 1.4 ไฮโดรคลอริก(37wt.% HCl AR Grade, QRëC™)
- 1.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, 99 %,MERCK)
- 1.6 น้ำกลั่น (Distilled Water)

2. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 2.1 คอปเปอร์(II)ไนเตรต ไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.5 % Purity, QRëC™)
- 2.2 นิกเกิล(II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97.0 % Purity, QRëC™)
- 2.3 แอมโมเนียม โมลิบเดต เตตระไฮเดรต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ACS Reagent Grade, Macron Fine Chemicals™)
- 2.4 น้ำปราศจากไอออน (DI Water)

3. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับทำปฏิกิริยา

- 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni/50RSBA, 10% Cu-Ni/50SBA, 15% Cu-Ni/50RSBA, 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA
- 3.2 คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 : 99.99 % Purity, TIG)
- 3.3 เมทานอล (CH_3OH : 99.8%AR Grade, QRëC™)
- 3.4 ไฮโดรเจน (H_2 : 99.99 % Purity, TIG)
- 3.5 ใยแก้ว (Quartz Wool, Alltech)
- 3.6 ทรายสำหรับใช้เป็นตัวรองรับเฉื่อย (Inert Bed: 40-200 Mesh, Fluka)

วิธีการ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การเตรียมซิลิกาจากเถ้าแกลบ

นำแกลบไปล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนแล้วอบให้แห้ง ชั่งแกลบจำนวน 100 กรัม แล้วนำไปต้มในกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (จับเวลาหลังจากการเดือด) จากนั้นนำแกลบที่ได้ไปล้างด้วยน้ำจนหมดความเป็นกรด (pH ประมาณ 7) แล้วนำไปอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำแกลบไปทำการเผาไหม้ที่ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยมีการเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อช่วยในการเผาไหม้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำเถ้าแกลบที่ผ่านการลดและคัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องบดย่อยขนาดและเครื่องตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh เก็บใน โถดูดความชื้นเพื่อรอการนำไปใช้งาน

1.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากเถ้าแกลบ

สารละลายโซเดียมซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 4 wt.% NaOH; 27 wt.% SiO_2) เตรียมจากเถ้าแกลบที่มีซิลิกา 99.7% โดยน้ำหนัก โดยใช้เถ้าแกลบ 1 กรัม ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 7.40 มิลลิลิตรให้อุณหภูมิในช่วง 80-100 องศาเซลเซียส และกวนจนกว่าปริมาณสารละลายลดลงเหลือ 1 ใน 2 ส่วนจะได้สารละลายโซเดียมซิลิเกต

1.3 การเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งดัดแปลงมาจากวิธีของ Esparza *et al.* (2004) โดยเริ่มจากการละลาย Pluronic P 123 ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้าง จำนวน 1.74 กรัม ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ที่มีความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 50.40 มิลลิลิตร นำสารละลายไปกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นทำการหยดสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากเถ้าแกลบ (RHA) และสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกต (TEOS) ในอัตราส่วน 100%TEOS, 50%TEOS:50%RHA, 25%TEOS:75%RHA และ 100%RHA ภายใต

การกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างรวดเร็ว ต่อจากนั้นหยุดการกวน และบ่มสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายผสมที่บ่มทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงเปลี่ยนใส่ Teflon Lined Autoclave และเก็บใส่ตู้อบทิ้งไว้ 48 ชั่วโมงภายใต้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำสารละลายเจลที่ได้มากรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH เป็นกลาง (pH 7) เพื่อล้างสารกำหนดโครงสร้างที่เกินออก จากนั้นนำของแข็งสีขาวที่ได้มาอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปเผา (Calcined) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (อัตราการให้ความร้อน เท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที) โดยอัตราส่วน โมลขององค์ประกอบในการสังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15; 0.017 SiO₂: 0.0003 P123: 0.1008 HCl: 2.63 H₂O กำหนดสัญลักษณ์ของตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์ ได้สังเคราะห์ ดังต่อไปนี้

- ตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก 100%TEOS แทนด้วย 100TSBA
- ตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก 50%TEOS:50%RHA แทนด้วย 50RSBA
- ตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก 25%TEOS: 75%RHA แทนด้วย 75RSBA
- ตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก 100%RHA แทนด้วย 100RSBA

1.4 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปยืนยันความเป็นระเบียบของรูพรุนด้วยเทคนิค Low Angle X-Ray Diffraction ($2\theta = 0.5 - 5$) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนไมโครสโคป (TEM) และวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน (Autosope)

1.5 การเตรียมตัวรองรับ 2.5%Mo-50RSBA

ตัวรองรับ 2.5%Mo-50RSBA ถูกเตรียมโดยวิธีจุ่มชุบแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) ซึ่งดัดแปลงมาจากวิธีของ Zhou *et al.* (2013) โดยมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. ทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่สามารถอ้อมตัวพอดี (ปริมาณน้ำปราศจากไอออน 5.5 กรัม) ในตัวรองรับ ชนิด SBA-15 ปริมาณ 1 กรัม

2. กำหนดหาปริมาณของแอมโมเนียมโมลิบเดต (ปริมาณ 0.0471 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะโมลิบดินัมปริมาณร้อยละ 2.5 (โดยน้ำหนัก) เติมน้ำปราศจากไอออน เพื่อใช้ในการละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต ในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ (ตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกา ชนิด SBA-15 ปริมาณ 1 กรัม สามารถรับน้ำได้สูงสุด 5.5 กรัม) จะได้สารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต

3. หยดสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต ลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกา ชนิด SBA-15 พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง แล้วนำสารละลายไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4. นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จะได้ตัวรองรับ 2.5%Mo-50RSBA

1.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์-นิกเกิล บนเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 โดยเทคนิคการจุ่มชุบแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่สามารถอ้อมตัวพอลิ (ปริมาณน้ำปราศจากไอออน 5.5 กรัม) ในตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 ปริมาณ 1 กรัม

2. กำหนดหาปริมาณของคอปเปอร์(II)ไนเตรต (ปริมาณ 0.106 กรัม) และนิกเกิล(II)ไนเตรต(ปริมาณ 0.138 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะปริมาณร้อยละ 5 (โดยน้ำหนัก) และมีอัตราส่วน Cu:Ni = 1.0 โดยน้ำหนัก เติมน้ำปราศจากไอออนเพื่อใช้ในการละลายคอปเปอร์ไนเตรตและนิกเกิลไนเตรต ในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ (ตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 ปริมาณ 1 กรัม สามารถรับน้ำได้สูงสุด 5.5 กรัม) จะได้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรต-นิกเกิลไนเตรต สีฟ้า

3. หยดสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต-นิกเกิลไนเตรต ลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง แล้วนำสารละลายไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4. นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (มาจากข้อมูลการวิเคราะห์ TGA) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากการเผาแล้ว จะได้ของแข็งสีเทาของ Cu-Ni/50RSBA

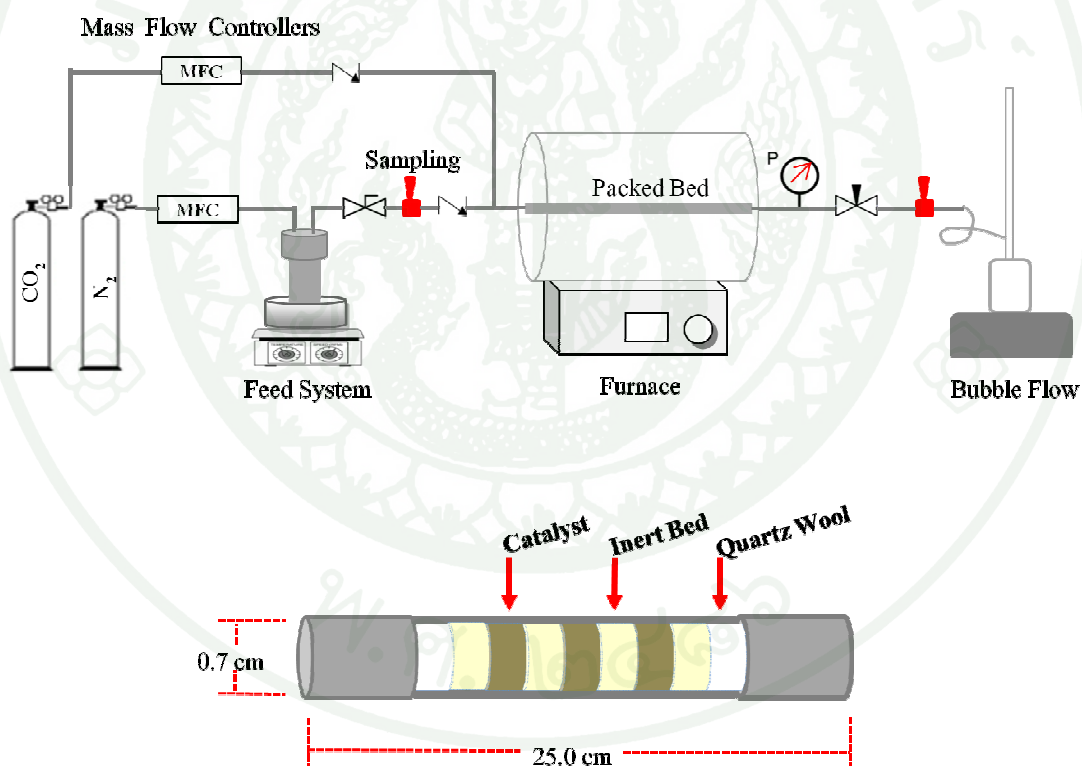
สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ที่ปริมาณคอปเปอร์และนิกเกิลร้อยละ 10 และ 15 (โดยน้ำหนัก) สามารถทำได้ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวข้างต้นต่างกันตรงที่ต้องเพิ่มปริมาณคอปเปอร์ไนเตรตและนิกเกิลไนเตรตให้มีปริมาณมากขึ้นเพื่อให้ได้ร้อยละโดยน้ำหนักของตามที่ต้องการซึ่งปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองทั้งหมดดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการจุ่มชุบแบบแห้ง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา			ปริมาณ โลหะ(กรัม)		สภาวะการเผา	
	ชนิด	ปริมาณตัวรองรับ (กรัม)	ปริมาณน้ำ (กรัม) ต่อ 1 กรัมของ ตัวรองรับ	Cu (NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)
5%Cu-Ni/50RSBA	SBA-15	1.00	5.256	0.106	0.138	450	4
10%Cu-Ni/50RSBA	SBA-15	1.00	5.014	0.211	0.275	450	4
15%Cu-Ni/50RSBA	SBA-15	1.00	4.77	0.317	0.413	450	4
5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA	Mo-SBA-15	1.00	3.514	0.211	0.275	500	4

2. การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ศึกษาด้วยการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทดสอบปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed Bed ซึ่งแผนผังการติดตั้งอุปกรณ์ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต และการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแสดง ดังภาพที่ 20 เมทานอลจะถูกให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนเป็นสถานะแก๊ส และถูกพาด้วยไนโตรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากเกินไปภายใน Packed Bed Reactor ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID ดีเทคเตอร์ เพื่อตรวจวัดปริมาณ ไดเมทิลคาร์บอนเนต และเมทานอลที่เข้าทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 20 แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์และการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต

2.1 วิธีการในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในท่อปฏิกิริยา โดยนำใยแก้วใส่ลงในท่อปฏิกิริยาให้มี ความยาวประมาณ 1-2 เซนติเมตร แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุใส่ท่อปฏิกิริยาโดยใส่สลับกับทรายที่ อัตราส่วน 1:1 เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แน่นจนเกินไป และเป็นการเพิ่มความสามารถ ในการกระจายความร้อนภายในท่อปฏิกิริยา จากนั้นนำใยแก้วใส่ลงในท่อปฏิกิริยาอีกครั้งหนึ่งให้มี ความยาว 1-2 เซนติเมตรเช่นเดียวกัน ซึ่งการใส่ใยแก้วนั้น เพื่อควบคุมไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา

ขั้นตอนการผลิตโคเมทิลคาร์บอนेट โดยใช้เมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์เป็น สารตั้งต้น มีดังนี้

1. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาคือก๊าซไฮโดรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 150 นาที
2. ทำการสร้างความดันในระบบที่ 1.2 เมกะปาสคาล โดยควบคุมอัตราการไหลของ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราการไหลเท่ากับ 120 มิลลิลิตรต่อนาที
3. ปรับอัตราการไหลก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์เข้าเท่ากับ 40 มิลลิลิตรต่อนาที
4. ให้ความร้อน กับเมทานอลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อให้อยู่ในสถานะแก๊ส และใช้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล เท่ากับ 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นก๊าซพาเมทานอล (อัตราการ ไหลของเมทานอล เท่ากับ 2.40 มิลลิลิตรต่อนาที) เข้าทำปฏิกิริยากับ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และความดัน 1.2 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 150 นาที (Bian *et al.*, 2009a)

2.2 วิธีการตรวจวัดปริมาณสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

สำหรับการตรวจวัดปริมาณสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี ที่ประกอบด้วย คอลัมน์ ชนิด HP 1 และดีเทคเตอร์ ชนิด FID จะทำการสุ่มตัวอย่างทุกๆครึ่งชั่วโมง จนครบ 150 นาที โดยการทำสุ่มตัวอย่างก่อนทำปฏิกิริยาเพื่อตรวจหาปริมาณเมทานอลที่เข้าทำปฏิกิริยา และการสุ่มตัวอย่างหลังจากการทำปฏิกิริยา เพื่อตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหาค่าการแปลงผันของเมทานอล (Methanol Conversion) และค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Product Yield) ดังสมการที่ (1) และสมการที่ (2) ตามลำดับ

$$\text{Methanol Conversion (\%)} = \frac{[\text{Methanol}]_{\text{in}} - [\text{Methanol}]_{\text{out}}}{[\text{Methanol}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{DMC Yield (\%)} = \frac{[\text{DMC}]_{\text{out}}}{[\text{Methanol}]_{\text{in}} - [\text{Methanol}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (6)$$

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

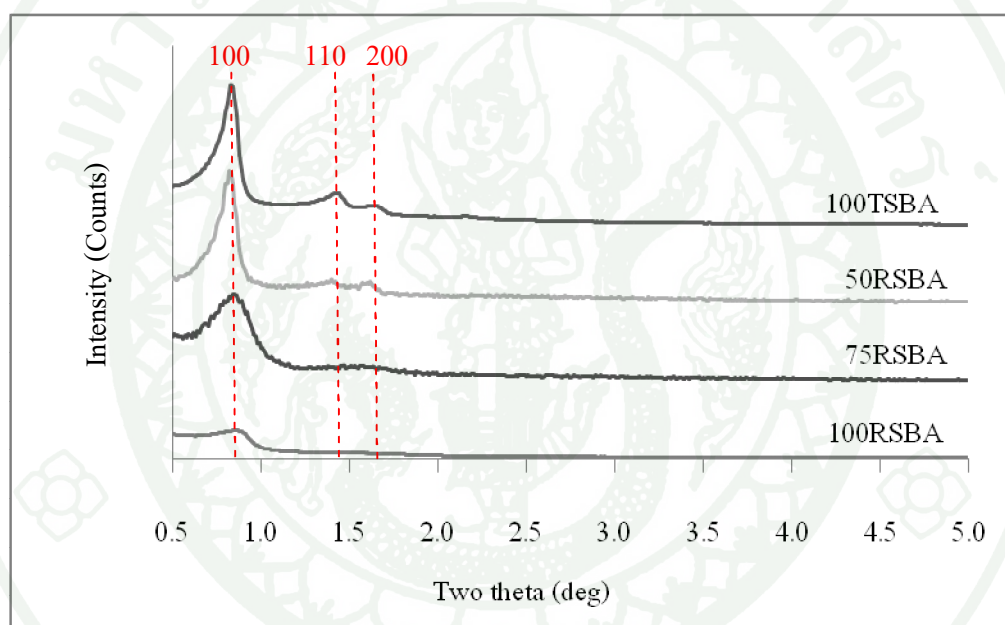
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิลบนตัวรองรับเมโซพอร์ซนิก SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) จากเมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งทำการสังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15 ด้วยเทคนิค โซล-เจล โดยใช้เถ้าแกลบ (RHA) และสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกต (TEOS) เป็นแหล่งของซิลิกา และใช้ Pluronic P123 เป็นสารกำหนดโครงสร้าง จากนั้นทำการเติมโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1 บนตัวรองรับเมโซพอร์ซนิก SBA-15 ที่ร้อยละ 5, 10 และ 15 โดยเทคนิคการจุ่มชุบแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) จากนั้น นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากเมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และความดัน 1.2 เมกะปาสกาล เป็นเวลา 150 นาที ตามสภาวะที่รายงานโดย Bian *et al.* (2009a) รายละเอียดของ ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

1. ผลการสังเคราะห์ SBA-15 โดยใช้ซิลิกา จากเถ้าแกลบ

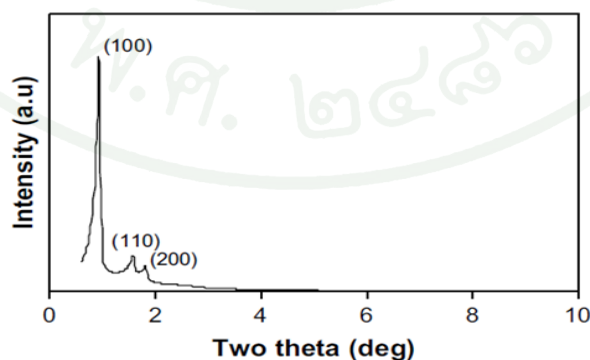
จากการสังเคราะห์เมโซพอร์ซนิก SBA-15 โดยใช้สารละลายสารละลายโซเดียมซิลิเกต จากเถ้าแกลบ (RHA) และสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกต (TEOS) ในอัตราส่วน 100%RHA, 75%RHA:25%TEOS, 50%RHA:50%TEOS และ 100%TEOS พบว่า เกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็น อนุภาคผงละเอียดสีขาว น้ำหนักเบา ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเมโซพอร์ซนิก SBA-15 เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่ได้นั้นเป็นเมโซพอร์ซนิก SBA-15 จึงได้นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของรูพรุน ด้วยวิธี Low Angle XRD (X-Ray Diffraction) และนำ Pattern ที่ได้ มาเปรียบเทียบกับ Pattern มาตรฐานของเมโซพอร์ซนิก SBA-15 (Zhao *et al.*, 1998) ดังภาพที่ 21

จากการเปรียบเทียบ XRD-Pattern ระหว่างตัวรองรับเมโซพอร์ซนิก SBA-15 ที่ทำการสังเคราะห์ได้กับ SBA-15 มาตรฐาน (ภาพที่ 21) พบว่า การสังเคราะห์ SBA-15 จากสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกต (100TSBA) และจากสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกตที่อัตราส่วนร้อยละ 50:50 และสารละลายสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากเถ้าแกลบ (50RSBA) ให้ Pattern ในลักษณะ

เดียวกับ Pattern มาตรฐาน แสดงให้เห็นว่า มีการจัดเรียงรูพรุนรูปหกเหลี่ยมที่เป็นระเบียบตรงตามรูปแบบของ SBA-15 มาตรฐาน โดยพบพีคที่ตำแหน่ง 100 110 และ 200 ซึ่งเป็นพีคหลักที่มีลักษณะเฉพาะสำหรับวัสดุที่มีรูพรุนรูปหกเหลี่ยม แต่ในกรณีของ SBA-15 ที่ทำการสังเคราะห์โดยเพิ่มอัตราส่วนของสารละลายโซเดียมซิลิเกตให้มากขึ้นเป็นร้อยละ 75% (75RSBA) และร้อยละ 100 (100RSBA) พบว่า กราฟที่ได้จะมีความแตกต่างจาก Pattern มาตรฐาน โดยพีคหลักที่ตำแหน่ง 100 มีขนาดความสูงลดลง และไม่สามารถสังเกตเห็นพีคที่ตำแหน่ง 110 และ 200 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า SBA-15 ที่สังเคราะห์มีความเป็นระเบียบของรูพรุนเกิดขึ้นน้อยลง



(ก)

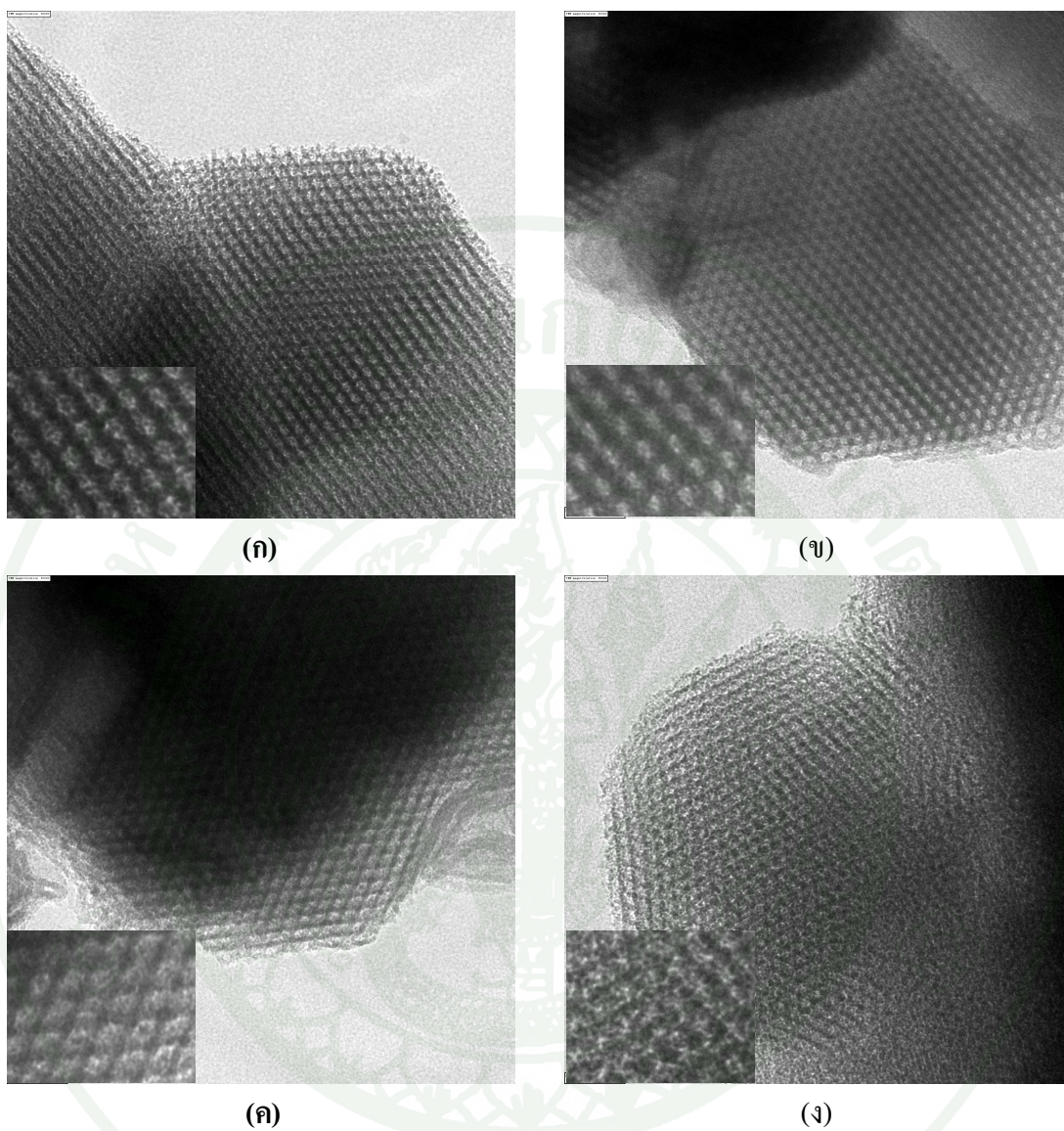


(ข)

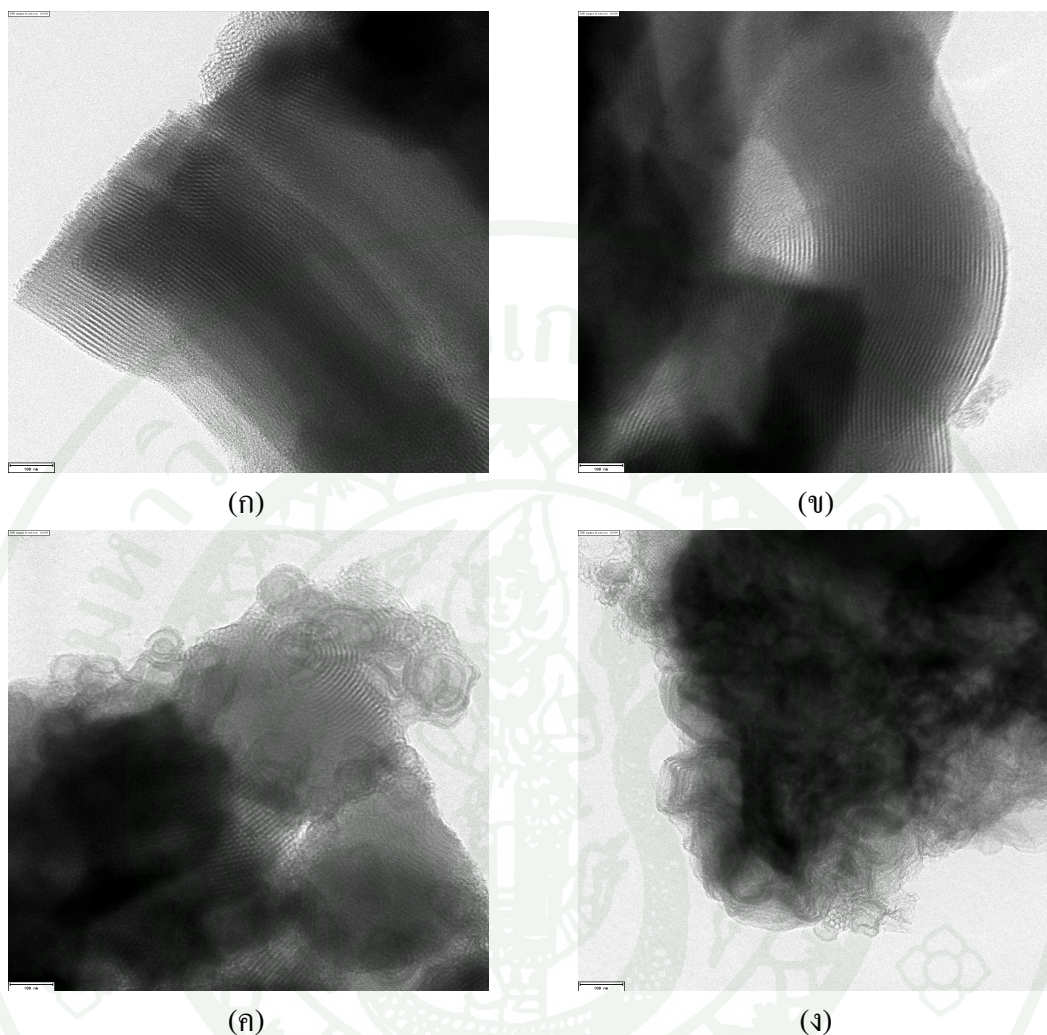
ภาพที่ 21 XRD pattern (ก) SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากถ้ำเกลือ (ข) SBA-15มาตรฐาน

เมื่อพิจารณากลไกการฟอร์มตัวของซิลิกาสปีชีส์ ($\equiv\text{SiOH}^{2+}$, Silica Species) บนสารกำหนดโครงสร้าง ภายใต้สภาวะกรด ตามการศึกษาของ Huo *et al.* (1994) ได้แสดงให้เห็นว่า การฟอร์มตัวของซิลิกาบนสารกำหนดโครงสร้าง ($\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-$) เกิดจากอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างไมเซลล์ของ Pluronic P123 ($\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-$) กับซิลิกา (I^+) ดังนั้น การใช้ซิลิกาที่ได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากเถ้าแกลบ ซึ่งเป็นแหล่งของซิลิกาที่ได้จากธรรมชาติ ทำให้ความว่องไว และประสิทธิภาพในการฟอร์มตัวของซิลิกา บนไมเซลล์ของสารกำหนดโครงสร้างเกิดขึ้นน้อยกว่าซิลิกาที่ได้จากสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกต ซึ่งเป็นแหล่งของซิลิกาที่ได้จากสารเคมีซึ่งมีความว่องไวที่สุด และนอกจากนี้ ซิลิกาที่ได้จากเถ้าแกลบ ยังมีสารเจือปนอื่นๆ เช่น CaO และ MgO ประกอบอยู่ด้วย ซึ่งอาจจะไปบดบังการฟอร์มตัวของซิลิกา บนไมเซลล์ของสารกำหนดโครงสร้างให้เกิดขึ้นได้ยากขึ้น

เมื่อนำตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 4 ตัวอย่าง (100TSBA, 50RSBA, 75RSBA และ 100RSBA) ไปวิเคราะห์สมบัติทางลักษณะเนื้อสัมผัส (Textural Properties) เพื่อเปรียบเทียบ และยืนยันความเป็นระเบียบของรูพรุนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ทั้งด้านบน (Top View) และด้านข้าง (Side View) ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 22 และภาพที่ 23 ตามลำดับ จากภาพที่ 22 ซึ่งเป็นภาพที่ถ่ายพื้นผิวด้านบนของตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 พบว่า ตัวรองรับทั้ง 4 ตัวอย่าง มีลักษณะของรูพรุนเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal Pores) เรียงตัวกันอยู่ และความเป็นระเบียบของรูพรุนจะลดลง เมื่อใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากเถ้าแกลบ ในอัตราส่วนที่สูงขึ้น เป็นแหล่งของซิลิกาในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 โดยกรณีของตัวรองรับ 100TSBA (ขนาดรูพรุน 6.9-7.1 นาโนเมตร) และ 50RSBA (ขนาดรูพรุน 7.1-7.4 นาโนเมตร) มีความเป็นระเบียบของรูพรุนที่ใกล้เคียงกัน และมีลักษณะของรูพรุนรูปหกเหลี่ยมที่ชัดเจนกว่า ตัวรองรับ 75RSBA (ขนาดรูพรุน 7.0-8.0 นาโนเมตร) และ 100RSBA (ขนาดรูพรุน 5.4-8.1 นาโนเมตร) และเมื่อพิจารณาภาพถ่ายพื้นผิวด้านข้างของตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 (ภาพที่ 23) พบว่า ตัวรองรับ 100TSBA มีลักษณะของ Silica Rod เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ในขณะที่กรณีของตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากเถ้าแกลบ (50RSBA, 75RSBA และ 100RSBA) พบว่า ความเป็นระเบียบของ Silica Rod เรียงตัวกันลดลง เมื่อใช้อัตราส่วนของสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากเถ้าแกลบเพิ่มขึ้น ซึ่งในกรณีของตัวรองรับ 100RSBA ไม่สามารถสังเกตเห็นการเรียงตัวของ Silica Rod เกิดขึ้น



ภาพที่ 22 ภาพถ่าย TEM ด้านบน (Top View) ของ SBA-15 (ก) 100TSBA (ข) 50RSBA (ค) 75RSBA และ (ง) 100RSBA



ภาพที่ 23 ภาพถ่าย TEM ด้านข้าง (Side View) ของ SBA-15 (ก) 100TSBA (ข) 50RSBA (ค) 75RSBA และ (ง) 100RSBA

จากการวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของรูพรุนตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์สมบัติทางลักษณะเนื้อสัมผัส ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าผลที่ได้สอดคล้องกันดังที่กล่าวในข้างต้น ดังนั้น ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเลือกใช้ตัวรองรับเมโซพอร์ 50R-SBA-15 ที่เตรียมได้จากสารละลายโซเซียมซิลิเกตจากถ้ำเกลือ และสารละลายเตตระออร์โทซิลิเกตในอัตราส่วน 50:50 เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ ยังคงรักษาความเป็นระเบียบของรูพรุนได้เหมือนกับการใช้ SBA-15 มาตรฐาน

2. ผลการวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA

2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%, 10% และ 15% Cu-Ni/50RSBA ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ ถูกนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนแบบ Multipoint BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 13

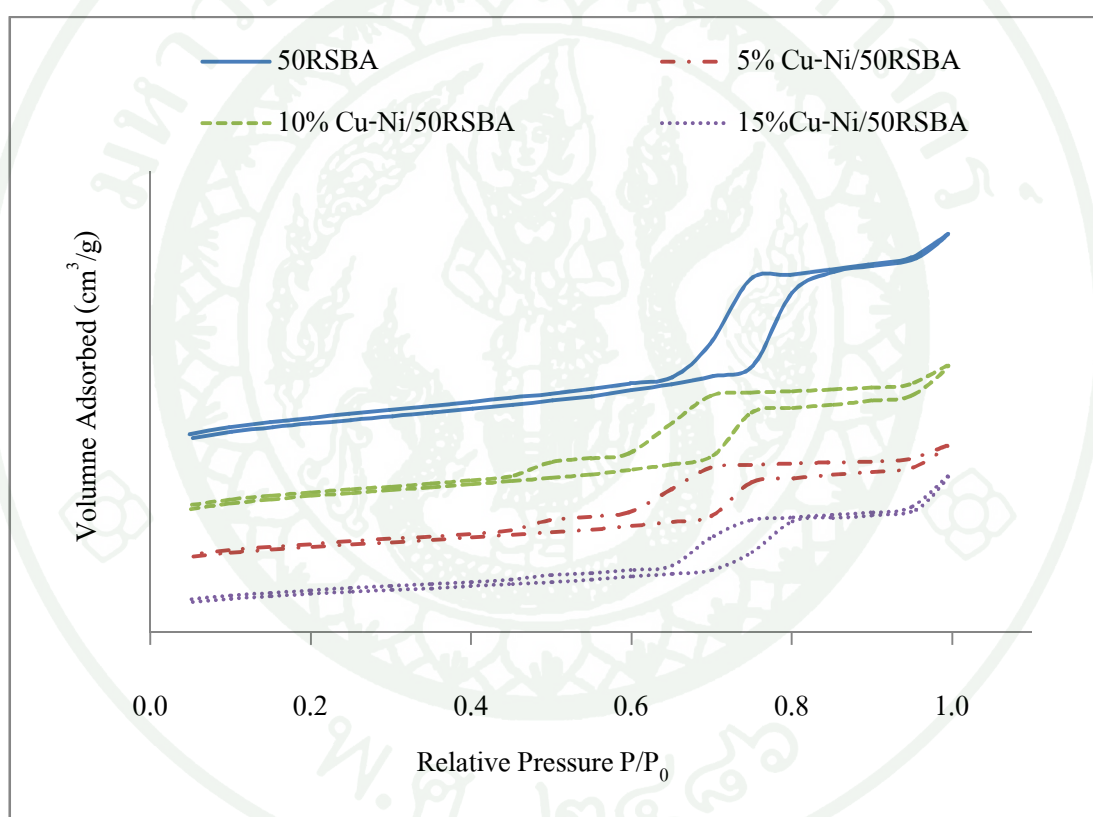
ตารางที่ 13 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm) ^a
50RSBA	1059	1.705	7.7
5% Cu-Ni/50RSBA	540	0.724	5.6
10% Cu-Ni/50RSBA	434	0.604	5.6
15% Cu-Ni/50RSBA	449	0.786	6.5

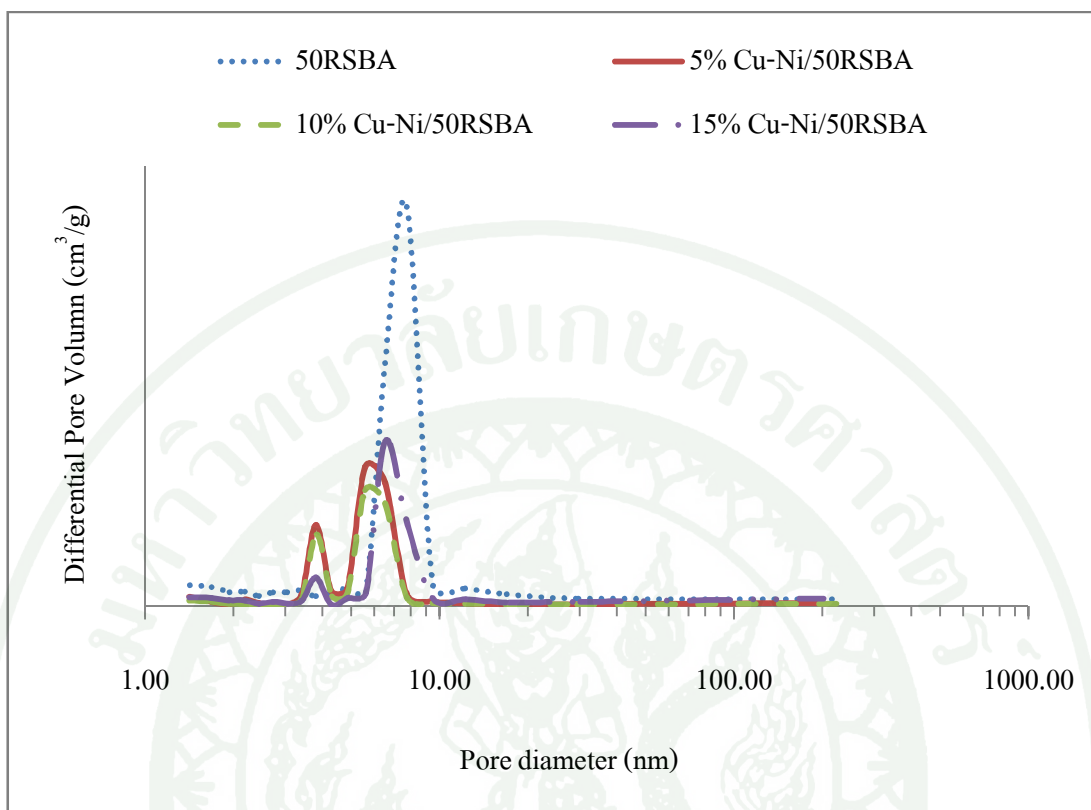
หมายเหตุ ^aคำนวณจาก Desorption isotherm ด้วยวิธี BJH

จากตารางที่ 13 เมื่อทำการโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์ (II) และ นิกเกิล (II) ลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ 50RSBA พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ และ ปริมาตรของรูพรุน ของ 50RSBA ลดลงจาก 1059 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 540 , 434 และ 449 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเติมโลหะร่วมร้อยละ 5, 10, 15 ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนนั้น เป็นผลมาจากโลหะเข้าไปเคลือบหรือปกปิดรูพรุน ทำให้พื้นที่และปริมาตรภายในที่ได้จากรูพรุนลดลง ซึ่งเป็นเรื่องปกติที่เกิดขึ้นเมื่อนำตัวรองรับที่มีรูพรุนมาเติมด้วยโลหะ ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15% 50RSBA ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรของรูพรุน (449 ตารางเมตรต่อกรัม) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu-Ni/50RSBA (434 ตารางเมตรต่อกรัม) อาจเป็นผลมาจากการเติมปริมาณโลหะมากเกินไป ทำให้เกิดจับตัวกันเองเป็น Cluster ของโลหะร่วม จึงเกิดการสร้างพื้นที่ผิวและรูพรุนภายใน Cluster (Interstitial Void) เพิ่มขึ้น

เมื่อทำการเปรียบเทียบไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจน (Adsorption-Desorption Isotherm) ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA กับตัวรองรับ 50RSBA (ภาพที่ 24) พบว่า ไอโซเทอมที่ได้ทั้งหมดเป็นไอโซเทอม ชนิดที่ 4 ซึ่งแสดงถึงไอโซเทอมของวัสดุ ชนิด เมโซพอร์ และไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่ามีการจับตัวของโลหะร่วม คอปเปอร์ – นิกเกิล บนตัวรองรับเกิดขึ้น ได้จาก ขนาด Hysteresis Loop ที่ลดลง และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงดังตารางที่ 13 ซึ่ง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Luan *et al.* (1999)



ภาพที่ 24 ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของ 50RSBA และ Cu-Ni/50RSBA



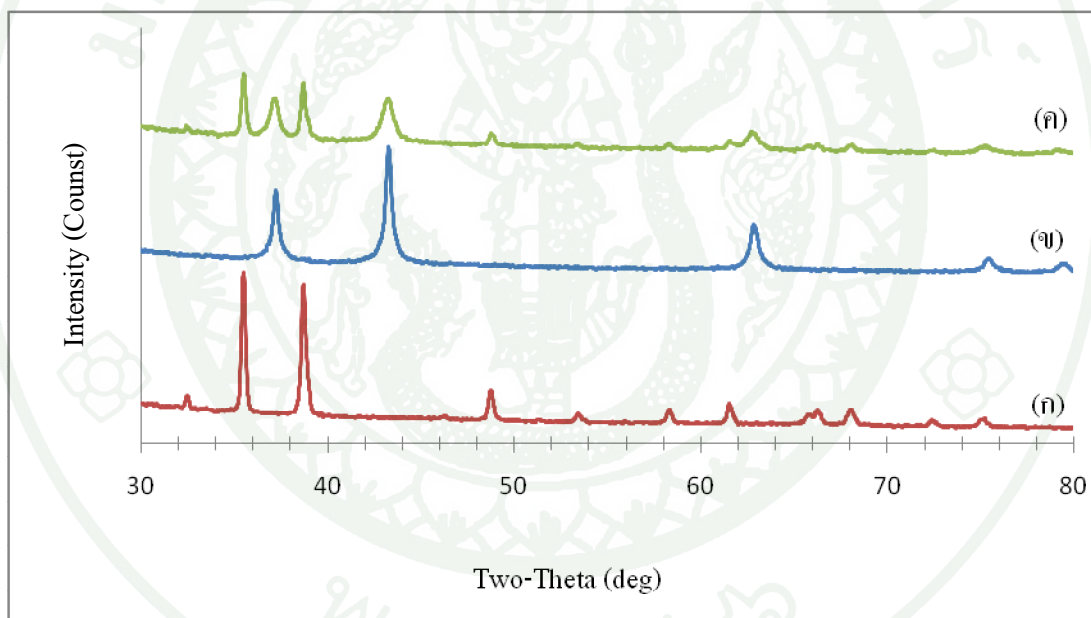
ภาพที่ 25 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ 50RSBA และ Cu-Ni/50RSBA

เมื่อพิจารณาถึงค่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (ภาพที่ 25) พบว่า ความสูงของพีคหลักที่ตำแหน่ง 6-10 nm ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA มีความสูงลดลงมาก เมื่อทำเปรียบเทียบกับกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ 50RSBA แสดงถึงการลดลงของจำนวนรูพรุนที่มีขนาดในช่วง 6-10 nm อันเนื่องมาจากการเข้าไปปกปิดรูพรุนด้วยโลหะที่เติมเข้าไป และรูพรุนบางส่วนมีขนาดเล็กลงจากการถูกเคลือบด้วยโลหะ สังเกตได้จากยอดพิค Shift มาทางซ้ายมือมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบพิคย่อยที่ 3-4 nm ซึ่งน่าจะมาจากช่องว่างระหว่าง Cluster ของโลหะร่วมตามที่กล่าวมาข้างต้น แต่เมื่อพิจารณาพิคการกระจายตัวของรูพรุนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกันเอง พบว่า ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA และ 10%Cu-Ni/50RSBA การแพร่ของโลหะเข้าไปในภายในรูพรุนของตัวรองรับเมโซพอร์ 50RSBA เพิ่มขึ้น เมื่อทำการเติมโลหะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 10 ซึ่งส่งผลให้ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน (ตารางที่ 13) มีค่าลดลง และสังเกตได้จากค่าการกระจายตัวของรูพรุนที่ความสูงของพิคหลักลดลง แต่ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cu-Ni/50RSBA ที่มีการเติมโลหะมากเกินไป พบว่า การแพร่ของโลหะเข้าไปภายในรูพรุน

เกิดขึ้นได้ไม่ดี และมีแนวโน้มของการที่โลหะเกาะตัวกันมาก ซึ่งสังเกตได้จากยอดพีคมีการ Shift ไปทางซ้ายน้อยกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA และ 10%Cu-Ni/50RSBA และมีปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน (ตารางที่ 13) ที่มากกว่า

2.2 การวิเคราะห์ผลึกของโลหะคอปเปอร์และนิกเกิล ใน Cu-Ni/50RSBA

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ก่อนการรีดิวซ์ ด้วยเทคนิค XRD เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยามาตรฐาน CuO/50RSBA (CuO, Tenorite R120076) และ NiO/50RSBA (NiO, ICDD 04-002-0665) ผลที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 26

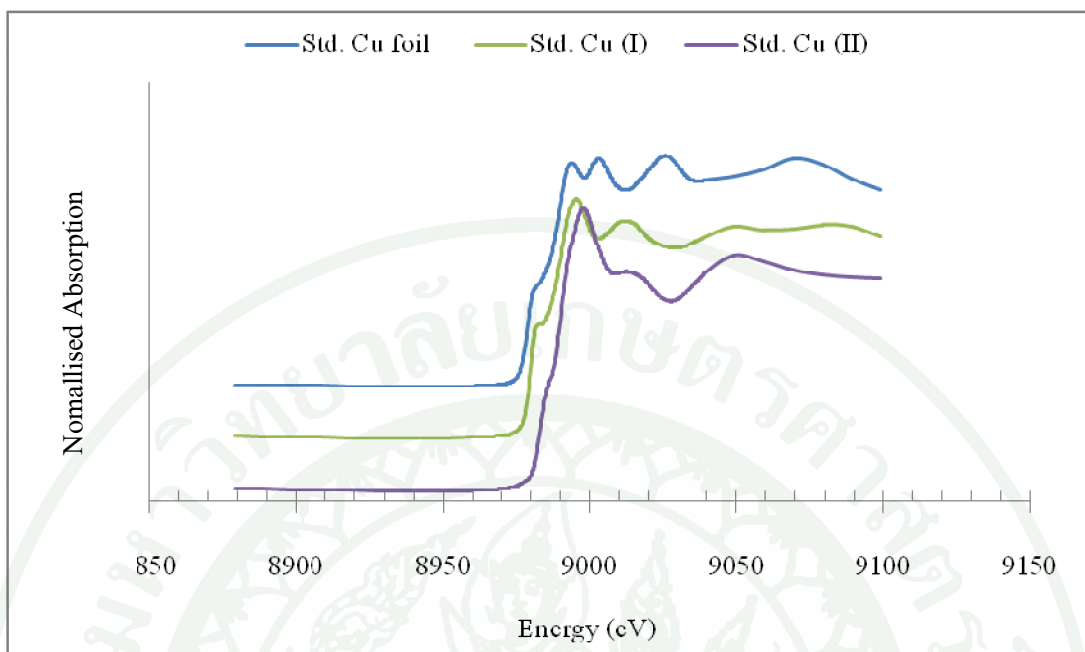


ภาพที่ 26 XRD Pattern ของ (ก) CuO/50RSBA (ข) NiO/50RSBA และ (ค) Cu-Ni/50RSBA

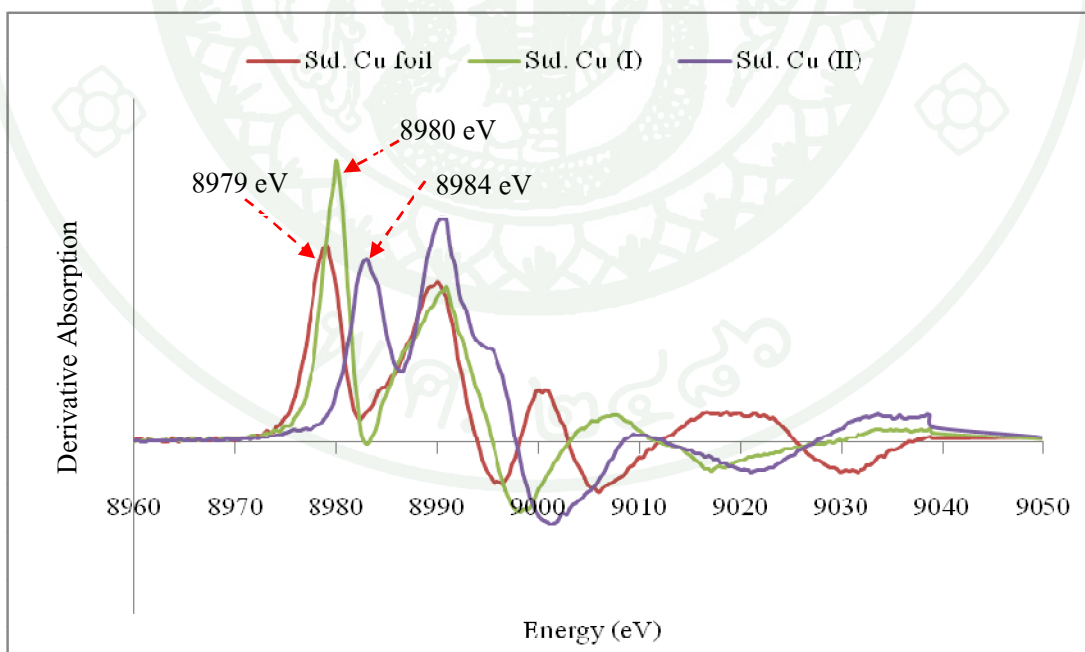
จากภาพที่ 26 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ประกอบด้วย ผลึกผสมของคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (CuO) และ นิกเกิล (II) ออกไซด์ (NiO) โดย XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA จะปรากฏพีคต่างๆ ในตำแหน่งเดียวกับ พีคที่เกิดขึ้นใน XRD Pattern ของสารมาตรฐาน CuO/50RSBA (CuO, Tenorite R120076) และ NiO/50RSBA (NiO, ICDD 04-002-0665) แสดงให้เห็นว่า โลหะคอปเปอร์ และนิกเกิล ไม่เกิดรวมกันเป็นโลหะผสม (Cu-Ni Alloy) ที่ไม่เหมาะกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโลหะผสมมีโครงสร้างที่เสถียร

2.3 การวิเคราะห์สถานะเวเลนซ์ของโลหะคอปเปอร์ใน Cu-Ni/50RSBA

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA หลังจากการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) โหมด X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้หาค่าประจุทางไฟฟ้า (Oxidation State) ของโลหะ จากการสร้าง XANES Spectra ของโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน (ภาพที่ 27 และภาพที่ 28) ซึ่งประกอบด้วย Cu foil, Cu₂O (Cu (I)) และ CuO (Cu(II)) จากภาพที่ 27 พบว่า โลหะมาตรฐานทั้ง 3 ชนิด ให้รูปแบบการดูดกลืนพลังงานในช่วง 8850 eV ถึง 9150 eV ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน และปรากฏขอบพลังงาน (Edge Position) ของการดูดกลืนพลังงานแรกที่ตั้งตำแหน่งแตกต่างกัน ซึ่งจากการทำ Derivative XANES Spectra (ภาพที่ 28) พบว่า พีคที่มีการดูดกลืนพลังงานแรกของโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil, Cu (I) และ Cu (II) ปรากฏที่ตำแหน่ง 8979, 8980 และ 8984 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Gaur and Shrivastava (2012) และ Liu *et al.* (2011)

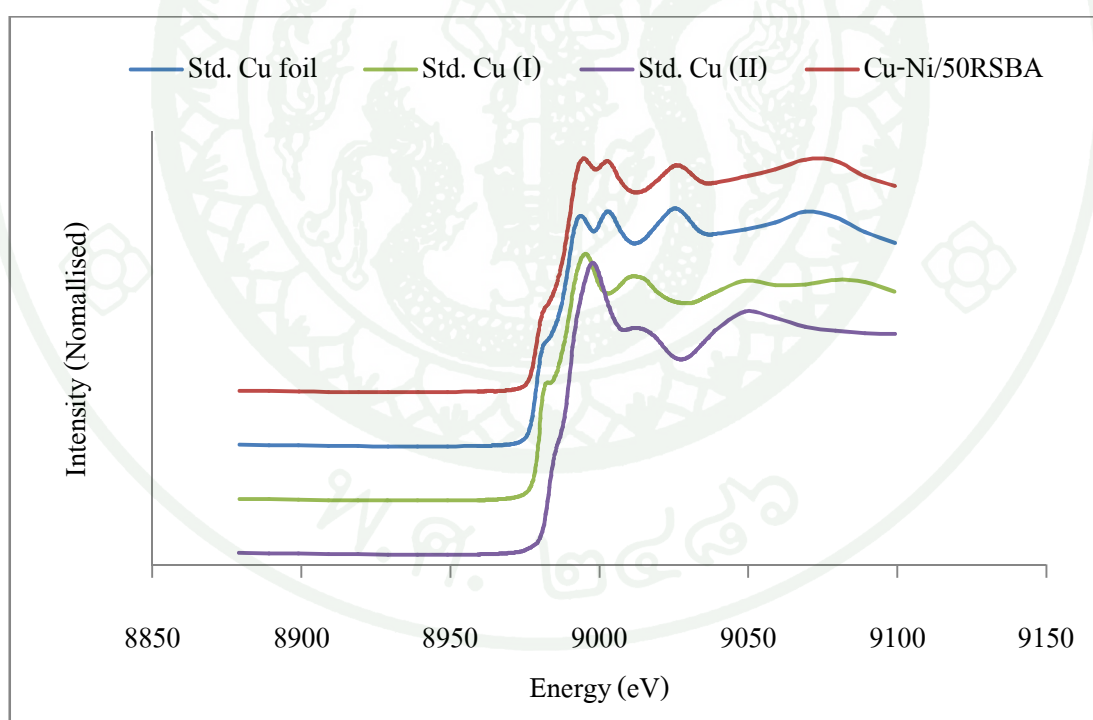


ภาพที่ 27 XANES Spectra ของโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil, Cu (I) และ Cu(II)

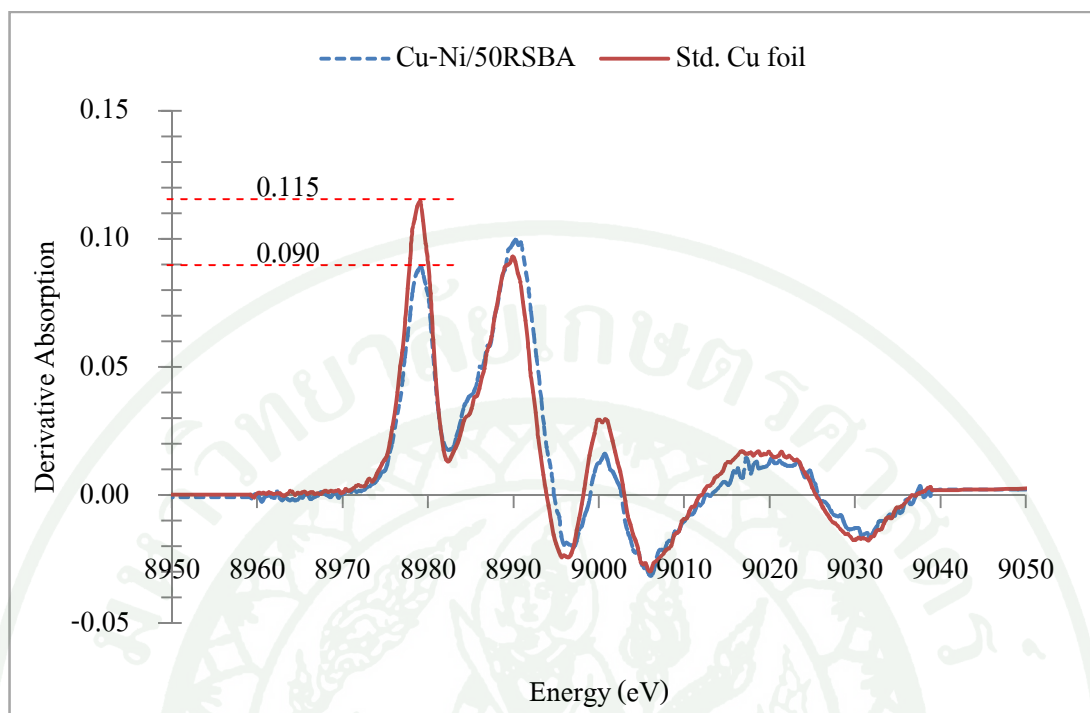


ภาพที่ 28 Derivative XANES Spectra ของโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil, Cu (I) และ Cu(II)

จากการเปรียบเทียบระหว่าง XANES Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA และคอปเปอร์มาตรฐาน (ภาพที่ 29) พบว่า XANES Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA มีรูปแบบตรงกับ XANES Spectra ของคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil (Cu^0) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หลังจากการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยไฮโดรเจนแล้ว โลหะ Cu มีสถานะเวเลนซ์ลดลงจาก +2 เป็น 0 ซึ่ง Cu^0 มีความว่องไว และเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณา Derivative XANES Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA และโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน Cu foil เพื่อหาอัตราส่วนประจุทางไฟฟ้า (Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{+2}) ของโลหะคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/RSBA ด้วยการตัดแปลงวิธีการของ Gaur *et al.* (2009) และ Gaur and Shrivastava (2012) ซึ่งอาศัยอัตราส่วนระหว่างความเข้มพีคการดูดกลืนพลังงานแรก ของคอปเปอร์ในตัวอย่าง ต่อโลหะมาตรฐานคอปเปอร์ จากการคำนวณ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA มีอัตราส่วนของ Cu^0 ประมาณร้อยละ 78 ส่วนอีกร้อยละ 22 คาดว่าน่าจะเป็น Cu^{+2} ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Cu^0



ภาพที่ 29 XANES Spectra ของ Cu-Ni/50RSBA กับโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน

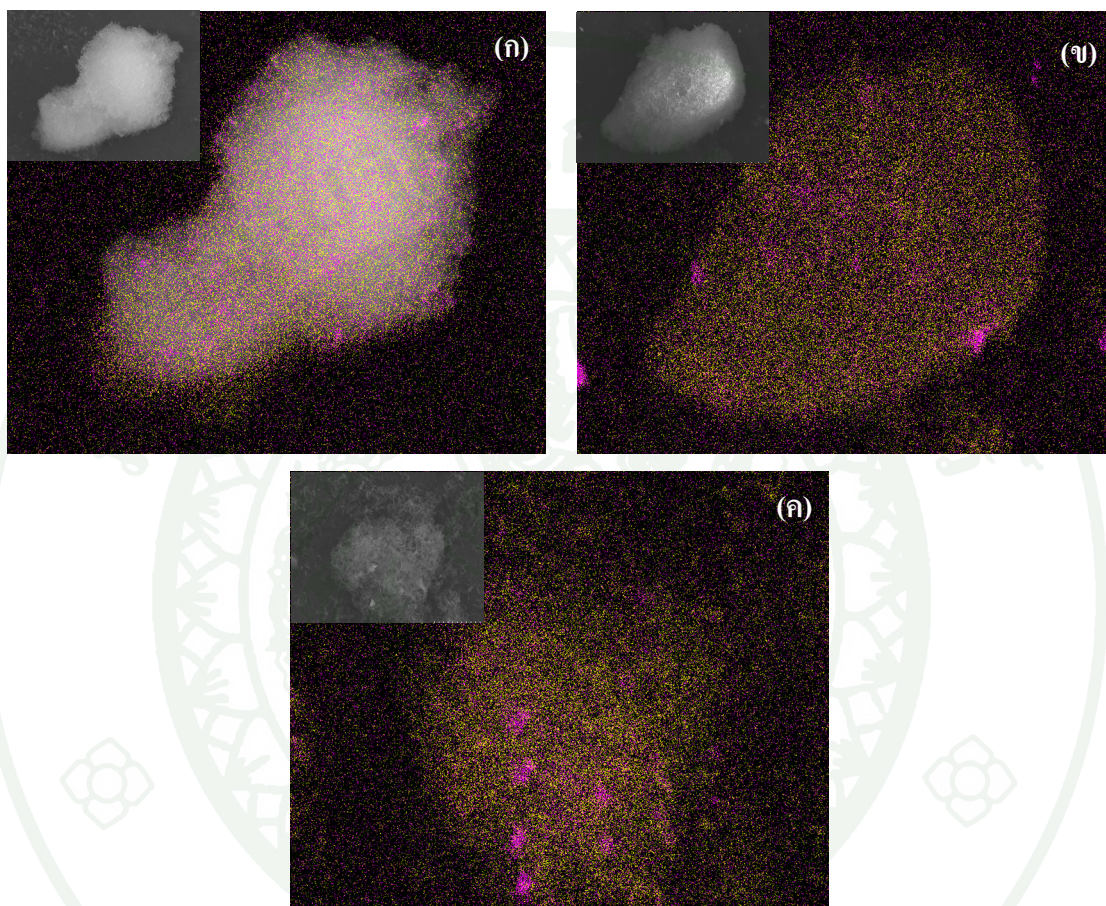


ภาพที่ 30 Derivative XANES Spectra ของ Cu-Ni/50RSBA กับโลหะคอปเปอร์มาตรฐาน

2.4 การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์และนิกเกิล ใน Cu-Ni/50RSBA

ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) โดยการทำ Element Map ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 31 จากการเปรียบเทียบผลของการทำ Element Map ของโลหะ Cu และ Ni ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA (ภาพที่ 31ก) 10%Cu-Ni/50RSBA (ภาพที่ 31ข) และ 15%Cu-Ni/50RSBA (ภาพที่ 31ค) พบว่า เมื่อปริมาณของโลหะรวม Cu และ Ni ที่เติมเพิ่มขึ้นจาก 5 เปอร์เซ็นต์ เป็น 15 เปอร์เซ็นต์ มีผลให้การกระจายตัวของโลหะรวม Cu และ Ni ลดลง และมีการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อนของโลหะเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากความเข้มของจุดสีม่วง (โลหะ Cu) และ จุดสีเหลือง (โลหะ Ni) เพิ่มขึ้น และมีบางส่วนที่มีการรวมกันเป็นกลุ่ม ซึ่งเกิดขึ้นเด่นชัดที่สุดในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Cu-Ni/50RSBA (ภาพที่ 31ค) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่เติมโลหะมากเกินไป ส่งผลให้การแพร่ของโลหะเข้าไปภายในรูพรุนเกิดขึ้นได้ยาก โลหะส่วนเกินที่ทำการเติมลงบนตัวรองรับจึงเกาะกลุ่มกันอยู่ที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับนอกจากนี้วิธีการที่ใช้ในการเติมโลหะเป็นวิธีการจุ่มชุบแบบ

แห่ง ที่ควบคุมการกระจายตัวของโลหะได้ยาก และการที่ใช้อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 450 องศาเซลเซียสอาจเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้โลหะเกิดการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อนเพิ่มขึ้น



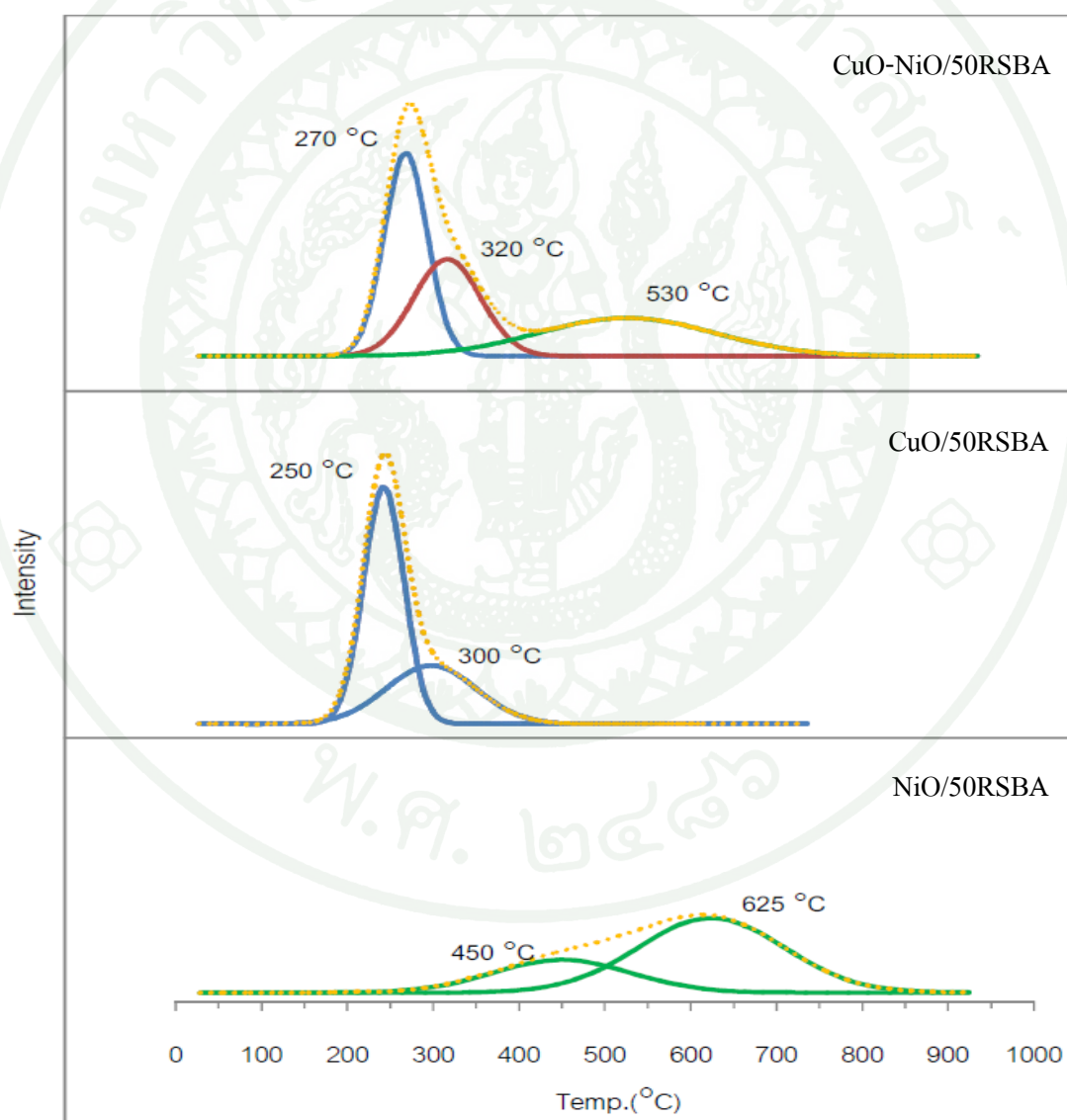
ภาพที่ 31 Elemental Mapping ของโลหะคอปเปอร์ (จุดสีม่วง) และโลหะนิกเกิล (จุดสีเขียว) (ก) 5%Cu-Ni/50RSBA (ข) 10%Cu-Ni/50RSBA (ค) 15%Cu-Ni/50RSBA

2.5 การวิเคราะห์หาอุณหภูมิในปฏิกิริยารีดักชัน ของ Cu-Ni/50RSBA

ผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-NiO/SBA-15 เปรียบเทียบกับ CuO/SBA-15 และ NiO/SBA-15 เพื่อกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว ด้วยเทคนิค Temperature-Programmed Reduction (TPR) ได้ผลแสดงดังภาพที่ 32 พบว่า ในกรณีของ CuO/SBA-15 เกิดพีคหลัก 2 พีค ซึ่งเกิดขึ้นเกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน 2 ขั้นตอน ของโลหะคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (CuO) สถานะเวเลนซ์ +2 เป็นคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ (Cu₂O) สถานะเวเลนซ์ +1 และโลหะคอปเปอร์ (Cu⁰) สถานะเวเลนซ์ศูนย์ (Zero-Valent State) ตามลำดับ โดยพีคที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของโลหะคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ ที่มีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวที่ดี ส่วนพีคที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของโลหะคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ ที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ยากกว่า (Dow *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2013) สำหรับกรณีของ NiO/SBA-15 เกิดพีคหลัก 2 พีคเช่นกัน ที่อุณหภูมิ 625 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีคที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิล (II) ออกไซด์ (NiO) สถานะเวเลนซ์ +2 เป็นโลหะนิกเกิล (Ni⁰) สถานะเวเลนซ์ศูนย์ และเกิดไหล่พีคที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิล (II) ออกไซด์ (NiO) ที่มีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวบนผิวตัวรองรับได้ดี (Bian *et al.*, 2009c)

สำหรับกรณี CuO-NiO/SBA-15 เกิดพีคที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีดักชันของคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ ที่มีขนาดเล็ก และขนาดใหญ่ ตามลำดับ และพีคที่อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่เกิดเกิดจากปฏิกิริยาการรีดักชันของนิกเกิล (II) ออกไซด์ ซึ่งอุณหภูมิการรีดิวซ์ของคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น และอุณหภูมิการรีดิวซ์ของนิกเกิล (II) ออกไซด์ที่ลดลงในกรณีนี้ เป็นผลมาจากการเหนี่ยวนำกันระหว่างโลหะคอปเปอร์ และนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพฤติกรรมนี้จะพบได้ทั่วไปสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะมากกว่า 1 ชนิด ดังนั้น ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 จึงเลือกใช้ อุณหภูมิที่ 530 องศาเซลเซียสขึ้นไป เพราะเป็นอุณหภูมิที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูงที่สุด และสามารถมั่นใจได้ว่าคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และนิกเกิล (II) ออกไซด์ สามารถเปลี่ยนแปลงสภาพจากสารตั้งต้น (Mⁿ⁺) ไปเป็นโลหะสถานะเวเลนซ์ศูนย์ (M⁰) อย่างสมบูรณ์

เมื่อทำการคำนวณค่าการกระจายตัวของโลหะ (%Dispersion) บนตัวรองรับ 50RSBA โดยอาศัยปริมาณของไฮโดรเจนที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ TPR Profile พบว่า CuO/50RSBA และ NiO/50RSBA มีค่าการกระจายตัวของโลหะร้อยละ 53 และ 51 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-NiO/50RSBA มีค่าการกระจายตัวของโลหะร้อยละ 63 แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะร่วม คอปเปอร์ และนิกเกิล ส่งผลให้มีการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับ 50RSBA ได้ดีขึ้น

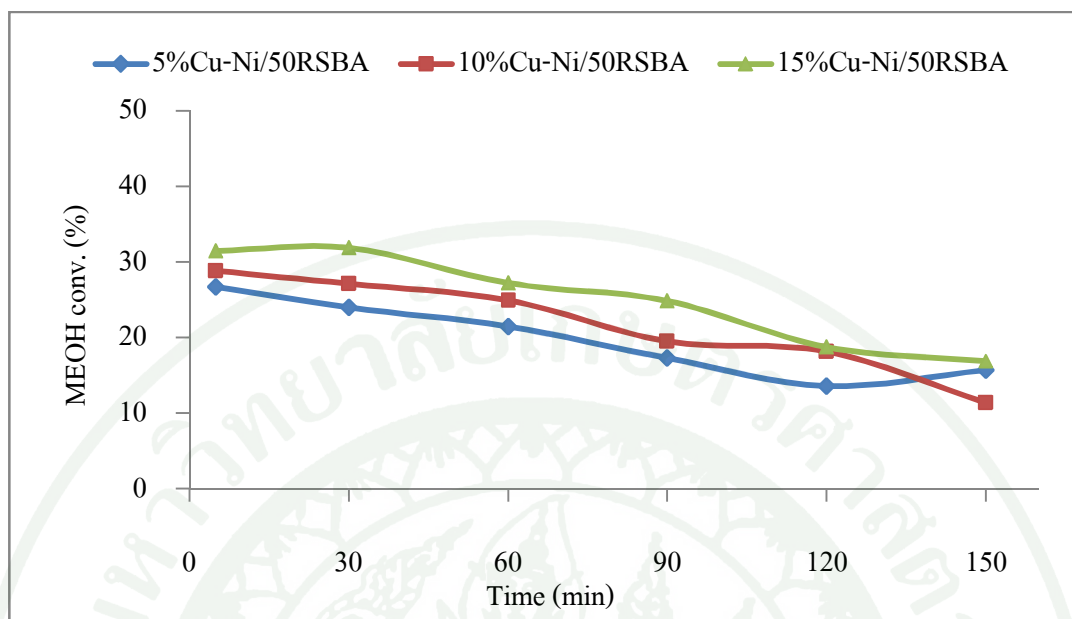


ภาพที่ 32 TPR Profile ของ CuO/50RSBA, NiO50RSBA และ CuO-NiO/50RSBA

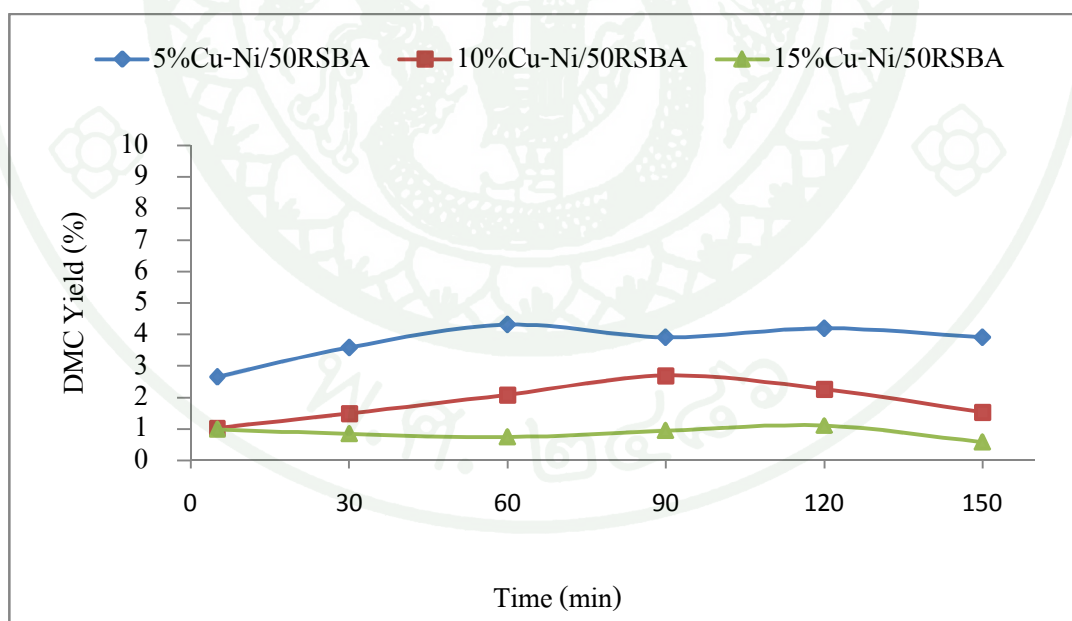
3. ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตด้วย Cu-Ni/50RSBA

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ที่มีปริมาณโลหะรวมต่าง ๆ กัน ได้แก่ 5% Cu-Ni/50RSBA, 10% Cu-Ni/50RSBA และ 15% Cu-Ni/50RSBA ด้วยปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตจาก เมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถทำได้โดยการทดสอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ชนิด Packed Bed โดยสภาวะการทดลองที่ทำการศึกษาคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 150 นาที ตามสภาวะที่รายงานโดย Bian *et al.* (2009a) ค่าการแปลงผันของเมทานอล (Methanol Conversion) และร้อยละผลได้ของ DMC (%Yield DMC) แสดงดังภาพที่ 33 และภาพที่ 34 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาค่าการแปลงผันของเมทานอล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ที่มีร้อยละของโลหะ เท่ากับ 5, 10 และ 15 (ภาพที่ 33) พบว่า ค่าการแปลงผันของเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสาม มีแนวโน้มลดลง เมื่อระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15% Cu-Ni/50RSBA มีค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงสุด เท่ากับ 31.9 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA และ 10% Cu-Ni/50RSBA มีค่าการแปลงผันของเมทานอล เท่ากับ 26.7 และ 28.8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของค่าการแปลงผันของเมทานอล อาจเป็นผลมาจากการในการทำปฏิกิริยามีการใช้ความดันค่อนข้างสูง (12 เมกะปาสกาล) และปฏิกิริยานี้ยังมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมเกิดขึ้น ทำให้น้ำเข้าไปเกิดการแข่งขันกับเมทานอลในการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง Active Site



ภาพที่ 33 ค่าการแปลงผันของเมทานอลในการผลิต DMC ด้วย Cu-Ni/50RSBA



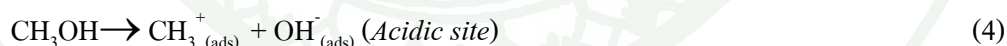
ภาพที่ 34 ร้อยละผลได้ของ DMC จากการเร่งปฏิกิริยาด้วย Cu-Ni/50RSBA

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของ DMC (ภาพที่ 34) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni/50RSBA มีประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेटสูงที่สุด โดยค่าร้อยละผลได้ของ DMC มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วงแรกของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา และค่อนข้างคงที่เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งค่าร้อยละผลได้ของ DMC เมื่อใช้ 5% Cu-Ni/50RSBA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าสูงสุดเท่ากับร้อยละ 4.30 ต่อ 0.5 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu-Ni/50RSBA พบว่า ค่าร้อยละผลได้ของ DMC มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงแรกของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเช่นกัน แต่เมื่อเวลาผ่านไปค่าร้อยละผลได้ของ DMC มีค่าลดลง และมีค่าร้อยละผลได้ของ DMC สูงสุดที่ร้อยละ 2.69 ต่อ 0.5 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15% Cu-Ni/50RSBA พบว่า ค่าร้อยละผลได้ของ DMC ค่อนข้างคงที่ตลอดระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาและลดลงในช่วงท้ายของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยให้ค่าร้อยละผลได้ของ DMC สูงสุดที่ร้อยละ 1.11 ต่อ 0.5 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลดังกล่าว เมื่อพิจารณาค่าผลได้ร้อยละของ DMC ที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ควบคู่กับค่าการแปลงผันของเมทานอล ได้ชี้ให้เห็นว่า ปริมาณของผลผลิตของ DMC ที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยลง เมื่อทำการเติมโลหะในปริมาณร้อยละที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เกิดจากการที่เติมโลหะในปริมาณมากขึ้น โลหะมีโอกาสจับตัวเป็นกลุ่มก้อนอยู่บนผิวหน้าของตัวรองรับมากกว่า การกระจายตัวเข้าไปอยู่ในรูพรุน ดังผลของการทดสอบการกระจายตัวของโลหะดังภาพที่ 31 ทำให้พื้นที่ที่มีความว่องไว (Active Site) บนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และเกิดการบดบังกันเองระหว่างโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15% Cu-Ni/50RSBA ที่มีค่าร้อยละผลได้ของ DMC น้อยที่สุด ส่วนในกรณีของค่าการแปลงผันของเมทานอลที่เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของโลหะที่เติมเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้น ทำให้เมทานอลถูกเปลี่ยนเป็นโค้ก (Coke Formation) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ แทนที่จะถูกเปลี่ยนเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) สังเกตจากสีของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสีดำ ซึ่งสภาวะนี้มีโอกาสเกิดในตัวเร่งปฏิกิริยา 15% Cu-Ni/50RSBA มากที่สุด เนื่องจาก ปริมาณโลหะมากที่สุด และโลหะที่เติมส่วนใหญ่อยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ จึงส่งผลให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงที่สุด

4. การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการพัฒนาด้วยโลหะโมลิบดีนัม (5% Cu-Ni /2.5%Mo-50RSBA)

จากการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/50RSBA ผลที่เกิดขึ้น คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni/50RSBA ให้ค่าร้อยละผลได้ของ DMC สูงสุดที่ร้อยละ 4.3 ต่อ 0.5 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถือว่าให้ผลผลิตค่อนข้างน้อย จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ซึ่งจากการพิจารณา กลไกของการเกิดปฏิกิริยา ดังปฏิกิริยาที่ (1) ถึง (6) ตามรายงานของ Almusaiter (2009) และ Tomishige *et al.* (2000) พบว่า บริเวณที่เป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา (Basic Site) เป็นส่วนในการสร้างสารตัวกลางเมท็อกซี คาร์บอเนต ($\text{CH}_3\text{O CO}_2^-$) ซึ่งเป็นตัวกลางที่สำคัญในการเกิดไดเมทิลคาร์บอเนต ดังนั้น การเพิ่มบริเวณที่เป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงน่าที่จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย และในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้โลหะ โมลิบดีนัม เป็นตัวพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA ซึ่งโลหะ โมลิบดีนัมจะช่วยเพิ่มบริเวณที่เป็นเบส (Mo-O) ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา (Zhou *et al.*, 2013) รายละเอียดของผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้



4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni /2.5%Mo-50RSBA เปรียบเทียบกับตัวรองรับ 50RSBA (ตารางที่ 14) พบว่า พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เกิดการเคลือบ และ/หรือปกปิดของโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ

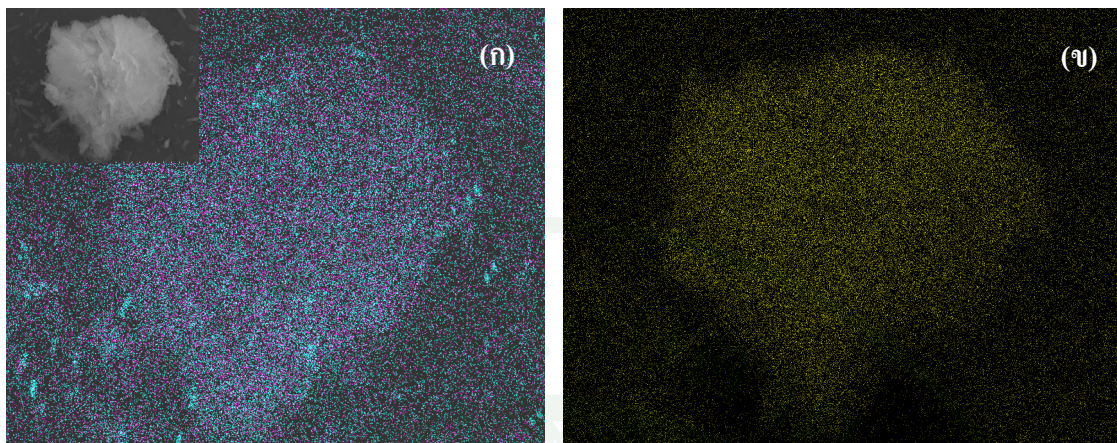
ตารางที่ 14 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของ 5% Cu-Ni /2.5%Mo-SBA-15

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm) ^a
50RSBA	1059	1.705	7.73
5% Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA	499	1.269	6.52

หมายเหตุ ^aคำนวณจาก Desorption isotherm ด้วยวิธี BJH

4.2 การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ นิกเกิล และ โมลิบดีนัม ในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA

จากผลของการวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) โดยการทำให้ Element Map โดยกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA (ภาพที่ 35ข) เมื่อทำ Element Map ของโลหะ Mo พบว่า โลหะ Mo มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิดSBA-15และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของการทำ Element Map ของโลหะ Cu และ Ni ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA (ภาพที่ 35ก) และ 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA (ภาพที่ 35ข) พบว่า การเติมโลหะ Mo เพิ่มลงในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA ส่งผลให้การกระจายตัวของโลหะรวม Cu และ Ni บนตัวรองรับเพิ่มขึ้น โดยสังเกตจากการที่มีการรวมกลุ่มของโลหะที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Zhou *et al.* (2013) และ Ma *et al.* (2006)



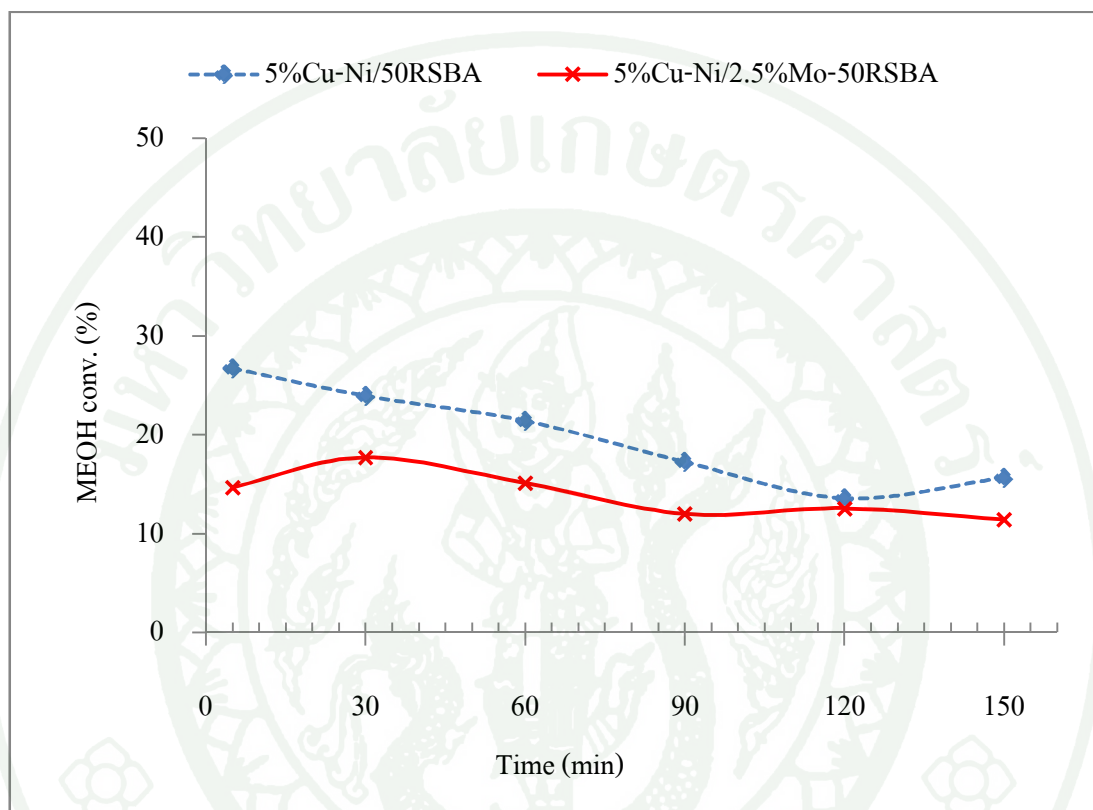
ภาพที่ 35 Elemental Mapping ของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA (ก) โลหะ Cu (จุดสีฟ้า) และ Ni (จุดสีม่วง) (ข) โลหะ Mo (จุดสีเหลือง)

4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วย 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA

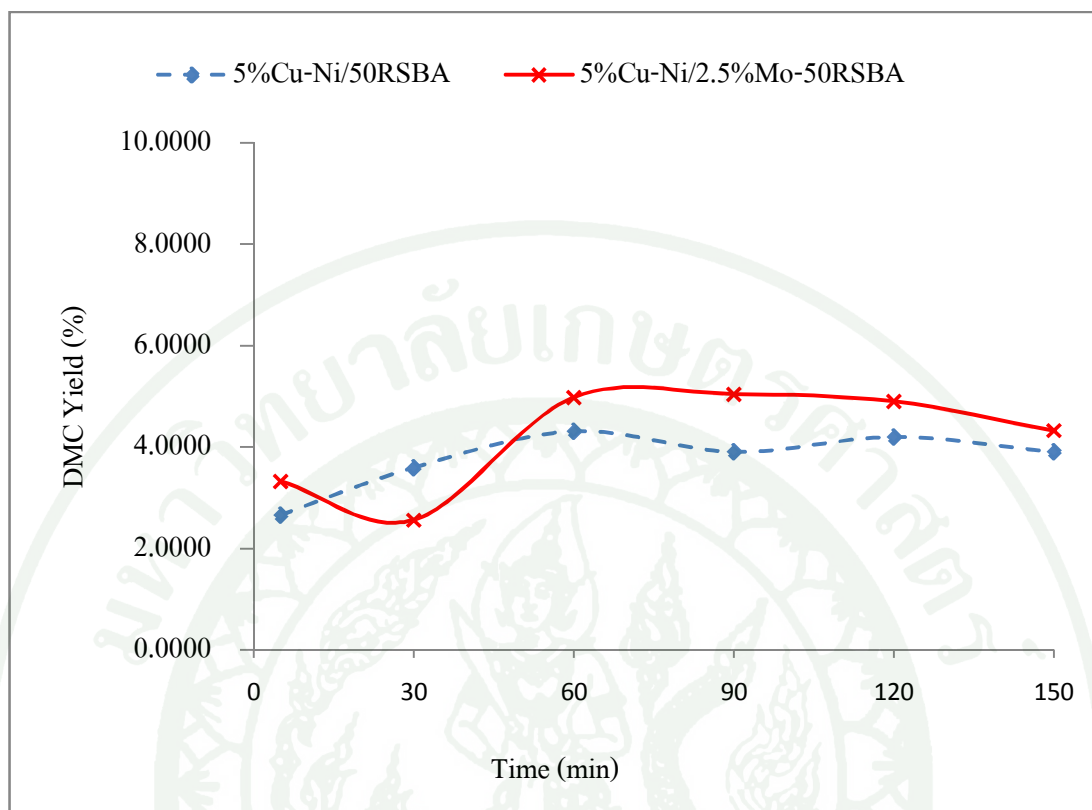
การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA ด้วยการเร่งการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต จาก เมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ชนิด Packed Bed ที่สภาวะการทดลอง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามสภาวะที่รายงานโดย Bian *et al.* (2009a) ผลการทดลองในรูปของ ค่าการแปลงผันของเมทานอล (Methanol Conversion) และร้อยละผลได้ของ DMC (%Yield DMC) แสดงดังภาพที่ 36 และภาพที่ 37 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ได้จากการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA (ภาพที่ 36) เปรียบเทียบกับค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ได้จากการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA พบว่า ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA มีค่าการแปลงผันของเมทานอลลดลง เมื่อระยะของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่อใช้ 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ได้ค่อนข้างคงที่ ตลอดระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยา และให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงสุดที่ร้อยละ 17.7 ทั้งนี้จากผลดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า โลหะ โมลิบดีนัมที่ทำการเติมลงบน

ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA มีส่วนช่วยในการเพิ่มเสถียรภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา (Zhou *et al.* (2013) และช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 36 ค่าการแปลงผันของเมทานอลในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेटด้วย 5%Cu-Ni/50RSBA และ 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA



ภาพที่ 37 ร้อยละผลได้ของ DMC ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วย 5% Cu-Ni /2.5%Mo-50RSBA และ 5%Cu-Ni/50RSBA

เมื่อพิจารณาถึงค่าร้อยละผลได้ของ DMC ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA พบว่า ค่าร้อยละผลได้ของ DMC มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และค่อนข้างคงที่ตลอดระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยา และเมื่อทำการค่าร้อยละผลได้ของ DMC เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA มีประสิทธิภาพในการผลิต DMC ได้เพิ่มขึ้น โดยให้ค่าร้อยละผลได้ของ DMC สูงสุดเท่ากับร้อยละ 5.04 ซึ่งเพิ่มขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA ที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของ DMC เท่ากับร้อยละ 4.30 ดังตารางที่ 15 ซึ่งผลดังกล่าวเกิดจากคุณสมบัติของโลหะ Mo ที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนช่วยเพิ่มส่วนวงวาที่เป็นเบส (Mo-O) และกรด (Mo^{III}) ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการผลิต DMC เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou *et al.* (2013) และนอกจากนี้ การที่โลหะ Mo มีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับเมโซพอร์ 50RSBA (ภาพที่ 35ข) ก็ยัง

มีส่วนช่วยให้โลหะ Cu และ Ni มีการกระจายบนตัวรองรับที่ดีขึ้น (Malek Abbaslou *et al.*, 2011) ซึ่งอาจเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ช่วยเพิ่มส่วนที่ว่องไวที่มาจากโลหะ Cu และ Ni ให้มากขึ้น

ตารางที่ 15 สรุปค่าการแปลงผันของเมทานอล และร้อยละผลได้ของ DMC ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา
ต่างๆ

Catalyst	MEOH Conversion (%)	DMC Yield (%)
5%Cu-Ni/50RSBA	26.7	4.30
10%Cu-Ni/50RSBA	28.8	3.69
15%Cu-Ni/50RSBA	31.9	1.11
5%Cu-Ni/2.5Mo-50RSBA	17.7	5.04

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ – นิกเกิล บนตัวรองรับเมโซพอร์ชนิด SBA-15 เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สภาวะการทดลอง ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 150 นาที สามารถสรุปผลการศึกษาดังนี้

1. สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ได้ด้วยเทคนิค โซล-เจล ในสภาวะกรด โดยใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมได้จากเถ้าแกลบเป็นแหล่งซิลิกา และ Pluronic P 123 เป็นสารกำหนดโครงสร้าง จากการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ พบว่า ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบร้อยละ 50 (50RSBA) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1,059 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 1.705 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดเฉลี่ยของรูพรุน 7.7 นาโนเมตร และมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบดี

2. การโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์ – นิกเกิล ลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ พบว่า เกิดการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับลดลง เมื่อปริมาณร้อยละของโลหะคอปเปอร์-นิกเกิลเพิ่มขึ้น

3. การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेटจากเมทานอล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สภาวะการทดลอง ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 150 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni/50RSBA ประสิทธิภาพมากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10% และ 15% Cu-Ni/50RSBA โดยให้ค่าการแปลงผันของเมทานอล (Methanol Conversion) สูงสุด เท่ากับร้อยละ 26.7 และค่าร้อยละผลได้ของ DMC (DMC yield) สูงสุดที่ร้อยละ 4.30 ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

4. การปรับปรุงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA ด้วยโลหะโมลิบดีนัม (5%Cu-Ni/2.5%Mo-50RSBA) พบว่า โลหะโมลิบดีนัมช่วยเพิ่มเสถียรภาพ และการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์-นิกเกิล ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/50RSBA และช่วยเพิ่มค่าร้อยละผลได้ของ DMC (DMC yield) เป็นร้อยละ 5.04 ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะการทดลอง ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 150 นาที

ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากแก้วเคลือบ เปรียบเทียบกับ SBA-15 มาตรฐาน ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेट จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์
2. ควรศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้จากแก้วเคลือบในอัตราส่วนร้อยละ 75 และร้อยละ 100 เพิ่มเติม เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น
3. ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนेट จากเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ ควรศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นในการทดลองเพิ่มเติม

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- จตุพร วิชาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดาบุรุษ. 2547. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. พิมพ์ครั้งที่ 1 โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- จีระวัฒน์ พันธนิษฐ์ และ ไพศาล คงคาอุษณาย. 2550. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Allaoui, L.A. and A. Aouissi. 2006. Effect of the Brønsted Acidity on the Behavior of CO₂ Methanol Reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 259 (1–2): 281-285.
- Almusaiteer, K. 2009. Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) from Methanol and CO₂ over Rh-Supported Catalysts. **Catalysis Communications** 10 (7): 1127-1131.
- Aouissi, A. and S.S. Al-Deyab. 2012. Comparative Study between Gas Phase and Liquid Phase for the Production of DMC from Methanol and CO₂. **Journal of Natural Gas Chemistry** 21 (2): 189-193.
- Aresta, M. and A. Dibenedetto. 2007. Utilisation of CO₂ as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges. **Dalton Transactions** (28): 2975-2992.
- Ballivet-Tkatchenko, D., J.H.Z. dos Santos, K. Philippot and S. Vasireddy. 2011. Carbon Dioxide Conversion to Dimethyl Carbonate: The Effect of Silica as Support for SnO₂ and ZrO₂ Catalysts. **Comptes Rendus Chimie** 14 (7–8): 780-785.
- Ballivet-Tkatchenko, D., S. Chambrey, R. Keiski, R. Ligabue, L. Plasseraud, P. Richard and H. Turunen. 2006. Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate with Supercritical Carbon Dioxide: Characterization of a Key Organotin Oxide Intermediate. **Catalysis Today** 115 (1–4): 80-87.

- Bian, J., X.W. Wei, L. Wang and Z.P. Guan. 2011. Graphene Nanosheet as Support of Catalytically Active Metal Particles in Dmc Synthesis. **Chinese Chemical Letters** 22 (1): 57-60.
- Bian, J., M. Xiao, S. Wang, Y. Lu and Y. Meng. 2009a. Direct Synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂ over V-Doped Cu–Ni/AC Catalysts. **Catalysis Communications** 10 (8): 1142-1145.
- Bian, J., M. Xiao, S.J. Wang, Y.X. Lu and Y.Z. Meng. 2009b. Novel Application of Thermally Expanded Graphite as the Support of Catalysts for Direct Synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂. **Journal of Colloid and Interface Science** 334 (1): 50-57.
- Bian, J., M. Xiao, S.-J. Wang, Y.-X. Lu and Y.-Z. Meng. 2009c. Carbon Nanotubes Supported Cu–Ni Bimetallic Catalysts and Their Properties for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. **Applied Surface Science** 255 (16): 7188-7196.
- Bian, J., M. Xiao, S.J. Wang, Y.X. Lu and Y.Z. Meng. 2009d. Highly Effective Direct Synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂ Using Novel Cu–Ni/C Bimetallic Composite Catalysts. **Chinese Chemical Letters** 20 (3): 352-355.
- Bian, J., X.W. Wei, Y.R. Jin, L. Wang, D.C. Luan and Z.P. Guan. 2010. Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate over Activated Carbon Supported Cu-Based Catalysts. **Chemical Engineering Journal** 165 (2): 686-692.
- Buncel, E. and Q.s. University. 2009. **Greenhouse Gases: Mitigation and Utilization : Chemrawn-Xvii and Iccdu-Ix Conference, July 8 To12, 2007 Queen's University.** Queen's University Department of Chemistry.

- Cai, Q., B. Lu, L. Guo and Y. Shan. 2009. Studies on Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. **Catalysis Communications** 10 (5): 605-609.
- Chen, H., S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Lu and Y. Meng. 2012. Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and CH₃OH Using 0.4 Nm Molecular Sieve Supported Cu-Ni Bimetal Catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering** 20 (5): 906-913.
- Della, V.P., I. Kühn and D. Hotza. 2002. Rice Husk Ash as an Alternate Source for Active Silica Production. **Materials Letters** 57 (4): 818-821.
- Delledonne, D., F. Rivetti and U. Romano. 2001. Developments in the Production and Application of Dimethylcarbonate. **Applied Catalysis A: General** 221 (1-2): 241-251.
- Dittmeyer, R. and G. Emig. 2008. Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction, **Handbook of Heterogeneous Catalysis**: 1727-1784.
- Dow, W.-P., Y.-P. Wang and T.-J. Huang. 2000. Tpr and Xrd Studies of Yttria-Doped Ceria/ γ -Alumina-Supported Copper Oxide Catalyst. **Applied Catalysis A: General** 190 (1-2): 25-34.
- Esparza, J.M., M.L. Ojeda, A. Campero, A. Dominguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A.M. Vidales, R.H. López and G. Zgrablich. 2004. N₂ Sorption Scanning Behavior of SBA-15 Porous Substrates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 241 (1-3): 35-45.
- Fedeyko, J.M., D.G. Vlachos and R.F. Lobo. 2006. Understanding the Differences between Microporous and Mesoporous Synthesis through the Phase Behavior of Silica. **Microporous and Mesoporous Materials** 90 (1-3): 102-111.

- Gaur, A. and B.D. Shrivastava. 2012. A Comparative Study of the Methods of Speciation Using X-Ray Absorption Fine Structure. **Acta Physica Polonica A** 121 647-652.
- Gaur, A., B.D. Shrivastava and S.K. Joshi. 2009. Copper K-Edge Xanes of Cu(I) and Cu(II) Oxide Mixtures. **Journal of Physics** 190
- Guo, X.C., Z.F. Qin, G.F. Wang and J.G. Wang. 2008. Critical Temperatures and Pressures of Reacting Mixture in Synthesis of Dimethyl Carbonate with Methanol and Carbon Dioxide. **Chinese Chemical Letters** 19 (2): 249-252.
- Halmann, M.M. and M. Steinberg. 1998. **Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology**. Taylor & Francis.
- Huo, Q., D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi and B.F. Chmelka. 1994. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. **Chemistry of Materials** 6 (8): 1176-1191.
- Keller, N., G. Reibmann and V. Keller. 2010. Catalysts, Mechanisms and Industrial Processes for the Dimethylcarbonate Synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 317 (1-2): 1-18.
- Kim, D.-W., D.-O. Lim, D.-H. Cho, J.-C. Koh and D.-W. Park. 2011. Production of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol Using Immobilized Ionic Liquids on MCM-41. **Catalysis Today** 164 (1): 556-560.
- Liu, X., A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.-Y. Mou and J.-F. Lee. 2011. Structural Changes of Au-Cu Bimetallic Catalysts in CO Oxidation: In Situ Xrd, Epr, Xanes, and Ft-Ir Characterizations. **Journal of Catalysis** 278 (2): 288-296.

- Luan, Z., E.M. Maes, P.A.W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz and L. Kevan. 1999. Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. **Chemistry of Materials** 11 (12): 3680-3686.
- Ma, W., E.L. Kugler, J. Wright and D.B. Dadyburjor. 2006. Mo-Fe Catalysts Supported on Activated Carbon for Synthesis of Liquid Fuels by the Fischer-Tropsch Process: Effect of Mo Addition on Reducibility, Activity, and Hydrocarbon Selectivity. **Energy & Fuels** 20 (6): 2299-2307.
- Malek Abbaslou, R.M., J. Soltan and A.K. Dalai. 2011. Iron Catalyst Supported on Carbon Nanotubes for Fischer-Tropsch Synthesis: Effects of Mo Promotion. **Fuel** 90 (3): 1139-1144.
- Ono, Y. 1997. Catalysis in the Production and Reactions of Dimethyl Carbonate, an Environmentally Benign Building Block. **Applied Catalysis A: General** 155 (2): 133-166.
- Rahmat, N., A.Z. Abdullah and A.R. Mohamed. 2010. A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications Towards Biorefinery Production. **American Journal of Applied Sciences** 7 (12): 1579-1586.
- Razali, N.A.M., K.T. Lee, S. Bhatia and A.R. Mohamed. 2012. Heterogeneous Catalysts for Production of Chemicals Using Carbon Dioxide as Raw Material: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16 (7): 4951-4964.
- Rossinyol, E., A. Prim, E. Pellicer, J. Arbiol, F. Hernández-Ramírez, F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, L.A. Solovyov, B. Tian, T. Bo and D. Zhao. 2007. Synthesis and Characterization of Chromium-Doped Mesoporous Tungsten Oxide for Gas Sensing Applications. **Advanced Functional Materials** 17 (11): 1801-1806.

- Santos, B.A.V., C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro and A.E. Rodrigues. 2013. Kinetic Study for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and CO₂ over CeO₂ at High Pressure Conditions. **Applied Catalysis A: General** 455 (0): 219-226.
- Taguchi, A. and F. Schüth. 2005. Ordered Mesoporous Materials in Catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials** 77 (1): 1-45.
- Tomishige, K., Y. Ikeda, T. Sakaihorii and K. Fujimoto. 2000. Catalytic Properties and Structure of Zirconia Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. **Journal of Catalysis** 192 (2): 355-362.
- Tundo, P. and M. Selva. 2002. The Chemistry of Dimethyl Carbonate. **Accounts of Chemical Research** 35 (9): 706-716.
- Wu, X.L., M. Xiao, Y.Z. Meng and Y.X. Lu. 2005. Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate on H₃PO₄ Modified V₂O₅. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 238 (1-2): 158-162.
- Wu, X.L., Y.Z. Meng, M. Xiao and Y.X. Lu. 2006. Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) Using Cu-Ni/VSO as Catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 249 (1-2): 93-97.
- Yalçin, N. and V. Sevinç. 2001. Studies on Silica Obtained from Rice Husk. **Ceramics International** 27 (2): 219-224.
- Yoshida, Y., Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori and K. Tomishige. 2006. Direct Synthesis of Organic Carbonates from the Reaction of CO₂ with Methanol and Ethanol over CeO₂ Catalysts. **Catalysis Today** 115 (1-4): 95-101.

- Zhang, F., Yan, H. Yang, Y. YanMeng, C. Yu, B. Tu and D. Zhao. 2005. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B** 109 (18): 8723-8732.
- Zhang, Y., N. Zheng, K. Wang, S. Zhang and J. Wu. 2013. Effect of Copper Nanoparticles Dispersion on Catalytic Performance of Cu/SiO₂ Catalyst for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. **Journal of Nanomaterials** 2013 6.
- Zhao, D., Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. 1998a. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society** 120 (24): 6024-6036.
- Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. 1998b. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science** 279 (5350): 548-552.
- Zhou, Y.-J., M. Xiao, S.-J. Wang, D.-M. Han, Y.-X. Lu and Y.-Z. Meng. 2013. Effects of Mo Promoters on the Cu-Fe Bimetal Catalysts for the Dmc Formation from CO₂ and Methanol. **Chinese Chemical Letters** 24 (4): 307-310.
- Zhu, J., T. Wang, X. Xu, P. Xiao and J. Li. 2013. Pt Nanoparticles Supported on SBA-15: Synthesis, Characterization and Applications in Heterogeneous Catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental** 130-131 (0): 197-217.





ภาคผนวก ก
การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

ในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ด้วย เทคนิค โซล-เจล กำหนดอัตราส่วนโมลขององค์ประกอบเท่ากับ 0.017SiO_2 ; 0.0003 P 123 ; 0.1008HCl ; $2.63\text{ H}_2\text{O}$ ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ แสดงดังตารางผนวกที่ ก1

ตารางผนวกที่ ก1 ปริมาณสารที่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

อัตราส่วน	TEOS (กรัม)	RHA (กรัม)	Pluronic P123 (กรัม)	2M HCl (มิลลิลิตร)
100% TEOS	3.460	-	1.740	50.4
50% TEOS:50% RHA	1.375	1.852	1.740	50.4
50% TEOS:50% RHA	0.868	2.778	1.740	50.4
50% TEOS:50% RHA	-	3.704	1.740	50.4

การคำนวณปริมาณ SiO_2 (Base on SiO_2 1 กรัม) จากเถ้าแกลบ (RHA) และ TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 รายละเอียดในการคำนวณแสดงดังต่อไปนี้

SiO_2 1 โมล ประกอบด้วย Si 1 โมล ดังนั้น ใน SiO_2 60.08 กรัมก็จะประกอบด้วย Si 28.0855 กรัม

ถ้าใช้ SiO_2 1 กรัม ก็จะประกอบด้วย Si 0.467 กรัม

กรณีที่ 1 ใช้ SiO_2 จาก TEOS ร้อยละ 100

- ต้องการ Si เท่ากับ 0.467 กรัมจาก TEOS
TEOS 208.33 กรัม ประกอบด้วย Si 28.0855 กรัม
ถ้าต้องการ Si เท่ากับ 0.467 กรัม จะต้องใช้ TEOS เท่ากับ 3.460 กรัม

ดังนั้น ใช้ TEOS เท่ากับ 3.460 กรัม เป็นแหล่งของซิลิกา

กรณีที่ 2 ใช้ SiO_2 จาก TEOS ร้อยละ 50 และ เถ้าแกลบ ร้อยละ 50

- ต้องการ Si $0.50 \times 0.467 = 0.234$ กรัม จาก TEOS
TEOS 208.33 กรัม ประกอบด้วย Si 28.0855 กรัม
ถ้าต้องการ Si เท่ากับ 0.234 กรัม จะต้องใช้ TEOS เท่ากับ 1.735 กรัม
- ต้องการ SiO_2 0.50 กรัม จาก RHA
สารละลายโซเดียม ซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$; 4 wt.% NaOH; 27 %wt. SiO_2)
ในสารละลายโซเดียม ซิลิเกต 100 กรัม มี SiO_2 27 กรัม

ถ้าต้องการ SiO_2 เท่ากับ 0.50 กรัม จะต้องใช้สารละลายโซเดียม ซิลิเกตเท่ากับ 1.852 กรัม

ดังนั้น ใช้ TEOS เท่ากับ 1.375 กรัม และสารละลายโซเดียม ซิลิเกต 1.852 กรัม เป็นแหล่งของซิลิกา

กรณีที่ 3 ใช้ SiO_2 จาก TEOS ร้อยละ 25 และ เถ้าแกลบ ร้อยละ 75

- ต้องการ Si $0.25 \times 0.467 = 0.117$ กรัม จาก TEOS
TEOS 208.33 กรัม ประกอบด้วย Si 28.0855 กรัม
ถ้าต้องการ Si เท่ากับ 0.117 กรัม จะต้องใช้ TEOS เท่ากับ 0.868 กรัม
- ต้องการ SiO_2 0.75 กรัม จาก RHA
สารละลายโซเดียม ซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$; 4 wt.% NaOH; 27 wt.% SiO_2)
ในสารละลายโซเดียม ซิลิเกต 100 กรัม มี SiO_2 27 กรัม

ถ้าต้องการ SiO_2 เท่ากับ 0.75 กรัม จะต้องใช้สารละลายโซเดียม ซิลิเกต เท่ากับ 2.778 กรัม

ดังนั้น ใช้ TEOS เท่ากับ 0.868 กรัม และสารละลายโซเดียม ซิลิเกต 2.778 กรัม เป็นแหล่งของซิลิกา

กรณีที่ 4 ใช้ SiO_2 จากถ้ำเกลือ ร้อยละ 100

- ต้องการ SiO_2 1.0 กรัม จาก RHA

สารละลายโซเดียม ซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$; 4 wt.% NaOH; 27 wt.% SiO_2)

ในสารละลายโซเดียม ซิลิเกต 100 กรัม มี SiO_2 27 กรัม

ถ้าต้องการ SiO_2 เท่ากับ 1.0 กรัม จะต้องใช้สารละลายโซเดียม ซิลิเกต เท่ากับ

3.704 กรัม

ดังนั้น ใช้สารละลายโซเดียม ซิลิเกต 3.704 กรัม เป็นแหล่งของซิลิกา

ปริมาณสารกำหนดโครงสร้าง Pluronic P123 ($D = 1.018 \text{ g/mL}$, $M_w = 5800 \text{ g/mol}$)

Pluronic P123 จำนวน 1 โมลหนัก 5800 กรัม

ถ้าต้องการ Pluronic P123 จำนวน 0.0003 โมล จะต้องใช้ Pluronic P123 จำนวน 1.74 กรัม

ดังนั้น ต้องใช้ Pluronic P123 จำนวน 1.74 กรัม

ปริมาณสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 2 โมลาร์

สารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ประกอบด้วยเนื้อ
กรดไฮโดรคลอริก 2 โมล

ถ้าต้องการเนื้อกรดไฮโดรคลอริก 0.1008 โมล จะต้องใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก
เข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 50.4 มิลลิลิตร

ดังนั้น ต้องใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 50.4 มิลลิลิตร

ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์

สารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 2 โมลาร์ คิดเป็นความเข้มข้นร้อยละ 6.18

สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้นร้อยละ 6.18 ประกอบด้วย เนื้อ

กรดไฮโดรคลอริก 6.18 มิลลิลิตร และน้ำ 93.82 มิลลิลิตร

ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 2 โมลาร์ 100 มิลลิลิตร ประกอบด้วยน้ำ 93.82 มิลลิลิตร

ถ้าสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 2 โมลาร์ 50.4 มิลลิลิตร จะประกอบด้วยน้ำ 47.29 มิลลิลิตร

ปริมาตรน้ำ 47.29 มิลลิลิตรคิดเป็น 2.63 โมล

ดังนั้น ปริมาตรที่ต้องใช้ คือ 47.29 มิลลิลิตร



ภาคผนวก ข
การคำนวณปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคจุ่มซุบแบบแห้ง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 ถูกเตรียมด้วยวิธีการจุ่มซุบแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) โดยกำหนดอัตราส่วนร้อยละ โดยน้ำหนักของโลหะ Cu และ Ni เท่ากับ 1 และทำการเติมลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่ร้อยละ 5, 10 และ 15 ปริมาณสารที่ใช้สรุปได้ดังตารางผนวกที่ ข1

ตารางผนวกที่ ข1 ปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา			ปริมาณสาร (กรัม)	
	ชนิด	ปริมาณตัวรองรับ (กรัม)	ปริมาณน้ำ (กรัม) ต่อ 1 กรัมของตัวรองรับ	Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O
5%Cu-Ni/SBA-15	SBA-15	1	5.256	0.106	0.138
10%Cu-Ni/SBA-15	SBA-15	1	5.014	0.211	0.275
15%Cu-Ni/SBA-15	SBA-15	1	4.77	0.317	0.413
5%Cu-Ni/2.5%Mo-SBA-15	Mo-SBA-15	1	3.514	0.211	0.275

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณคอปเปอร์ (II) ไนเตรต (Copper (II) nitrate Trihydrate: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และ นิกเกิล (II) ไนเตรต (Nickel (II) nitrate Hexahydrate: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) บนตัวรองรับ SBA-15 ที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu-Ni/SBA-15 (Cu 5% + Ni 5% + SBA-15 90% โดยน้ำหนัก)

ต้องการคอปเปอร์ (Copper) และ นิกเกิล (Nickel) ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 1 : 1

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์	เท่ากับ 63.546 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์(II) ไนเตรต	เท่ากับ 241.60 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของนิกเกิล	เท่ากับ 58.693 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของนิกเกิล (II) ไนเตรต	เท่ากับ 290.81 กรัมต่อโมล

SBA-15จำนวน 90 กรัม ประกอบด้วยโลหะคอปเปอร์ 5 กรัม

ดังนั้น SBA-15จำนวน 1กรัม ประกอบด้วยโลหะคอปเปอร์ $5 \times 1/90 = 0.0556$ กรัม

SBA-15จำนวน 90 กรัม ประกอบด้วยโลหะนิกเกิล 5 กรัม

ดังนั้น SBA-15 1จำนวนกรัม ประกอบด้วยโลหะนิกเกิล $5 \times 1/90 = 0.0556$ กรัม

ต้องการโลหะคอปเปอร์ 0.0556 กรัม

ดังนั้น ต้องใช้คอปเปอร์(II) ไนเตรต $241.60 \times 0.0556 / 63.546 = 0.211$ กรัม

ต้องการโลหะนิกเกิล 0.0556 กรัม

ดังนั้น ต้องใช้ นิกเกิล (II) ไนเตรต $290.81 \times 0.0556 / 58.693 = 0.275$ กรัม

สรุป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu-Ni/SBA-15 จะต้องใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต 0.211 กรัม และนิกเกิล (II) ไนเตรต 0.275 กรัม ต่อตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 จำนวน 1 กรัม

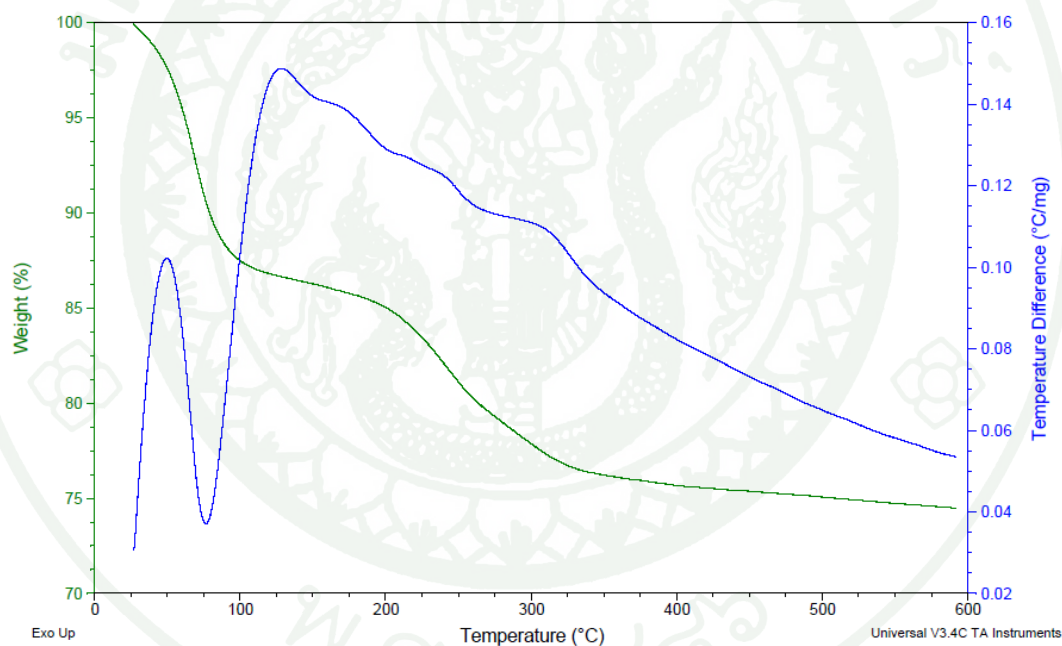


ภาคผนวก ค

กราฟจากเทคนิค Thermogravimetric Analysis และ Differential Thermal Analysis (TGA/DTA)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA/DTA

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 ไปทดสอบเพื่อหาอุณหภูมิในการเผา (Calcination) ด้วยเทคนิค TGA ซึ่งเป็นการวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ อุณหภูมิที่มีการเพิ่มขึ้น เมื่อได้รับความร้อนและเทคนิค DTA ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพลังความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่มีการเพิ่มขึ้น เมื่อได้รับความร้อน ผลที่ได้แสดงดังภาพผนวกที่ ๑1 จากผลดังกล่าวสรุปได้ว่า ควรทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสขึ้นไป เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของออกไซด์อย่างสมบูรณ์ แต่ไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงจนเกินไป เนื่องจาก จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเผาผนึก (Sintering) ได้

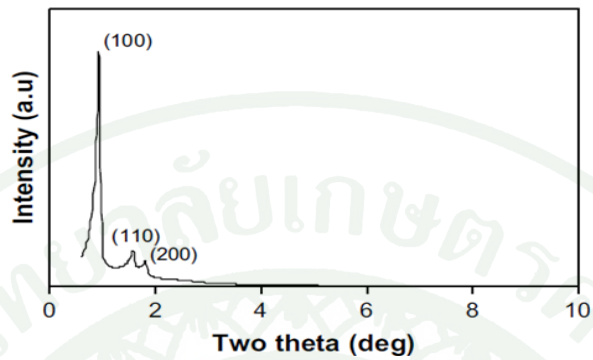


ภาพผนวกที่ ๑1 TGA/DTA curve ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15

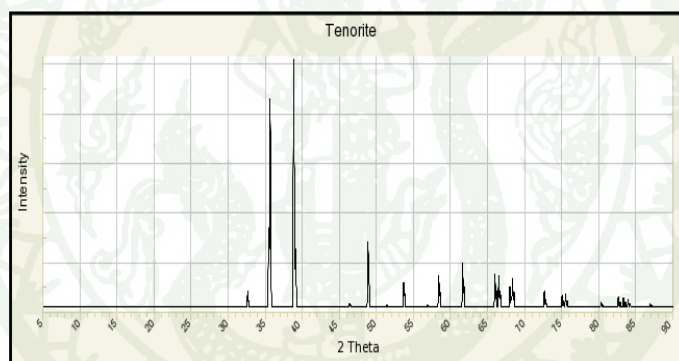


ภาคผนวก ง
XRD pattern มาตรฐาน

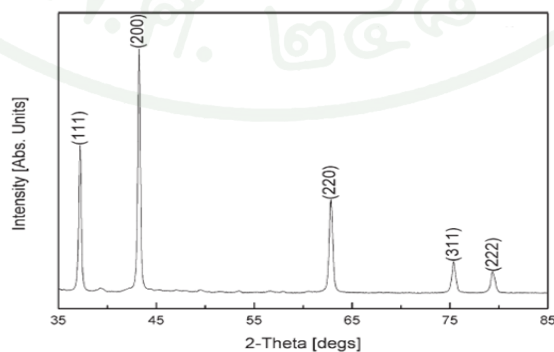
XRD pattern มาตรฐาน



ภาพผนวกที่ ๑1 XRD pattern มาตรฐานของSBA-15



ภาพผนวกที่ ๑2 XRD pattern มาตรฐานของ CuO (Tenorite R120076)



ภาพผนวกที่ ๑3 XRD pattern มาตรฐานของ NiO (ICDD 04-002-0665)

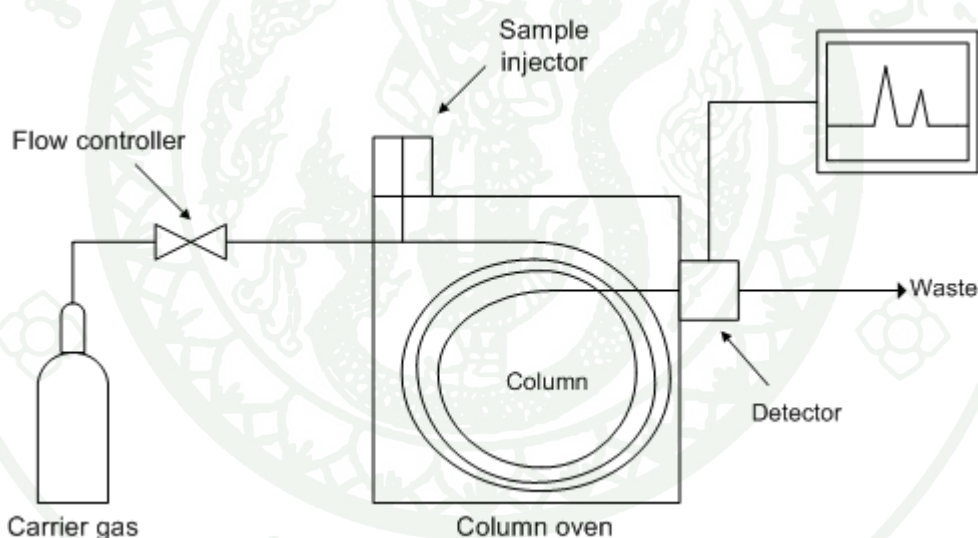


ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณด้วย เทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี

เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับแยกสารผสมที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นแก๊สได้ที่อุณหภูมิหนึ่ง โดยเมื่อสารถูกเปลี่ยนให้อยู่ในเฟสของแก๊สแล้วก็จะผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (Stationary Phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) หรือ Carrier Gas (งานวิจัยนี้ใช้ก๊าซฮีเลียม) สารผสมดังกล่าวจะเกิดการแยกออกจากกัน โดยอาศัยหลักการ Like Dissolves Like และแสดงผลออกมาในรูปของกราฟเรียกว่าโครมาโทแกรม (Chromatogram) ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโตกราฟีจะประกอบด้วยส่วนหลัก ได้แก่ อินเจคเตอร์ (Injector) คอลัมน์ (Column) และดีเทคเตอร์ (Detector) ดังภาพผนวกที่ จ1



ภาพผนวกที่ จ1 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

งานวิจัยนี้จะใช้แก๊สโครมาโตกราฟีวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของก๊าซตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน สารมาตรฐานที่ใช้ประกอบด้วยเมทานอลและไดเมทิลคาร์บอนेट วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี รุ่น GC 5890 series II ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด FID และคอลัมน์ชนิด HP-1

สภาวะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟรุ่น รุ่น HP-5890 series II

- ความดันของก๊าซฮีเลียม เท่ากับ 4 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- ความดันของก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 1.8 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- ความดันของอากาศ เท่ากับ 2.8 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- อุณหภูมิฉีดก๊าซ 200 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์ 60 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิของเครื่องตรวจจับ 200 องศาเซลเซียส

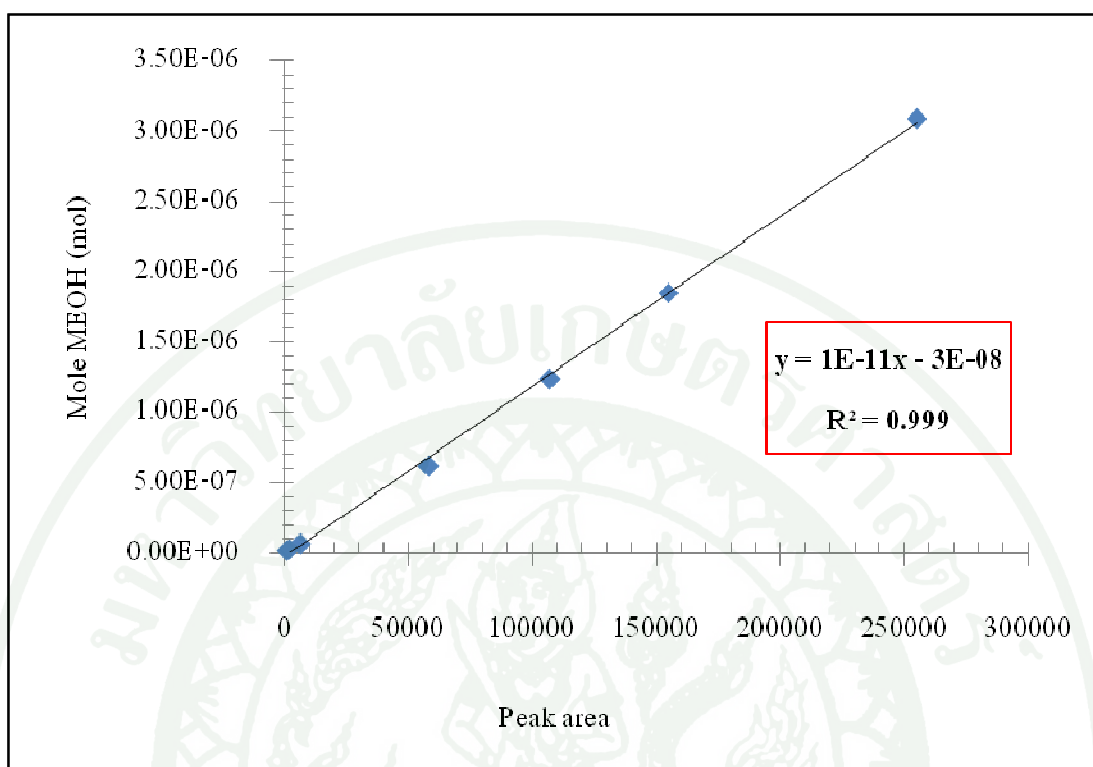
การวิเคราะห์เชิงปริมาณของก๊าซสามารถวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของปริมาณของเหลวที่ถูกฉีดเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ กับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโตแกรม การคำนวณปริมาณสารแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{สูตรที่ใช้ในการคำนวณปริมาณสาร (mol)} = (10 \text{ dc}/M_w)(V_{\text{inj}} \times 10^{-6})$$

- เมื่อ
- d = ความหนาแน่นของสาร (g/cm³)
 - c = ความเข้มข้นในหน่วยร้อยละโดยปริมาตร
 - M_w = มวลโมเลกุลของสาร (g/mol)
 - V_{inj} = ปริมาตรการฉีด (μL)

1. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของเมทานอล

ในการคำนวณหาปริมาณ โมลของเมทานอล สามารถทำได้โดยการคำนวณจากการใช้กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานของเมทานอลที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration Curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม ภาพผนวกที่ จ2



ภาพผนวกที่ ๑๒ Calibration Curve สำหรับเมทานอล

ตัวอย่างการคำนวณข้อมูลจุดที่ 1 ตามรูปภาคผนวกที่ 1 โดยปริมาณเมทานอลในของเหลวผสมเท่ากับ 0.1 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตรการฉีด 0.5 ไมโครลิตร และมีพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรมเท่ากับ 1422

$$\begin{aligned}
 \text{ปริมาณสาร (mol)} &= (10 \text{ dc} / M_w)(V_{\text{inj}} \times 10^{-6}) \\
 &= (10 \times 0.7918 \times 0.1 / 32.04)(0.5 \times 10^{-6}) \\
 &= 1.236 \times 10^{-8} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น ข้อมูลจุดที่ 1 ที่พล็อตในกราฟมาตรฐาน คือ 1422, 1.236×10^{-8}

ตัวอย่างการคำนวณโมลของเมทานอลจากกราฟมาตรฐาน ที่มีพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม เท่ากับ 190885

จากกราฟมาตรฐานของเมทานอล สามารถคำนวณ โมลของเมทานอลที่ไม่ทราบความเข้มข้นได้จาก การใช้พื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม และสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ซึ่งสมการของกราฟมาตรฐานที่ได้ คือ

$$Y = 10^{-11}X - (3 \times 10^{-8}) \quad (R^2 = 0.999)$$

ดังนั้นพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม เท่ากับ 190885 จะได้โมลของเมทานอล (Y) เท่ากับ $(190885 \times 10^{-11}) - (3 \times 10^{-8}) = 1.8788 \times 10^{-6}$ โมล

2. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของไคเมทิลคาร์บอนเนต

เนื่องจากไคเมทิลคาร์บอนเนตที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ในการทดลองมีปริมาณน้อยมาก ดังนั้นเมื่อจะทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟจะต้องสร้าง Calibration Curve ขึ้นมาก่อนเพื่อแปลงข้อมูลพื้นที่ที่ได้กราฟที่ได้จากโครมาโตแกรม ทั้งนี้การสร้าง Calibration Curve เพื่อใช้ในการคำนวณที่คืนค่าของข้อมูลใน Calibration Curve จะต้องครอบคลุมข้อมูลดิบที่จะนำมาคำนวณด้วย

ซึ่งสารมาตรฐานของไคเมทิลคาร์บอนเนตที่ใช้มีความเข้มข้น 0.02 % คือ ไคเมทิลคาร์บอนเนต 20 ไมโครลิตร เจือจางด้วยสารละลายผสมเมทานอลและน้ำในอัตราส่วน 1 ต่อ 3 เท่ากับ 980 ไมโครลิตร จากนั้น ทำการเปลี่ยนแปลงการฉีดที่ปริมาตรต่างๆ จะได้โมลของไคเมทิลคาร์บอนเนต ในจำนวนต่างๆกัน

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ ปริมาณสาร (mol) = $(10 dx / M_w)(V_{inj} \times 10^{-6})$

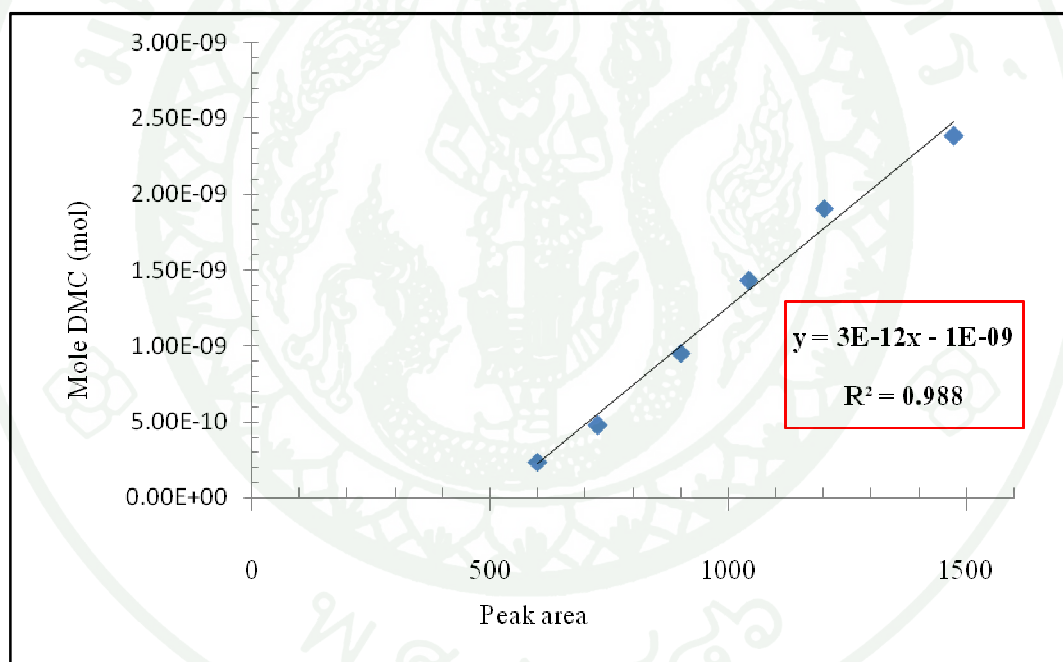
เมื่อ d = ความหนาแน่นของสาร (g/cm³)

x = ความเข้มข้นในหน่วยร้อยละโดยปริมาตร

MW = มวลโมเลกุลของสาร (g/mol)

V_{inj} = ปริมาตรการฉีด (μ L)

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration Curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม ภาพผนวกที่ ๓



ภาพผนวกที่ ๓ Calibration Curve สำหรับไดเมทิลคาร์บอเนต

ตัวอย่างการคำนวณข้อมูลจุดที่ 1 ตามรูปภาคผนวกที่ 2 โดยความเข้มข้นของไดเมทิลคาร์บอนเนตในสารละลายผสมเท่ากับ 0.02 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตรการฉีด 0.1 ไมโครลิตร และมีพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม เท่ากับ 601

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณสาร (mol)} &= (10 \text{ dc} / \text{MW})(V_{\text{inj}} \times 10^{-6}) \\ &= (10 \times 1.073 \times 0.02 / 90.08)(0.1 \times 10^{-6}) \\ &= 2.382 \times 10^{-10} \text{ mol} \end{aligned}$$

ดังนั้น ข้อมูลจุดที่ 1 ที่พล็อตในกราฟมาตรฐาน คือ 601, 2.382×10^{-10}

ตัวอย่างการคำนวณ โมลของเมทานอลจากกราฟมาตรฐาน ที่มีพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม เท่ากับ 5360

จากกราฟมาตรฐานของเมทานอล สามารถคำนวณ โมลของเมทานอลที่ไม่ทราบความเข้มข้นได้จากการใช้พื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม และสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ซึ่งสมการของกราฟมาตรฐานที่ได้ คือ

$$Y = (3 \times 10^{-12}) X - (1 \times 10^{-9}) \quad (R^2 = 0.9888)$$

ดังนั้น ที่พื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม เท่ากับ 5360 จะได้ โมลของเมทานอล (Y) เท่ากับ $(5360 \times 3 \times 10^{-12}) - (1 \times 10^{-9}) = 1.508 \times 10^{-6}$ โมล



ภาคผนวก จ

การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี

1. ร้อยละการแปลงผันของเมทานอล (Methanol Conversion)

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

$$\text{Methanol Conversion (\%)} = \frac{[\text{Methanol}]_{\text{in}} - [\text{Methanol}]_{\text{out}}}{[\text{Methanol}]_{\text{in}}} \times 100$$

(สมการภาคผนวกที่ ฅ1)

สมการจาก Calibration Curve สำหรับเมทานอล จากภาพผนวกที่ ฅ 2

$$Y = 10^{-11}X - (3 \times 10^{-8}) \text{ (สมการภาคผนวกที่ ฅ2)}$$

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการแปลงผันของเมทานอล จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/SBA-15 ที่เวลา 60 นาที

- ปริมาณเมทานอลขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟ เท่ากับ 2052236 แทนค่าลงในสมการภาคผนวกที่ ฅ2 จะได้จำนวนโมลของเมทานอล เท่ากับ 2.049×10^{-5} โมล

- ปริมาณเมทานอลขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟ เท่ากับ 1613120 แทนค่าลงในสมการภาคผนวกที่ ฅ2 จะได้จำนวนโมลของเมทานอล เท่ากับ 1.610×10^{-5} โมล

แทนค่าลงในสมการภาคผนวกที่ ฅ1

$$\begin{aligned} \therefore \text{Methanol Conversion} &= (2.049 \times 10^{-5} - 1.610 \times 10^{-5}) \times 100 / (2.049 \times 10^{-5}) \\ &= 21.43\% \end{aligned}$$

2. ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC Yield)

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลคาร์บอนเนต

$$\text{DMC Yield (\%)} = \frac{[\text{DMC}]_{\text{out}}}{[\text{Methanol}]_{\text{in}} - [\text{Methanol}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (\text{สมการภาคผนวกที่ ๓})$$

สมการของ Calibration Curve สำหรับไดเมทิลคาร์บอนเนตจากภาพผนวกที่ ๓ คือ

$$Y = (3 \times 10^{-12}) X - (1 \times 10^{-9}) \quad (\text{สมการภาคผนวกที่ ๓})$$

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการแปลงผันของเมทานอล จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/SBA-15 ที่เวลา 60 นาที

- ปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนตออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 63328 แทนค่าในสมการภาคผนวกที่ ๓ จะได้จำนวนโมลของไดเมทิลคาร์บอนเนตเท่ากับ 1.889×10^{-7} โมล

- ปริมาณเมทานอลเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 2052236 แทนค่าลงในสมการภาคผนวกที่ ๓ จะได้จำนวนโมลของเมทานอล เท่ากับ 2.049×10^{-5} โมล

- ปริมาณเมทานอลออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 1613120 แทนค่าลงในสมการภาคผนวกที่ ๓ จะได้จำนวน โมลของเมทานอล เท่ากับ 1.610×10^{-5} โมล

แทนค่าลงในสมการภาคผนวกที่ ๓

$$\begin{aligned} \therefore \text{DMC Yield} &= (1.889 \times 10^{-7}) \times 100 / (2.049 \times 10^{-5} - 1.610 \times 10^{-5}) \\ &= 4.30\% \end{aligned}$$

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นายเขมมาชาติ ศรีบุญขำ
เกิดวันที่	24 กันยายน พ.ศ. 2531
สถานที่เกิด	อำเภอบางเลน จังหวัดนครปฐม
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์