



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-based-Al-MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยน CO₂ เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม

Synthesis of Cu-based-Al-MCM-41 for Conversion CO₂ to Value Added Chemicals

นามผู้วิจัย นางสาวนภาพรรณ จรุงเวชธรรม

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(อาจารย์ธงไทย วิฑูรย์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-based-Al-MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยา
การเปลี่ยน CO₂ เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม

Synthesis of Cu-based-Al-MCM-41 for Conversion CO₂
to Value Added Chemicals

โดย

นางสาวนภาพรรณ จรุงเวชธรรม

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อขอความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2556

นภาพรรณ จรุงเวชธรรม 2556: การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-based-Al-MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยน CO₂ เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงคาอุยงาย, Ph.D. 104 หน้า

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ บนตัวรองรับ Al-MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้เป็นสารเคมีอื่น ๆ ที่มีมูลค่าสูงกว่า การทดลองเริ่มจากการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 โดยใช้เตตระเอทิลออลโทซิลิเกต และอะลูมิเนียมไนเตรตเพื่อใช้เป็นแหล่งของซิลิกาและอะลูมินาตามลำดับ และใช้ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ โรเดียม ซิงค์ แมงกานีส และ นิกเกิล บนตัวรองรับด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ (Incipient Wetness Impregnation) จากนั้นนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาระหว่าง ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กับ ก๊าซไฮโดรเจนด้วยอัตราส่วน 1 ต่อ 3 อัตราการไหลของก๊าซรวมขาออก 20 มิลลิลิตรต่ออนาที แปรค่าอุณหภูมิในช่วง 250-300 องศาเซลเซียส และความดันในช่วง 10 ถึง 20 บาร์ ตรวจวิเคราะห์ปริมาณก๊าซขาออกด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี นำผลที่ได้ไปหาค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ Conversion) และร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (Yield of Products) ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน และ เมทานอล จากผลการทดลองสรุปได้ว่า การทำปฏิกิริยาโดยใช้ 1%Rh 10% Cu /Al-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 15 บาร์ เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ให้ร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 43 และให้ร้อยละของผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน และ เมทานอล เท่ากับ 26.8, 61.5, 31.3 และ 8.9×10^{-4} ตามลำดับ

ลายมือชื่อนิติ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Napapan Jaronvechatam 2013: Synthesis of Cu-based-Al-MCM-41 for Conversion CO₂ to Value Added Chemicals. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 104 pages.

The aim of this research is to synthesize metals/Al-MCM-41 catalysts for conversion of carbon dioxide to value added chemicals. Al-MCM-41, the support, have been successfully synthesized via a sol-gel process at pH 11.5 using Tetraethylorthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate as silica and alumina sources and Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) as a template. Then, the obtained Al-MCM-41 was loaded with metals (Cu, Rh, Zn, Mn and Ni) by an incipient wetness impregnation. Subsequently, the metal/Al-MCM-41 was used to catalyze the reaction between CO₂ and H₂ with volume ratio of 1:3. The total of gas feed flow rate was 20 ml/min. The temperature and pressure was varied in the range of 250–300 °C and 10–20 bar, respectively. The effluent stream was analyzed by means of Gas Chromatography. Consequently, the total conversion of CO₂ and the yield of products (CO, CH₄, C₂H₆, CH₃OH) were determined. From the obtained results, it can be concluded that 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 catalyst reacting at 300 °C, 15 bar was the optimal condition giving the conversion of CO₂ = 43 mole%, yields of CO, CH₄, C₂H₆, CH₃OH = 26.8, 61.5, 31.3 and 8.9 x 10⁻⁴ mole%, respectively.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงคาอุยฉาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก อาจารย์ ดร. ชงไทย วิฑูรย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.มานพ เจริญไชยตระกูล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัทรินทร์ วรรณกุล ที่ให้ความดูแลเอาใจใส่ ให้คำแนะนำ คำปรึกษาในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดการศึกษาวิจัย และช่วยตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้ราบรื่นผ่านไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน รวมถึงเพื่อนพี่และน้องในภาควิชาวิศวกรรมเคมี โดยเฉพาะในห้องปฏิบัติการของรองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงคาอุยฉาย ที่ให้กำลังใจ และสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ศูนย์วิทยากรชั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยี เพื่ออุตสาหกรรมเคมีอาหารและการเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้การสนับสนุนในด้านทุนการศึกษาและการทำวิจัย พร้อมทั้งส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแต่ บิดา มารดาและคณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่าง ๆ สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

นภาพรรณ จรุงเวชธรรม

กุมภาพันธ์ 2556

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	23
อุปกรณ์	23
วิธีการ	30
ผลและวิจารณ์	37
สรุปและข้อเสนอแนะ	70
สรุป	70
ข้อเสนอแนะ	71
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	72
ภาคผนวก	76
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่ง ปฏิกิริยา AI-MCM-41	77
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่ง ปฏิกิริยา SUZ-4 จากถ้ำเกลือ	80
ภาคผนวก ค XRD pattern มาตรฐาน	86
ภาคผนวก ง ปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	89
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณจาก Gas Chromatography	91
ภาคผนวก ฉ การคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	99
ภาคผนวก ช การคำนวณร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์	101
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	104

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ความเหมาะสมในการนำไปใช้ต่อขนาดรูพรุนต่างๆ	5
2	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป	14
3	ปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ	34
4	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้	40
ตารางผนวกที่		
ข1	สูตร โมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	81

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างสามมิติของ MCM-41	7
2	โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	10
3	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]	10
4	ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	10
5	ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลพร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบ	24
6	เครื่อง X-Ray Diffraction	25
7	เครื่อง Autosorb-1-C	26
8	เครื่อง Thermogravimetric Analysis	26
9	เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี รุ่น Shimadzu GC-2014 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด TCD	27
10	เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี รุ่น Shimadzu GC-8A ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด FID	27
11	XRD pattern ของ Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน	38
12	XRD pattern ของ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน	39
13	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์	41
14	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลของสารผลิตภัณฑ์ได้กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล	42
15	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์	46

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
16	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล	47
17	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10, 15 และ 20 บาร์	50
18	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10, 15 และ 20 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล	51
19	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์	54
20	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้สารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล	56
21	ปริมาณการสะสมของโค้กนาที่ที่ 60 ของการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ จากเครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis (TGA)	59

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	ปริมาณการสะสมของโค้กนาที่ที่ 180 ของการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ จากเครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis (TGA)	60
23	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งคู่โลหะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์	61
24	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล	62
25	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์	66
26	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลของสารผลิตภัณฑ์ได้กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล	67

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ค1	XRD pattern มาตรฐานของ Al-MCM-41	87
ค2	XRD pattern มาตรฐานของ SUZ-4	88
ง1	แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)	92
ง2	Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	95
ง3	Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)	95
ง4	Calibration Curve สำหรับมีเทน (CH ₄)	96
ง5	Calibration Curve สำหรับอีเทน (C ₂ H ₆)	98
ง6	Calibration Curve สำหรับเมทานอล (CH ₃ OH)	98

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-based-Al-MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยา การเปลี่ยน CO₂ เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม

Synthesis of Cu-based-Al-MCM-41 for Conversion CO₂ to Value Added Chemicals

คำนำ

ในปัจจุบันมนุษย์ได้เผชิญกับภัยธรรมชาติที่เกิดขึ้น ทั้งยังมีความรุนแรงมากขึ้นเรื่อยๆ ทำให้เกิดการตระหนักถึงความสำคัญของปัญหาสภาวะโลกร้อน (Global Warming) กันมาก เนื่องจากสภาวะโลกร้อน หรือ สภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลงไป เป็นสาเหตุให้เกิดภัยธรรมชาติที่รุนแรงนั่นเอง จากการศึกษาพบว่า อุณหภูมิของโลกเพิ่มขึ้นเพียง 3 องศาเซลเซียส กลับส่งผลเสียกระทบต่างๆ มากมาย เช่น น้ำท่วม แผ่นดินไหว อากาศร้อนผิดปกติ รวมไปถึงโรคระบาดชนิดใหม่ๆ และการเพิ่มจำนวนของพาหะนำโรค เป็นต้น

สภาวะโลกร้อน มีสาเหตุหลักมาจากการเพิ่มจำนวนขึ้นของก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse Gases) เช่น มีเทน (CH₄), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) เป็นต้น ซึ่งเกิดจากการทำกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์เอง ไม่ว่าจะเป็นการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ไม่ว่าจะเป็นรถยนต์ ภายในครัวเรือน หรือกระทั่งโรงงานอุตสาหกรรม ก๊าซเรือนกระจกเหล่านี้เองจะลอยขึ้นและสะสมอยู่ในชั้นบรรยากาศ ส่งผลให้ความร้อนที่มากับรังสีของดวงอาทิตย์ตกค้างอยู่ในชั้นบรรยากาศของโลกไม่สะท้อนกลับออกไป จนทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นและเกิดเป็นปรากฏการณ์เรือนกระจก

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกมีอายุเฉลี่ยสะสมได้ยาวนานกว่า 200 ปี ดังนั้น เพื่อลดปริมาณความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สะสมในชั้นบรรยากาศ จึงได้มีงานวิจัยมากมายที่ได้นำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ให้เกิดประโยชน์ โดยส่วนมากแล้วนั้นได้มุ่งเน้นไปในด้านของพลังงาน เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีมากมายนั้นสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์สารประกอบอื่นๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบ

ไฮโดรคาร์บอนต่างๆ รวมไปถึงแอลกอฮอล์ ซึ่งสารเคมีเหล่านี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรม และเป็นแหล่งของพลังงาน เพื่อใช้เป็นพลังงานทางเลือก หรือ เพื่อลดต้นทุนการใช้สารเคมีที่มีมูลค่าสูง

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้จึงเลือกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตสารเคมีอื่นๆ ที่มีมูลค่าสูงกว่า มีประโยชน์มากกว่า เพื่อลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สะสม โดยจะนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซัลฟิดาเมโซพอร์ คือ MCM-41 ที่โครงสร้างของรูพรุนเป็นแบบหกเหลี่ยมเรียงตัวกันอย่างสม่ำเสมอ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ในด้านต่างๆ ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ความดันและอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา

วัตถุประสงค์

ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งอุณหภูมิ และความดันของการทำปฏิกิริยาให้เป็นสารเคมีอื่นๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ซึ่งมีโลหะ คอปเปอร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักบนตัวรองรับ AI-MCM-41

ขอบเขตการวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 ด้วยเทคนิคโซลเจล (Sol Gel) และไฮโดรเทอร์มัล และใช้ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง
2. สังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 จากถ้ำแคลบ ในอัตราส่วน ซิลิกาโซลต่อถ้ำแคลบ เท่ากับ 50: 50 ด้วยเทคนิคโซลเจล (Sol Gel) และไฮโดรเทอร์มัล และใช้ เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ บนตัวรองรับตัวเร่ง โดย เทคนิคการจุ่มชุบ (Incipient Wetness Impregnation)
4. ใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม

การตรวจเอกสาร

1. วัสดุรูพรุน

วัสดุรูพรุน (Porous Material) หรือ วัสดุที่ประกอบด้วยรูพรุน โครงสร้างของวัสดุรูพรุนจะเป็นของแข็ง และภายในรูพรุนมักเต็มไปด้วยของเหลวหรือก๊าซ จะมีสัดส่วนปริมาตรของรูพรุนต่อปริมาตรทั้งหมด (Porosity) อยู่ในช่วง 0.2 – 0.95 เช่น ดิน, Anodic Alumina และ ท่อคาร์บอนขนาดนาโน เป็นต้น

รูพรุนที่เกิดขึ้นมี 2 ชนิด

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

ประเภทของวัสดุรูพรุนได้ถูกแบ่งตามขนาดของรูพรุน โดย The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Taguchi; 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 เป็นต้น
3. วัสดุรูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous Material) คือ วัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร ได้แก่ อินเวอร์สโอปอล (Inverse Opals) โฟม (Foams)

การนำไปใช้งานของวัสดุรูพรุนนั้นต้องคำนึงถึง ขนาดของรูพรุน ซึ่งจะแสดงในตารางดังนี้

ตารางที่ 1 ความเหมาะสมในการนำไปใช้ต่อขนาดรูพรุนต่างๆ

	Filter	Catalyst	Bioreactor	Gas distributor	Oil-containing bearing
Open porosity (%)	>30	>30	>30	>30	20-40
Pore size	Appropriate size, depending on applications	Appropriate size, depending on applications	For bacteria: 5-30 μm For enzymes: 10-100 nm	> μm	> μm
PSD ^a	Narrow	Narrow (depending on applications, bimodal)	Narrow (depending on applications, bimodal)	Narrow	Insensitive
SSA ^b	Depending on applications	1-2000 m^2/g	>1 m^2/g	Depending on pore size	Insensitive
Permeability	High	Depending on applications	Depending on applications	High	Insensitive
Mechanical strength	High	Depending on applications	High	Depending on applications	High
Others	Chemical resistance	Catalysis function	Appropriate surface potential	-	Chemical and water resistance

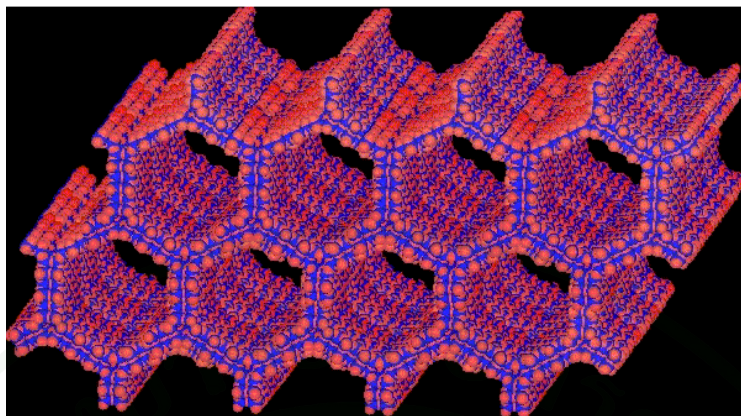
^a PSD = Pore size distribution , ^b SSA = Specific surface area per unit volume

ที่มา: Kozo *et al.*, (1998)

2. วัสดุพรุนชนิด MCM-41

MCM-41 ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดยกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Mobil Oil Corporation ในปี 1992 โดยชื่อของ MCM-41 ย่อมาจาก Mobil Composition of Matter No.41 MCM-41 เป็นวัสดุพรุนที่มีรูพรุนขนาดกลางที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักหรือ เมโซพอร์สซิลิกา (Mesoporous Silica) โครงสร้างผลึกจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบสม่ำเสมอแบบ เฮกซะโกนอล (Hexagonal Pore Structure) ดังแสดงในภาพที่ 1 มีความกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่แคบ โดยจะอยู่ในช่วง 15-100 อังสตรอม พื้นที่ผิวสูง และทนต่อความร้อนได้ดี ทำให้ MCM-41 ได้รับความสนใจในการที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเช่น Ni, Pt, Rh, Ir, และ Ru ฯลฯ เพื่อใช้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) หรือ กระบวนการแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (Hydrocracking) ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับและ ตัวแลกเปลี่ยนประจุ เป็นต้น (Taguchi; Schüth, 2005)

การสังเคราะห์ MCM-41 ถือได้ว่าเป็นจุดเริ่มต้นของการค้นพบวิธีการสังเคราะห์แบบใหม่ และได้พัฒนาต่อมาจนเกิดวัสดุพรุนชนิดใหม่ขึ้น โดยได้พื้นฐานของการสังเคราะห์ด้วยกลไกการใช้แม่แบบ (Templating Mechanism) ปัจจุบันการสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับ แหล่งของซิลิกา หรือ ชนิดของสารลดแรงตึงผิว (Surfactants) ในความเป็นจริงแล้ว สารชนิดเดียวกันสามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธี (Taguchi; Schüth, 2005) แต่เนื่องจากความเป็นกรดของ MCM-41 ก่อนข้างต่ำ ทำให้มีการพัฒนา MCM-41 ขึ้น โดยการเพิ่ม อะลูมินเนต ($[AlO_4]^-$) ลงไปในโครงสร้างของ ซิลิเกต ($[SiO_4]^{4-}$) และได้เป็น เมโซพอร์ส อะลูมินซิลิเกต (Mesoporous Aluminosilicate) โดยโครงงานวิจัยนี้จะเรียกว่า Al-MCM-41 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทนต่อสภาวะไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) สูงได้ดี และมีความเป็นกรดสูงขึ้น ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพของการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้นอีกด้วย (Chamnankid *et al.*, 2011)



ภาพที่ 1 โครงสร้างสามมิติของ MCM-41

ที่มา: Zeolite and Nanostructured Materials Laboratory (2011)

3. ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ซีโอไลต์ เป็นกลุ่มสารประกอบชนิดหนึ่งที่ได้ธรรมชาติ และยังสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทางเคมีของ ซิลิกา อะลูมินัม โซเดียมออกไซด์ และโพแทสเซียมออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนภายใต้ความดันไอน้ำอิ่มตัว และสภาวะที่เป็นค่าสูง โดยที่ซีโอไลต์สังเคราะห์ จะมีองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ มีโครงสร้างที่แน่นอน มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง ซึ่งมีประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรมต่างๆ และจะมีมูลค่าสูงในเชิงพาณิชย์

ซีโอไลต์ จัดเป็นสารโมเลกุลขนาดเล็กที่มีความพรุนสูง (Microporous Molecules) มีรูพรุนขนาดเล็ก โครงสร้างของซีโอไลต์ มีขนาดของช่องว่างหรือโพรงที่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปมีค่าขนาดประมาณ 3-10 อังสตรอม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหน่วยของโครงสร้างของผลึก การที่ซีโอไลต์มีขนาดของโพรงที่สม่ำเสมอ จึงทำให้มีคุณสมบัติของตะแกรกรองโมเลกุล โดยที่ซีโอไลต์จะยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าโพรงเข้าไปในโครงสร้างในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงไม่สามารถผ่านเข้าไปได้ โดยที่ถ่านหิน แก้ว ที่มีรูพรุน ถ่านคาร์บอน (Active Carbons) ก็มีคุณสมบัตินี้เช่นกัน อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง ขนาด รูปร่าง และช่องว่างภายในผลึก รวมไปถึงตำแหน่งของประจุ และขนาดของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างด้วย

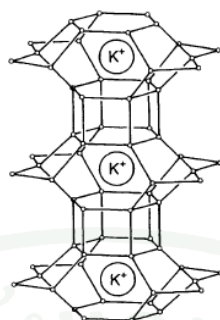
ซีโอไลต์มีประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมมากมาย โดยได้ถูกนำไปใช้งานในด้านของการแลกเปลี่ยนไอออนและใช้เป็นสารดูดซับ เช่น การนำไปเป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเพื่อลดความกระด้างของน้ำ การนำไปบำบัดน้ำเสียโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักหรือแอมโมเนียที่อยู่ในน้ำ การดูดซับก๊าซที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิต เป็นต้น นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี สามารถใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย (Dyer, 1988) แสดงตัวอย่างการใช้งานของซีโอไลต์ในลักษณะนี้ได้ดังนี้

ประโยชน์ของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Dyer, 1988; Bhatia, 1990)

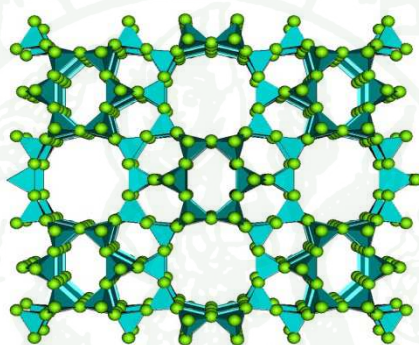
1. การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) ซึ่งใช้ในการแตกพันธะของโมเลกุลของน้ำมันดิบที่มีสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนที่ยาวให้แตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เบากว่า ($C_1 - C_6$) และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้
2. การแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (Hydrocracking) เป็นการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก ด้วยการแตกพันธะ คาร์บอน-คาร์บอน โดยใช้ไฮโดรเจนช่วย
3. รีฟอร์มมิง (Reforming) ทำการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทอะลิฟาติกให้เป็นอะโรแมติก
4. การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ C_5 และ C_6 (C_5/C_6 Isomerization) เป็นการเปลี่ยนเฮกเซนและเพนเทนที่มีค่าออกเทนต่ำให้เป็นไอโซเพนเทนและไดเมทิลบิวเทนซึ่งมีค่าออกเทนที่สูงกว่า
5. การกำจัดไขในน้ำมัน (Dewaxing)
6. การเติมหมู่อัลคิลในเบนซีน (Benzene Alkylation) เช่น การผลิตเอทิลเบนซีนจากเอทิลีนและเบนซีน หรือการผลิตคิวมินจากเบนซีนและโพรพิลีน เป็นต้น

7. การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีน (Xylene Isomerization) เป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ o-ไซลีน ให้เป็น p-ไซลีน ซึ่งใช้เป็น Precursor ในการเตรียมกรด Terephthalic เพื่อผลิตโพลีเอสเตอร์ (Polyester)
8. ใช้เป็นสารดูดซับ (Sorption Agent) การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับนั้น ใช้ทั้งในกระบวนการทำให้แห้ง (Dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) และการแยกสาร (Separation)
9. ใช้เป็นสารลดความกระด้างของน้ำ (Water Softener) ซีโอไลต์ใช้เป็นตัวลดความกระด้างของน้ำได้
10. ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange Resin) เนื่องจากประจุบวกของโลหะที่เกาะกับซีโอไลต์นั้นเกาะอยู่อย่างหลวมๆ จึงพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนประจุกับโลหะอื่นเมื่ออยู่ในสารละลายได้ ด้วยหลักการนี้จึงสามารถประยุกต์ใช้กับการลดความกระด้างของน้ำโดยโลหะอัลคาไลน์ เช่น โซเดียมหรือโพแทสเซียมที่เกาะกับซีโอไลต์จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียมซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง และมีการนำซีโอไลต์มาใช้ลดความกระด้างของน้ำแทนฟอสเฟตในผงซักฟอกเนื่องจากฟอสเฟตนั้นถือว่าเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับซีโอไลต์ชนิด Ferrierite (FER) ภายในโครงสร้างมีโพรงต่อเนื่อง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 อังสตรอม (เส้นผ่านศูนย์กลาง) [Lawton *et al.*, 1993] ซึ่งประกอบไปด้วยวงแหวน 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม (Five-, Six-, Eight-, และ Ten-Membered Rings) ตามลำดับ ประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (Building Unit) ดังภาพที่ 2 โดยหน่วยของโครงสร้างย่อย จะต่อกันตรงบริเวณขอบต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ ซึ่งสายโซ่เหล่านี้ได้เชื่อมโยงต่อกันเป็นแผ่น และมีการเชื่อมโยงจากแผ่นไปเป็นโครงสร้างสามมิติ ดังภาพที่ 3 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ประกอบไปด้วยช่องว่างสองช่องเชื่อมต่อกัน วางตัวอยู่ในทิศ [001] ดังภาพที่ 4

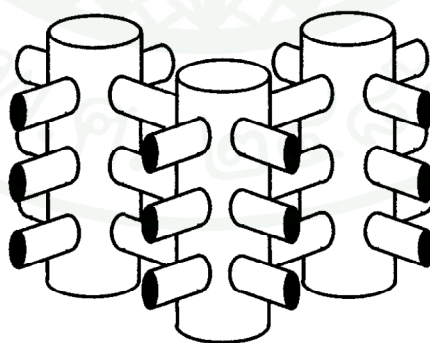


ภาพที่ 2 โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



ภาพที่ 3 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]

ที่มา: Lukyanov *et al.*, (1998)



ภาพที่ 4 ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ที่มา: Luykanov *et al.*, (1998)

4. ก๊าซเรือนกระจก

ก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse Gas) เป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญในปัจจุบัน ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของก๊าซเรือนกระจกจะทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น ถึงแม้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในแต่ละปี แต่ก็ส่งผลกระทบมากมาย เช่น ทำให้ฤดูกาลแปรปรวน ฝนตกไม่ตกต้องตามฤดูกาล เกิดอุทกภัย ภัยแล้ง ภัยน้ำท่วม แผ่นดินไหว ปะการังฟอกขาว ธารน้ำแข็งละลาย น้ำท่วม ภัยแล้ง ฯลฯ (กรมอุตุนิยมวิทยา, 2552) 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 แต่ไม่ถูกกำหนดในพิธีสารเกียวโต แต่เนื่องจากเป็นสารที่ต้องถูกจำกัดการใช้ในพิธีสารมอนทรีออลแล้ว [องค์การบริหารจัดการก๊าซเรือนกระจก (องค์การมหาชน), 2552]

สารหลักที่เป็นสาเหตุให้เกิดภาวะโลกร้อนของก๊าซเรือนกระจกคือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทน ซึ่งก๊าซเรือนกระจกที่เกิดขึ้นจากกิจกรรมของมนุษย์นั้นส่วนมากเป็นการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าร้อยละ 60 ในปี ค.ศ. 1991 มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมดถึง 26.4 พันล้านตัน การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ได้ประมาณการว่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วง 10,000 ปีก่อนการปฏิวัติอุตสาหกรรมมีไม่ถึงร้อยละ 10 และธรรมชาติสามารถปรับปรุงให้สมดุลกับการเปลี่ยนแปลงนั้นได้ แต่ช่วงระยะเวลาเพียง 200 ปีที่ผ่านมา ระดับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 30 และถึงแม้บางส่วนถูกดูดซับไปโดยมหาสมุทรและพืช ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก็ยังเพิ่มขึ้นไม่น้อยกว่าร้อยละ 10 ทุกๆ 20 ปี กิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ ได้ส่งผลให้ความเข้มข้นของก๊าซเรือนกระจกในบรรยากาศเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและคาดการณ์ว่าความเข้มข้นของก๊าซเรือนกระจกจะเพิ่มขึ้นต่อไป โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อาจเพิ่มขึ้นจากระดับ 300 ppm ในปัจจุบันเป็น 600 ppm หรืออาจสูงถึง 900 ppm ภายใน 100 ปีข้างหน้า ในขณะที่ความเข้มข้นของก๊าซมีเทน อาจเพิ่มขึ้นจากระดับ 1,750 ppb ในปัจจุบันเป็น 3,500 ppb ภายในปี ค.ศ. 2100 [องค์การบริหารจัดการก๊าซเรือนกระจก (องค์การมหาชน), 2552]

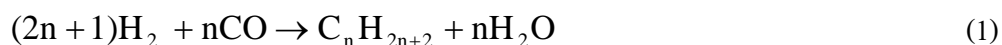
5. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นก๊าซในบรรยากาศและเป็นหนึ่งในก๊าซเรือนกระจก ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน 1 อะตอม และ ออกซิเจน 2 อะตอม ต่อหนึ่งโมเลกุล มีสูตรทางเคมีคือ CO_2 เมื่ออยู่ในสถานะของแข็ง มักจะเรียกว่า น้ำแข็งแห้ง (Dry Ice) เป็นก๊าซที่มีปริมาณมากเป็นอันดับ 4 ในอากาศ รองจากไนโตรเจน ออกซิเจนและ อาร์กอน เกิดขึ้นได้หลายลักษณะ เช่น ภูเขาไฟระเบิด การหายใจของสิ่งมีชีวิต การเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์ การเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ทั้งการขนส่งและในอุตสาหกรรม ก๊าซนี้เป็นวัตถุดิบสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืช เพื่อใช้คาร์บอนและออกซิเจนในการสังเคราะห์คาร์โบไฮเดรต จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงนี้ พืชจะปล่อยก๊าซออกซิเจนออกมาสู่บรรยากาศ ทำให้สัตว์ได้ใช้ออกซิเจนนี้ในการหายใจ การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ของพืชนี้เป็นการลดก๊าซเรือนกระจกได้ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซหนึ่งที่เป็นสาเหตุของปรากฏการณ์เรือนกระจกโดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีอายุการสะสมเฉลี่ยประมาณ 200 - 450 ปี [องค์การบริหารจัดการก๊าซเรือนกระจก (องค์การมหาชน), 2552]

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นที่สนใจในการนำมาใช้ประโยชน์ในการเป็นวัตถุดิบ เพื่อให้ได้สารเคมีอื่นๆ ที่มีมูลค่ามากมายและเพื่อลดปริมาณความเข้มข้นภายในชั้นบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ การแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับสารเคมีอื่นๆ เช่น ก๊าซมีเทน คาร์บอน และ ก๊าซไฮโดรเจน เป็นต้น ในปฏิกิริยา ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation of CO_2) เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กับก๊าซไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้และมีมูลค่าสูง คือ เมทานอล ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนได้ (Koizumi *et al.*, 2012)

6. กระบวนการฟิชเชอร์โทรป

กระบวนการฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Process) ถูกค้นพบโดย Franz Fischer และ Hans Tropsch ในปี ค.ศ. 1922 ซึ่งจะเป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารตั้งต้น สมการทางเคมีที่ใช้อธิบายปฏิกิริยาคือ



กระบวนการฟิชเชอร์โทรปสามารถเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) ซึ่งเป็นก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen, H₂) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิด เช่น ก๊าซโซลีน (Gasoline) แวกซ์ (Waxes) และน้ำ (Davis, 2001) กระบวนการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปนิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ให้ได้เชื้อเพลิง ซึ่งสามารถนำมาเป็นพลังงานทดแทนได้ (Takayuki *et al.*, 2008) ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมคือ ก๊าซธรรมชาติ (Natural Gas) ที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่โดยใช้กระบวนการ Gas to liquid (GTL Process) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาจำพวกกริฟอร์มมิ่ง เปลี่ยนก๊าซธรรมชาติเป็นก๊าซสังเคราะห์และใช้กระบวนการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรป โดยเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เหล่านี้ให้เป็นเชื้อเพลิง เช่น น้ำมันเบนซิน และดีเซล เป็นต้น ปฏิกิริยานี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายและสามารถช่วยลดภาวะโลกร้อนได้ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนถูกนำไปใช้ ซึ่งคาดการณ์ไว้ว่า ในอนาคตผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปจะมีปริมาณใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนลดลงอีกด้วย (Takayuki *et al.*, 2008) กลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการฟิชเชอร์โทรปมีความซับซ้อนเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินกระบวนการมากมาย

ตารางที่ 2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป

ปฏิกริยา	สมการ
a) Paraffins formation	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
b) Olefins formation	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
c) Alcohols formation	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}OH + (n-1)H_2O$
d) Water-gas shift reaction	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
e) Boudouard reaction	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$
f) Carbonaceous materials formation	$(x + (\frac{y}{2}))H_2 + xCO \rightarrow C_xH_y + xH_2O$
g) Bulk carbide formation	$yCO + xM \rightarrow M_xO_y + yC$
	$yCO_2 + xM \rightarrow M_xO_y + yC$

ที่มา: Davis (2001)

จากตารางที่ 2 จะพบว่ากระบวนการฟิชเชอร์โทรปนั้น ให้สารผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ ตั้งแต่โมเลกุลเล็กจนกระทั่งไปเป็นโมเลกุลใหญ่ โดยมีสารตั้งต้นเป็นก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งก็คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน หรือก๊าซสังเคราะห์ และเมื่อนำก๊าซสังเคราะห์ผ่านกระบวนการฟิชเชอร์โทรป ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หลายชนิด ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอนและสารจำพวกแอลกอฮอล์ เป็นต้น [Adolfo *et al.*, 2008] โดยผ่านกลไกปฏิกิริยาต่างๆ มีด้วยกันหลายวิธี ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อันเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการฟิชเชอร์โทรป ก็สามารถผลิตได้จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ตามปฏิกิริยา Water-gas Shift

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากที่ใช้ในกระบวนการฟิชเชอร์โทรปมักเป็น โลหะทรานซิชันซึ่ง ทองแดง (Cu) นั้นมีความเหมาะสมในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก นอกจากทองแดงแล้ว ยังมีกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทหนึ่งที่พบว่าสามารถสังเคราะห์ แอลกอฮอล์ได้ ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา Institut Francias du Petrole (IFP) ซึ่งเป็นโลหะ โคบอลต์และ

ทองแดงผสมกัน (Co/Cu) ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา

7. สารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กที่เป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการฟิซเซอร์โทรป

7.1. ก๊าซมีเทน

ก๊าซมีเทน เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวพวกแอลเคน ที่มีจำนวนคาร์บอน 1 อะตอมอยู่ในโมเลกุล สูตรเคมี คือ CH_4 เป็นก๊าซที่อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศปกติ ไม่มีสี ติดยไฟได้ เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของก๊าซธรรมชาติ มีเทนอาจได้มาจากการหมักมูลสัตว์อาจพบได้ในชั้นถ่านหิน (Coal Bed Methane) โดยจากกระบวนการเกิดถ่านหินทำให้ก๊าซสะสมตัวกักเก็บอยู่ในช่องว่างในเนื้อถ่านหิน สามารถเกิดจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการฟิซเซอร์โทรป และนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงราคาถูกเป็นองค์ประกอบสำคัญในและใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมผลิตปุ๋ย อดีส์ถังใช้เป็นเชื้อเพลิงรถโดยสารเอ็นจีวี (Natural Gas for Vehicles, NGV) เชื้อเพลิงในโรงงานผลิตปูนซีเมนต์ เซรามิกส์ และบางส่วนก็ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยเคมีเมทิลแอลกอฮอล์หรือแอมโมเนีย

ก๊าซมีเทน เป็นก๊าซเรือนกระจกอีกชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการทำให้เกิดภาวะโลกร้อนที่รุนแรงกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เท่า มีเทนเป็นก๊าซที่ได้มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงจำพวกถ่านหิน น้ำมันและก๊าซธรรมชาติ การทำไร่ทำนา การปลูกสวน การสะสมของก๊าซมีเทนในน้ำใต้ดิน (Watanabe *et al.*, 2009) และการย่อยสลายของสิ่งมีชีวิต ก๊าซมีเทนมีอายุการสะสมเฉลี่ยประมาณ 9 - 15 ปี [องค์การบริหารจัดการก๊าซเรือนกระจก (องค์การมหาชน), 2552] ซึ่งน้อยกว่าเมื่อเทียบกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทนจึงมีความรุนแรงน้อยกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แม้มีศักยภาพทำให้เกิดภาวะโลกร้อนมากกว่าก็ตาม

7.2. ก๊าซอีเทน

อีเทน (Ethane) สูตรโมเลกุล C_2H_6 เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวพวกแอลเคน ที่มีจำนวนคาร์บอน 2 อะตอมอยู่ในโมเลกุล มีสถานะเป็นก๊าซที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติ ก๊าซอีเทนใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมการผลิตเอทิลีน (Ethylene, C_2H_4) ที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตเม็ดพลาสติกและเส้นใยพลาสติกชนิดต่างๆ รวมทั้งผลิตเอทิลแอลกอฮอล์ หรือเอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH) ใช้ในการผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์หรือเป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมเคมีอื่น ๆ

7.3. แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ (Alcohol) คือสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) เป็นหมู่ฟังก์ชัน ยึดกับคาร์บอนในหมู่แอลคิล ($R-$) หรือเอริล ($Ar-$) สูตรทั่วไปของแอลกอฮอล์คือ $R-OH$ อาจกล่าวได้ว่าแอลกอฮอล์เป็นอนุพันธ์ของน้ำ $H-O-H$ โดยถ้าไฮโดรเจนของน้ำ 1 อะตอมถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลจะได้แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ประกอบด้วยหมู่ $R-O-H$ ทำให้แอลกอฮอล์เป็นโมเลกุลมีขั้ว เนื่องจากความสามารถในการเหนี่ยวนำของออกซิเจนที่มีสภาพไฟฟ้าเป็นลบสูงกว่าคาร์บอนและไฮโดรเจน ทำให้ออกซิเจนมีประจุเป็นลบเล็กน้อย ส่วนคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นบวกเล็กน้อย เมื่ออยู่ในภาวะที่เป็นแอลกอฮอล์สัมบูรณ์ (Absolute Alcohol) แอลกอฮอล์สามารถก่อกวนพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ โดยเกิดแรงดึงดูดกันระหว่างประจุที่เป็นลบเล็กน้อยของออกซิเจนกับประจุที่เป็นบวกเล็กน้อยของไฮโดรเจนอีกโมเลกุลหนึ่ง และแอลกอฮอล์ยังสามารถก่อกวนพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ จึงทำให้ละลายน้ำได้ เมื่อแอลกอฮอล์ละลายน้ำหมู่ไฮดรอกซิลในแอลกอฮอล์จะไม่แตกตัวเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เนื่องจากพันธะระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่แอลคิลในแอลกอฮอล์เป็นพันธะโคเวเลนต์ โมเลกุลของแอลกอฮอล์มีทั้งส่วนที่มีขั้ว คือ หมู่ไฮดรอกซิล และส่วนที่ไม่มีขั้ว คือ หมู่แอลคิล

จุดเดือดของแอลกอฮอล์จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่ม ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มแรงกระจาย (Dispersion Force) เกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของ

กลุ่มอิเล็กตรอน ของอะตอมหรือโมเลกุล ที่มีหรือไม่มีโมเมนต์ขั้วคู่ก็ได้ ทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ชั่วคราวขึ้นเรียกแรงดึงดูดระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่ชั่วคราวระหว่างอะตอม หรือโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันว่า แรงกระจายระหว่างส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุล เช่น เอทานอล (78 องศาเซลเซียส), 1-โพรพานอล (97 องศาเซลเซียส) และ 1-บิวทานอล (117 องศาเซลเซียส) แอลกอฮอล์ที่โมเลกุลมีคาร์บอน 1 ถึง 3 อะตอม ละลายน้ำได้ดี เพราะแอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นส่วนที่มีขั้วในโมเลกุลเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ทำให้แอลกอฮอล์ละลายน้ำ แต่เมื่อมีจำนวนคาร์บอนอะตอมมากขึ้น จะละลายน้ำได้น้อยลง เนื่องจากขนาดของโมเลกุลใหญ่ขึ้น และมีส่วนที่ไม่มีขั้วมีมากขึ้น สภาพขั้วของโมเลกุลจะอ่อนลง ส่งผลให้ละลายน้ำได้น้อยลง การละลายน้ำของแอลกอฮอล์ยังขึ้นอยู่กับรูปร่างโมเลกุล ตำแหน่ง และจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล

แอลกอฮอล์หลายชนิดมีความสำคัญต่อการอุตสาหกรรมโดยอาจใช้เป็นตัวทำละลายหรือเป็นสารมัธยันตร์ในการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆ ในที่นี้จะกล่าวถึงกระบวนการผลิตเมทานอลและเอทานอล

1. เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ (Methanol or Methyl Alcohol) มีสูตรโมเลกุล CH_3OH เป็นของเหลวใส ระเหยง่าย เป็นพิษ นิยมใช้เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิในอุตสาหกรรม ชุบแข็ง โลหะ ใช้เป็นตัวละลายในอุตสาหกรรมผลิตสี ทินเนอร์ ใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ และใช้เป็นสารเคมีในการสังเคราะห์ไนโตรเซลลูโลส

ในอดีตการเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการกลั่นไม้ (Wood Spirit) ซึ่งมีปริมาณน้อยมากไม่สามารถนำมาผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้ การผลิตเมทานอลในวงการอุตสาหกรรมเริ่มต้นโดยบริษัทบาฟ (BASF) ประเทศเยอรมันโดยใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320 ถึง 380 องศาเซลเซียส และความดัน 350 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งรู้จักกันในชื่อ กระบวนการความดันสูง ในปัจจุบันการผลิตในอุตสาหกรรมนั้นจะใช้เทคโนโลยีของบริษัท ไอซีไอ (ICI) ซึ่งเป็นกระบวนการความดันต่ำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่ความดัน 50 ถึง 80 บาร์ และอุณหภูมิ 250 ถึง 280 องศาเซลเซียส

เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งรู้จักกันในชื่อ แก๊สสังเคราะห์ ในอัตราส่วนที่

เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2$ เท่ากับ 1:2) ดังแสดงในปฏิกิริยา โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250 ถึง 280 องศาเซลเซียส และความดัน 60 ถึง 80 บาร์ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง และสังกะสี โดยอาจมีออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



อีกกระบวนการที่ได้รับความสนใจ คือ การผลิตเมทานอลจากก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 80 บาร์ ข้อดี คือ สามารถลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าการใช้ก๊าซสังเคราะห์ โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้นั้นสามารถหาได้ง่าย เช่น บรรยากาศหรือจากก๊าซที่ปล่อยจากโรงไฟฟ้า เป็นต้น แต่ในปฏิกิริยามีการเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น และน้ำที่เกิดขึ้นทำให้ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอีกด้วย



ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่มีการออกแบบระบบระบายความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อน จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ หากไม่มีการระบายความร้อนจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้

2. เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol or Ethyl Alcohol) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ต่ออยู่กับสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอน มีสูตรโมเลกุล คือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 46.0 จุดเดือดประมาณ 78 องศาเซลเซียส ดัดแปลงให้เปลวไฟสีเงิน ไม่มีควัน มีคุณสมบัติดูดความชื้นและผสมกับน้ำได้ทุกส่วน เกิดจากการหมักพืชที่มีสารประเภทแป้งและน้ำตาล อ้อย ปืทุท แป้ง มันสำปะหลัง ข้าว ข้าวสาลี ข้าวบาร์เลย์ ข้าวฟ่าง ฯลฯ เพื่อเปลี่ยนแปลง

เป็นน้ำตาล แล้วเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ เมื่อทำให้เป็นแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ 95 เปอร์เซ็นต์ โดยการกลั่นจะเรียกว่า เอทานอล

8. การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวช่วยเพิ่มความสามารถของการทำปฏิกิริยาให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และลดการสูญเสียของสารตั้งต้น โดยที่การศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาและควบคุมการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสม เนื่องจากจะทำให้เกิดลดการสูญเสียสารตั้งต้น และเพิ่มโอกาสในการได้ผลิตภัณฑ์อย่างมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ไปเป็นเวลานาน จะมีความว่องไวลดลง สาเหตุหลักมาจากการสะสมของโค้กบนตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่มีความเกี่ยวข้องกับสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนหรือสารประกอบคาร์บอนออกไซด์ (CO_x) เช่น ในการบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side Reactions) เกิดขึ้น ก่อให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนพวกถ่านโค้ก (Coke) ปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิวกระตุ้นแบบกายภาพ (Physical) ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา จะส่งผลกระทบต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกในการสะสมของคาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะที่แตกต่างจากโลหะออกไซด์ ดังนี้

1. บนโลหะ การสะสมของคาร์บอนบนโลหะจะอาศัยการแตกตัวของคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นคาร์บอนหลายรูปแบบ เช่น C_α , C_β , C_v , C_f หรือ C_c ซึ่งจะเกิดคาร์บอนตัวใดนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะการดำเนินการ ในกรณีปฏิกิริยาสตีร์ฟอรัมมิ่ง ที่มีนิคเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพบคาร์บอน 3 ตัวที่ประกอบตัวเป็นกลุ่มคาร์บอน เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_nH_m) คาร์บอนที่คล้ายวิสเกอร์ (Whisker like Carbons) คาร์บอนจากการสลายตัวด้วยความร้อน (Pyrolytic-Type Carbon) ซึ่งแต่ละคาร์บอนจะพบเห็นที่อุณหภูมิต่างกัน

2. บนโลหะออกไซด์ การสะสมของกลุ่มคาร์บอนคล้ายกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerization) ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถแทนได้เป็น CH_x โดยที่ x อยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1 โดยทิศทางของการเกิดปฏิกิริยามักเริ่มจากโอลิฟินหรือแอโรมาติก

2.1. การดึงไฮโดรเจนออกเพื่อเกิดเป็น โอลิฟิน (Dehydrogenation to Olefins)

2.2. การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของโอลิฟิน (Olefin Polymerization)

2.3. การเกิดโมเลกุลที่เป็นวงแหวนจากโอลิฟิน (Olefin Cyclization)

2.4. การเกิดสารกลุ่มไดอีน (Diene) ที่มีความว่องไวในการเปลี่ยนไปเป็นถ่านโค้กได้

ง่าย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium Ion) ที่มีการเร่งโดยอาศัยพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแบบ บรอนสเตด คุณสมบัติของกลุ่มคาร์บอนขึ้นอยู่กับสถานะที่ดำเนินการ อายุของตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทของสารป้อนผลิตภัณฑ์ จะเห็นได้ว่า อัลเคนเป็นตัวกลางนำไปสู่ถ่านโค้กได้ ซึ่งหากอัตราการสะสมของคาร์บอนน้อยกว่าอัตราการคายของคาร์บอน จะเป็นลักษณะหลักในการป้องกันการสะสมของกลุ่มคาร์บอน ตัวอย่างการป้องกันการเกิดถ่านโค้กจากปฏิกิริยาสติร์ฟอร์หมิ่ง ทำได้โดยการป้อนไฮโดรเจนที่ความดันสูง เพื่อจำกัดการสะสมกลุ่มคาร์บอน หรืออาศัยสัดส่วนการป้อนสัดส่วนไฮโดรเจนต่อ น้ำดำ และยังมีการศึกษาการป้องกันการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงด้วยการป้องกันมิให้มีสารเจือปนที่เป็นสาเหตุของการเกิดโค้กหรือเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ ค้นพบว่าการเติมโลหะตัวที่ 2 เช่น อัลคาไลเมทัลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยในการเกิดการไหลลื่นของโค้กที่สะสมบนตำแหน่งที่ว่องไวไปสู่ตัวรองรับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคงความว่องไวเหมือนเดิมซึ่งโลหะแพลเลเดียมที่เติมลงในโครงสร้างผลึกซีโอไลต์นั้น ทำให้ผลึกที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้นานขึ้นที่อุณหภูมิสูง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chamnankid *et al.*, (2011) ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ MCM-41 ปรับปรุงคุณภาพโดยการเติมอะลูมิเนียมไนเตรด ด้วยวิธีการ Simple One-pot Synthesis และใช้ เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ,CTAB) และ Chitosan เป็นสารกำหนดโครงสร้าง สังเคราะห์ที่สภาวะค่าความเป็นกรดเท่ากับ 6.5 และ 11.5 พบว่า จะได้อะลูมินาในซิลิกาที่มีรูพรุน ซึ่งรูพรุนมีความเป็นระเบียบภายใต้ความเป็นเบสแก่ (พีเอช 11.5) ขณะที่เมื่อทำภายใต้ความเป็นกรดอ่อน (พีเอช 6.5) จะก่อให้เกิดการรวมตัวกันเองของสารประกอบของอะลูมิเนียมซิลิเกต จะได้วัสดุรูพรุนขนาดกลางของ Al-MCM-41 ที่มีความเป็นระเบียบ และโคโคซานจะทำให้สามารถควบคุมขนาดรูพรุนได้ทำให้รูพรุนที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น

Xiaoding *et al.*, (1987) กล่าวว่า การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Rh, Fe, Co, Ni และ Cu ลงไปเพื่อเร่งปฏิกิริยา Ficher-Tropsch ส่งผลให้อุณหภูมิและความดันของปฏิกิริยาลดลง โดยความดันจะอยู่ในช่วง 4-10 MPa และ อุณหภูมิอยู่ในช่วง 200-350 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะโลหะ Rh เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการทำให้เกิด C₂ Oxygenate จากก๊าซสังเคราะห์ สูง มักจะถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตแอลกอฮอล์ อัตราส่วน H₂/CO อยู่ในช่วง 1-2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนมากเป็น Linear Alcohols หากเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าจะได้ค่า อัตราการแปรผันสูงกว่า และช่วงเวลาในการแปรผันสารตั้งต้นนานกว่า แต่ให้ค่า Selectivity ต่ำ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไม่สามารถทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิที่สูงกว่า 300 องศาเซลเซียส เพราะจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะ Cu เกิดการ Sintering

Zhao *et al.*, (2002) ศึกษาได้ว่าเมื่อเติม Ni หรือ Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา CuMn/ZrO₂ จะเพิ่ม Selectivity ของ Higher Alcohol และ CO conversion แต่การเติม Fe ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา CuMn/ZrO₂ จะเพิ่ม Selectivity ของ Hydrocarbon

Gogate and Davis (2010) ได้ทำปฏิกิริยา Hydrogenation ของ CO, CO+CO₂, และ CO₂ บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Rh, Rh-Fe และ Fe ในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่สภาวะของการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิเท่ากับ 543 เคลวิน ความดัน 20 บรรยากาศ และอัตราการไหล 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที อัตราส่วนการไหลของก๊าซไฮโดรเจน ต่อ ก๊าซผสมระหว่าง

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เท่ากับ 1:1.เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ปฏิริยาไฮโดรจิเนชัน ของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิริยา Rh และ Rh-Fe/TiO₂ สามารถเลือกให้เกิดผลิตภัณฑ์เอทานอล ในปฏิริยา CO hydrogenation และเลือกให้เกิดผลิตภัณฑ์เมทานอลในปฏิริยา CO₂ hydrogenation ส่วนตัวเร่งปฏิริยา Fe/TiO₂ นั้นเหมาะสมกับปฏิริยา Reverse Water Gas Shift เมื่อทำปฏิริยาที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เกิดก๊าซมีเทนมากกว่า การเกิดแอลกอฮอล์ หรือ ปฏิริยา Reverse Water Gas Shift ส่วนผลของความดันนั้นจะไม่ได้ให้ผลแตกต่างกันในช่วงความดันระหว่าง 10 – 20 atm

Xu *et al.*, (2004) กล่าวว่า การเติมตัวเร่งปฏิริยาโลหะนั้นนอกจากจะขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิริยาแล้วยังขึ้นกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาด้วย เช่นวิธี Co-precipitation ทำให้การกระจายตัวของ Cu สูง ซึ่งเป็นผลดีต่อการสังเคราะห์ เมทานอลและแอลกอฮอล์แบบกึ่ง แต่วิธี Wetness impregnation ทำให้การกระจายตัวสูงกว่า ทำให้การสังเคราะห์เมทานอลและแอลกอฮอล์ที่เป็นเส้นตรงได้ดีกว่า

Zaman *et al.*, (2009) ตัวรองรับเร่งปฏิริยาไม่ควรมีความหนาแน่นน้อยกว่า 2 นาโนเมตร เนื่องจากจะส่งผลเสียต่อการขนถ่ายสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ทำให้ไม่สามารถผ่านรูพรุนได้ จะทำให้เกิด Coke อุคตันจนส่งผลไปถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิริยาในที่สุด

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1.1. เครื่องชั่งละเอียดถึงทศนิยม 3 ตำแหน่ง รุ่น PM 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
- 1.2. เครื่องวัดความเป็นกรด – เบส (pH Meter) ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
- 1.3. เครื่องให้ความร้อน และกวนแบบแท่งแม่เหล็ก
- 1.4. ตู้อบ (Hot Air Oven) รุ่น Model UNB 400
- 1.5. เตาเผา 1200 องศาเซลเซียส (2416 EUROTHERM, VECSTAR)
- 1.6. ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วรอบ (4561 M, PARR, ภาพที่ 5)



ภาพที่ 5 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลพร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบ

2. อุปกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยา

- 2.1. อุปกรณ์วัดความดัน (Pressure Regulator)
- 2.2. เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (รุ่น GFC17 ยี่ห้อ Aalborg)
- 2.3. ท่อปฏิกรณ์ (Stainless Steel Tube)
- 2.4. Tube furnace รุ่น VCTF 3 (Vecstar Furnace)
- 2.5. เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟอง (Bubble flow)
- 2.6. เข็มฉีดยาแก๊ส (Gas Syringes)

3. เครื่องมือวิเคราะห์

- 3.1. เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น Rigaku TTRAX III (ภาพที่ 6)
- 3.2. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว ยี่ห้อ Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb-1-C (ภาพที่

7)

3.3. เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น STD 2960 (ภาพที่ 8)

3.4. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC) รุ่น Shimadzu GC-2014 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector) และคอลัมน์ชนิดยูนิบีค-ซี (Unibead C Column) เพื่อวิเคราะห์คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน (ภาพที่ 9)

3.5. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) รุ่น GC-8A ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด FID (Flame Ionization Detector) และคอลัมน์ชนิดพอลาแพ็คคิว (Porapack Q Column) เพื่อวิเคราะห์ อีเทน เมทานอลและเอทานอล (ภาพที่ 10)



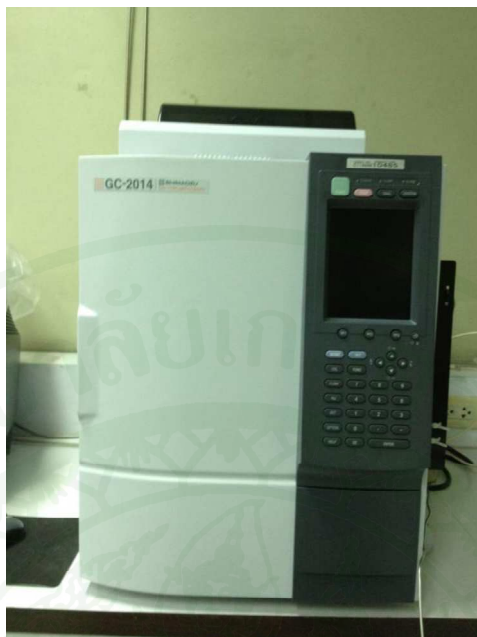
ภาพที่ 6 เครื่อง X-Ray Diffraction



ภาพที่ 7 เครื่อง Autosorb-1-C



ภาพที่ 8 เครื่อง Thermogravimetric Analysis



ภาพที่ 9 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ รุ่น Shimadzu GC-2014 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด TCD



ภาพที่ 10 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ รุ่น Shimadzu GC-8A ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด FID

4. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41

- 4.1. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethylorthosilicate – TEOS : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Reagent grade 98 %, Sigma-Aldrich)
- 4.2. อะลูมิเนียมไนเตรต (Aluminiumnitrate Nonahydrate : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR Grade, QRëC™)
- 4.3. เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide – CTAB : $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Assay 98 %, Unilab)
- 4.4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH, 99 %, MERCK)
- 4.5. น้ำกลั่น (Distilled Water)

5. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 จากถ่านแกลบกับซิลิกาโซลในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50

- 5.1. แกลบ
- 5.2. ซิลิกาโซล(LUDOX® AS-40 colloidal silica, 40 wt.% SiO_2 suspension in water, Sigma-Aldrich.)
- 5.3. พงอะลูมิเนียม (Aluminum, metal 99.7 wt.%, HiMidia Laboratories)
- 5.4. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetraethylammoniumhydroxide: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, 35wt.% TEAOH in water, Sigma-Aldrich.)
- 5.5. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide pellets, 85wt%. KOH, Carlo Erba Reagent)
- 5.6. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37wt.% HCl AR Grade, QRëC™)

6. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 6.1. กอปเปอร์ไนเตรต (Copper(II)nitrate Trihydrate: $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.5 % Purity, QRëC™)
- 6.2. นิกเกิลไนเตรต (Nickel(II)nitrate: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97.0 % Purity, QRëC™)

- 6.3. แมงกานีสไนเตรต (Manganese(II)nitrate: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 97.0 % Purity, QRëC™)
- 6.4. โรเดียมไนเตรต (Rhodium(III)nitrate: $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 38 %Rh basis, Aldrich)
- 6.5. ซิงก์ไนเตรต (Zinc(II)nitrate: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97.0 % Purity, QRëC™)
- 6.6. น้ำปราศจากไอออน (DI Water)

7. วัสดุดิบและสารเคมีสำหรับทำปฏิกิริยา

- 7.1. ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/SUZ-4, 10% Cu/SUZ-4, 10% Cu/Al-MCM-41, 10% Zn 10% Cu/Al-MCM-41, 1% Rh 10% Cu/Al-MCM-41, CuMn และ CuNi
- 7.2. คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 : 99.99 % Purity, TIG)
- 7.3. ไฮโดรเจน (H_2 : 99.99 % Purity, TIG)
- 7.4. ใยแก้ว (Quartz Wool, บริษัท Alltech)
- 7.5. ทรายสำหรับใช้เป็นตัวรองรับเฉื่อย (Inert Bed: 40-200 Mesh, Fluka)

วิธีการ

1. การสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41

เตรียมสารประกอบ Al-MCM-41 โดยใช้เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS: 98 %) และ อะลูมิเนียมไนเตรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 98 %) เพื่อใช้เป็นแหล่งของซิลิกาและอะลูมินาตามลำดับ และใช้ซีทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB: 98 %) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ในกระบวนการสังเคราะห์ Al-MCM-41 ขึ้นกับองค์ประกอบของเจล (ความเข้มข้นโดยโมล) ของ $\text{SiO}_2:0.2\text{CTAB}:100\text{H}_2\text{O}$ โดยกำหนดให้อัตราส่วนโมลของ Al_2O_3 ต่อ SiO_2 เท่ากับ 0.1 (Chamnankid *et al.*, 2011) ซึ่งจะให้ผลที่ได้สูงสุดและมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบของรูพรุนขนาดใหญ่มากที่สุด มีวิธีการดังนี้

- ชั่งซีทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) น้ำหนัก 19.2 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 160 มิลลิลิตร แล้วกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- ชั่งอะลูมิเนียมไนเตรต 4.96 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 240 มิลลิลิตร ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรต ใสลงไปนสารละลาย CTAB ที่เตรียมไว้
- ค่อย ๆ หยดสารละลาย เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) น้ำหนัก 56 กรัม
- กวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง
- หลังจากนั้นปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 11.5 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์
- กวนต่อ 5.30 ชั่วโมง ควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 40 องศาเซลเซียส ตรวจสอบค่าพีเอชอีกครั้ง ให้ได้เท่ากับ 11.5
- นำสารละลายที่ได้เข้าเครื่อง Autoclave โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- นำสารที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลาง
- นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- นำสารที่อบแห้งแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

2. การสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 จากถ่านแกลบกับซิลิกาโซลในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากถ่านแกลบกับซิลิกาโซลในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50 แบ่งขั้นตอนการสังเคราะห์ออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการเตรียมซิลิกาจากถ่านแกลบ และการนำซิลิกาที่เตรียมได้มาใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ซิลิกาจากถ่านแกลบผสมซิลิกาโซล

2.1. การเตรียมซิลิกาจากถ่านแกลบ

ตามวิธีของ Kongkachuichay and Lohsoontorn (2006) โดยมีรายละเอียดดังนี้

- นำถ่านแกลบไปล้างเพื่อกำจัดเศษกรวด หิน ดินทราย จากนั้นนำมาอบให้แห้ง
- ชั่งน้ำหนักถ่านแกลบที่ได้จากข้อ 1 น้ำหนัก 100 กรัม ต้มกับกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- นำถ่านแกลบที่ได้ ไปล้างน้ำจนหมดความเป็นกรด (pH = 7) แล้วนำไปอบให้แห้ง
- นำถ่านแกลบอบเสร็จแล้ว มาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสโดยมีการเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อช่วยในการเผาไหม้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- นำถ่านแกลบที่ผ่านการลดและคัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องบดย่อยขนาด และเครื่องตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh เก็บในโถดูดความชื้น เพื่อรอกการนำไปใช้งาน

2.2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ซิลิกาจากถ่านแกลบผสมซิลิกาโซล

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในอัตราส่วนซิลิกาจากถ่านแกลบผสมซิลิกาโซล 50:50 ของจิระวัฒน์ (2550) มีวิธีการดังนี้

- เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต โดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 3.54 กรัม มาละลายในน้ำกลั่นปริมาณ 68.712 กรัม หลังจากนั้นเติมผงอะลูมินัม 0.2528 กรัม (ค่อยๆเติมลงไป) ลงไปกวนสารอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 20 ถึง 25 ชั่วโมง

- นำสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ปริมาณ 5.1499 กรัม น้ำกลั่น 15.685 กรัม ซิลิกาโซล ปริมาณ 7.5 กรัม และซิลิกาจากเถ้าแกลบปริมาณ 3 กรัม ผสมกันโดยกวนสารต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- จากนั้นนำสารละลายที่ได้เติมลงในสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต (KAl_2O_3) อย่างช้าๆและกวนสารละลายต่อเนื่องด้วยความเร็ว 500 รอบ/นาที เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมงได้สารประกอบเจลแล้วนำมาปรับพีเอชให้อยู่ในช่วง 13 – 14 ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)
- เทสารประกอบเจลที่ได้อัดลงในถ้วยเทฟลอน แล้วนำเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลให้ความร้อนด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 250 รอบ/นาที ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน
- นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนได้พีเอชประมาณ 9 แล้วนำไปอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปคัลไซน์เพื่อกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของ AI-MCM-41 และ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ชนิดผลึกของ AI-MCM-41 และ SUZ-4 ด้วยเครื่อง Low Angle X-Ray Diffraction และ X-Ray Diffraction พร้อมทั้งหาค่าปริมาตรด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนด้วยเครื่อง Autosorb

4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ (Incipient wetness impregnation) โดยมีวิธีการดังนี้

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ (Cu) บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 ปริมาณ 4 กรัม โดยเทคนิคการจุ่มซุบ (Incipient wetness impregnation) อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำมาเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยใช้

คอปเปอร์ไนเตรต (CuNO_3) ปริมาณ 0.8 กรัม เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 5 (โดยน้ำหนัก) ใส่ลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 มีขั้นตอนดังนี้

- ทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่สามารถอิมมัลชันตัวพอลิ (ปริมาณน้ำปราศจากไอออน 2.50 กรัม) ในตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 ปริมาณ 1.00 กรัม
- คำนวณหาปริมาณของคอปเปอร์ไนเตรต (ปริมาณ 0.8 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 5 (โดยน้ำหนัก) เติมน้ำปราศจากไอออน เพื่อใช้ในการละลายคอปเปอร์ไนเตรต ในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ (ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 ปริมาณ 4 กรัม สามารถรับน้ำได้สูงสุด 10.0 กรัม) จะได้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรตสีฟ้า
- หยดสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง
- นำสารละลายไปอบแห้งด้วยเครื่องอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- นำของแข็งที่ได้ไปเผาโดยใช้เตาเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้อง
- หลังจากการเผาแล้วจะได้ของแข็งสีเทาของ 5% Cu/AI-MCM-41

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอื่นๆ สามารถทำได้ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวข้างต้น เพื่อให้เข้าใจวิธีการทดลองได้ง่ายขึ้น จึงสรุปปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองทั้งหมดดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา		สถานะในการคัด		ปริมาณโลหะ		
	ชนิด	ปริมาณตัวรองรับ (กรัม)	ความสามารถในการรับน้ำ (กรัม) ต่อ 1 กรัมของตัวรองรับ	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)	โลหะ โลหะ	โลหะ โลหะ
						ตัวที่ 1	ตัวที่ 2
5%Cu/Al-MCM-41	Al-MCM-41	4	2.5	400	4	0.80	-
10%Cu/Al-MCM-41	Al-MCM-41	4	2.5	400	4	1.67	-
10%Cu/SUZ-4	SUZ-4	4	3	400	4	1.67	-
1%Rh10%Cu/Al-MCM-41	10%Cu/Al-MCM-41	2	1	350	4	0.056	-
10%Zn10%Cu/Al-MCM-41	Al-MCM-41	3	2.5	400	4	1.707	1.427
						Zn	Cu

5. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuMn ในอัตราส่วน 50:50 มีวิธีดังต่อไปนี้ (Xiaomei *et al.*, 2011)

- เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต และ แมงกานีสไนเตรต ($MnNO_3$) อย่างละ 1 โมลาร์
- เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 2 โมลาร์
- ค่อยๆ หยดสารละลายทั้งสามลงในน้ำที่ถูกควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส
- เมื่อหยดสารละลายทั้งสามหมดเรียบร้อยแล้ว กวนต่อที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- จะได้สารแขวงลอยที่มีการตกตะกอนของโลหะคอปเปอร์และโลหะแมงกานีส (Mn) นำไปล้างและกรองด้วยน้ำกลั่นจนตรวจสอบค่าพีเอชแล้วได้เท่ากับ 7
- นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- นำของแข็งที่ได้ไปเผาโดยใช้เตาเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้อง
- จะได้ของแข็งสีเทา

ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง คือ คอปเปอร์นิกเกิล (CuNi) ในอัตราส่วน 50:50 ด้วยสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและนิกเกิลไนเตรต ($Ni(NO_3)_2$) โดยใช้วิธีเดียวกันข้างต้น

6. การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

6.1. การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในท่อปฏิกรณ์

นำใยแก้วใส่ลงในท่อปฏิกรณ์ให้มีความยาว 1-2 เซนติเมตร แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุใส่ท่อปฏิกรณ์โดยใส่สลับกับทรายสำหรับใช้เป็นตัวรองรับเฉลี่ยที่อัตราส่วน 1:1 เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แน่นจนเกินไป และเป็นการเพิ่มความสามารถในการกระจายความร้อนภายในท่อปฏิกรณ์ จะได้ความยาวของตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อปฏิกรณ์ประมาณ 4 เซนติเมตร จากนั้นนำใยแก้วใส่ลง

ในท่อปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่งให้มีความยาว 1-2 เซนติเมตรเช่นเดียวกัน ซึ่งการใส่ใยแก้วนั้นเพื่อควบคุมไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่

6.2. การทำปฏิกิริยาเพื่อใช้ในเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การสังเคราะห์แอลกอฮอล์โดยตรงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน เป็นสารตั้งต้น

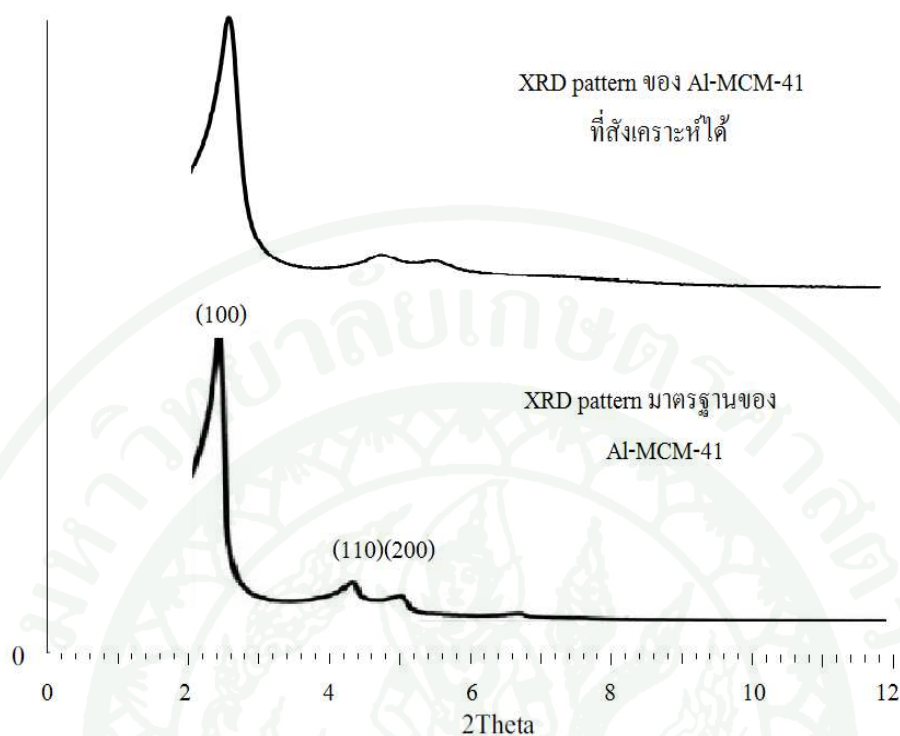
- เริ่มต้นจากการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผ่านก๊าซไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปิดวาล์วหลังท่อปฏิกรณ์
- ปิดวาล์วก่อนถึงท่อปฏิกรณ์เพื่อสร้างความดัน ให้ได้ความดันที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา ด้วย อัตราการ ไหลรวม เท่ากับ 160 มิลลิลิตรต่อนาที ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อ ก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 1:3
- เมื่อได้ความดันที่ต้องการแล้วค่อยๆปล่อยวาล์วหลังท่อปฏิกรณ์ ตรวจสอบอัตราการไหลของก๊าซขาออกด้วย เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟอง ให้ได้อัตราการไหลของก๊าซขาออก เท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับเครื่องควบคุมอัตราการไหลให้ได้ 20 มิลลิลิตรต่อนาที ในอัตรา ส่วนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 1:3
- นำเข็มฉีดยาก๊าซ ดูดขาออกไปวิเคราะห์หาปริมาณของสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา
- หลังจากนั้นปรับอุณหภูมิของเตาให้ได้อุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยาเมื่อ ได้อุณหภูมิที่ต้องการ เก็บตัวอย่างด้วยเข็มฉีดยาก๊าซ ทั้งหมด 2 เข็มทุกๆ 20 นาที จนครบ 3 ชั่วโมง โดยเข็มแรกฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟ ชนิด FID เพื่อตรวจวัดปริมาณของสาร ผลิตภัณฑ์ และอีกเข็มฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์ ก๊าซโครมาโทกราฟ ชนิด TCD เพื่อตรวจวัดปริมาณ สารตั้งต้น

ผลและวิจารณ์

โครงการวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ AI-MCM-41 และ SUZ-4 โดยใช้เทคนิคโซลเจลในการสังเคราะห์รวมถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Cu บนตัวรองรับ AI-MCM-41 และ SUZ-4 ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) และการทดสอบความสามารถในการผลิตแอลกอฮอล์ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน ปัจจัยที่ศึกษา คือ ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ AI-MCM-41 และ SUZ-4 และ สภาพในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิเท่ากับ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดันเท่ากับ 10, 15 และ 20 บาร์ เพื่อหาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาพที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเพิ่มโลหะเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับปฏิกิริยาที่ดีกว่า รวมทั้งหาสภาพที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ปรับปรุงแล้วนั้นด้วย โดยรายละเอียดของผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

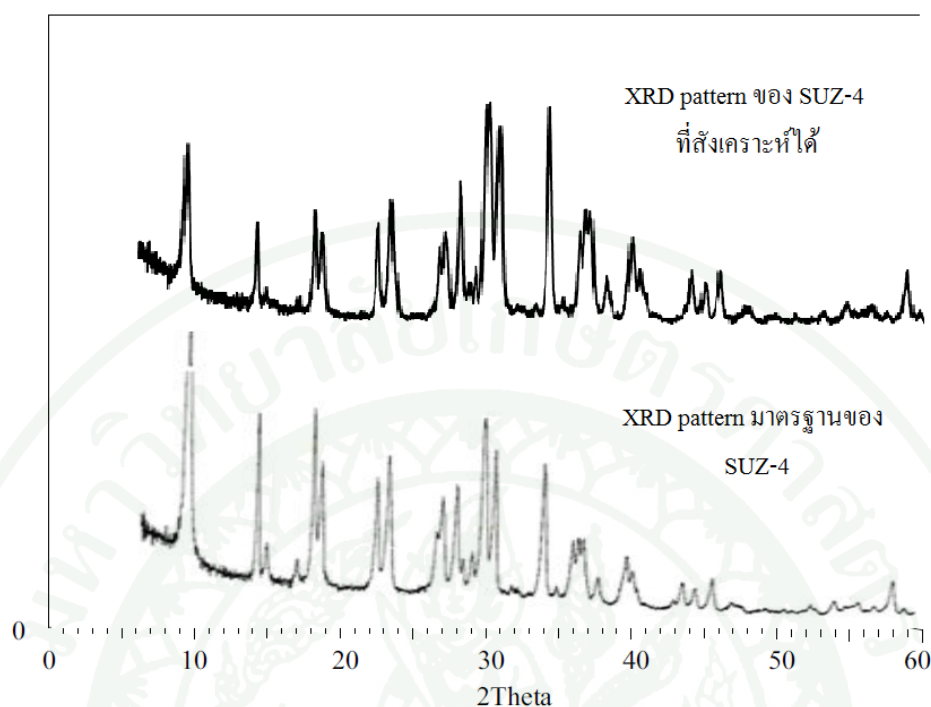
1. ผลการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 และ SUZ-4

จากการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ $\text{SiO}_2:0.2\text{CTAB}:100\text{H}_2\text{O}$ โดยตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 กำหนดให้อัตราส่วนโมลของ Al_2O_3 ต่อ SiO_2 เท่ากับ 0.1 (Chamnankid *et al.*, 2011) ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดสีขาว ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 และเพื่อเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่ได้นั้น เป็นวัสดุมีรูพรุนชนิด MCM-41 จึงส่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธี XRD (X-Ray Diffraction) ได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 11 พร้อมทั้งนำรูปแบบผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐานของ AI-MCM-41 (ภาพผนวกที่ ก1) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นโครงสร้างรูพรุนแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal Structure) ที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ



ภาพที่ 11 XRD pattern ของ Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนระหว่างซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50 มีองค์ประกอบของเจลเป็น $21.2\text{SiO}_2;\text{Al}_2\text{O}_3;7.9\text{KOH};2.6\text{TEAOH};498.6\text{H}_2\text{O}$ ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน และความเร็วในการกวนสารประกอบเจลเท่ากับ 250 รอบต่อนาทีตามงานวิจัยของ จีระวัฒน์ (2550) แล้วพบว่าเกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดสีขาวซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ตามงานวิจัยดังกล่าวและเพื่อเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่ได้ นั้นเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จึงส่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธี XRD (X-Ray Diffraction) ได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 12 หลังจากนั้นนำรูปแบบผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (ภาพผนวกที่ ค2) พบว่าผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์นั้นได้เป็นผลึก SUZ-4 จริง



ภาพที่ 12 XRD pattern ของ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน

2. ผลการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al-MCM-41 และ Cu/SUZ-4 โดยเทคนิคการจุ่มชุบเริ่มจากการทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่สามารถอ้อมตัวพอดิในตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1.00 กรัมเพื่อใช้ในการ กำหนดหาปริมาณของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตที่จะใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้โลหะ คอปเปอร์บนตัวรองรับ ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของคอปเปอร์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และ ขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนแบบ Multipoint BET ได้ผลดังแสดงใน ตารางที่ 4

ตารางที่ 4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Surf. area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore size (Å)
SUZ-4	366 ^a	0.1755 ^b	5.60 ^b
10%Cu/SUZ-4	97 ^a	0.1286 ^b	5.42 ^b
Al-MCM-41 ^c	2124	1.981	24.53
10%Cu/Al-MCM-41 ^c	798	0.7919	24.56

^a t- plot micropore analysis method

^b HK analysis Method

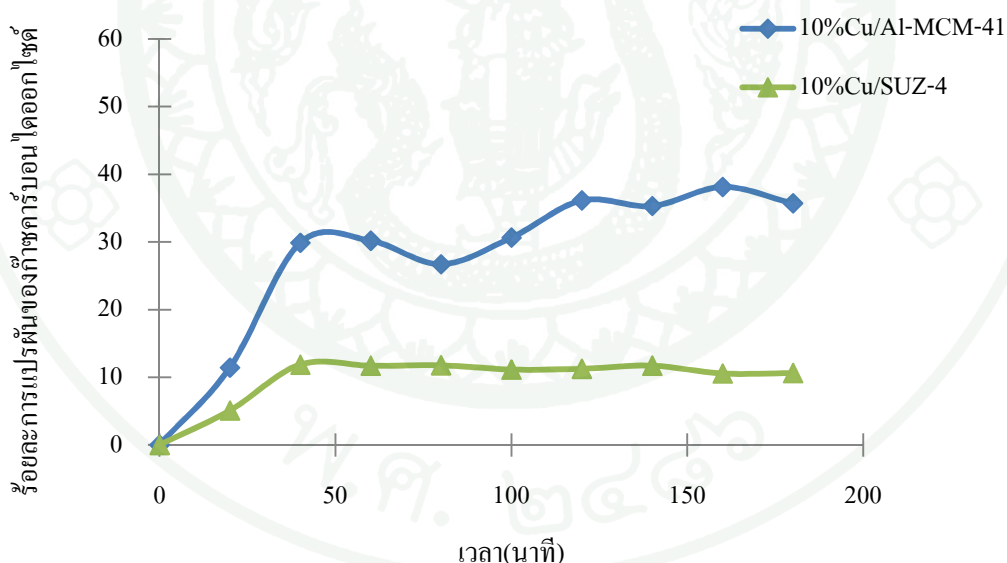
^c BJH analysis Method

จากตารางที่ 4 พบว่าขนาดของพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 มีมากกว่าขนาดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีรูพรุนอยู่คนละชนิดกัน คือ Al-MCM-41 เป็นวัสดุมีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous Materials) และ SUZ-4 เป็นวัสดุมีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous Materials) แล้วเมื่อนำตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามาโหลดโลหะคอปเปอร์ด้วยวิธีการจุ่มชุบ แล้วพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับทั้งสองจะลดลงจากตัวรองรับที่ไม่ได้รับการโหลดโลหะคอปเปอร์ เนื่องจากเมื่อมีการโหลดโลหะคอปเปอร์เข้าไปในโครงสร้างของตัวรองรับ โลหะคอปเปอร์จะเข้าไปปิดรูพรุนในโครงสร้างของตัวรองรับทำให้ปริมาตรรูพรุนลดลง ลดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ แต่ไม่มีผลต่อขนาดรูพรุน

3. ผลการทดสอบการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน

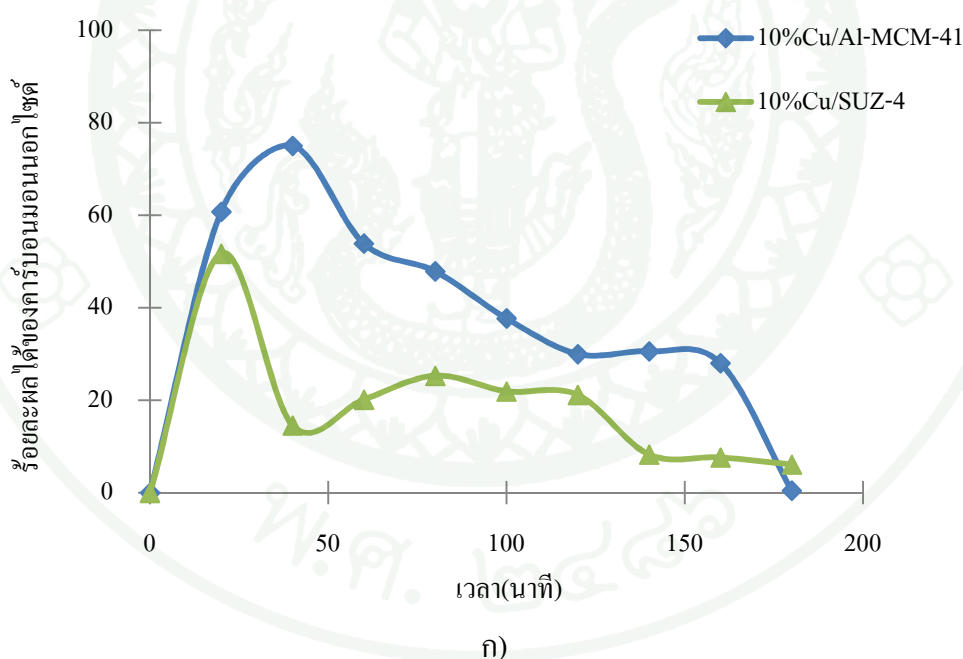
3.1. ผลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/SUZ-4

ผลการทดสอบตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 และ SUZ-4 ที่มีการโหลดโลหะคอปเปอร์ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลต่อการทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซรวม 20 มิลลิลิตรต่อนาที ที่สภาวะทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ตลอดการทดลองโดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ดังแสดงในภาพที่ 13 และ ภาพที่ 14 ตามลำดับ

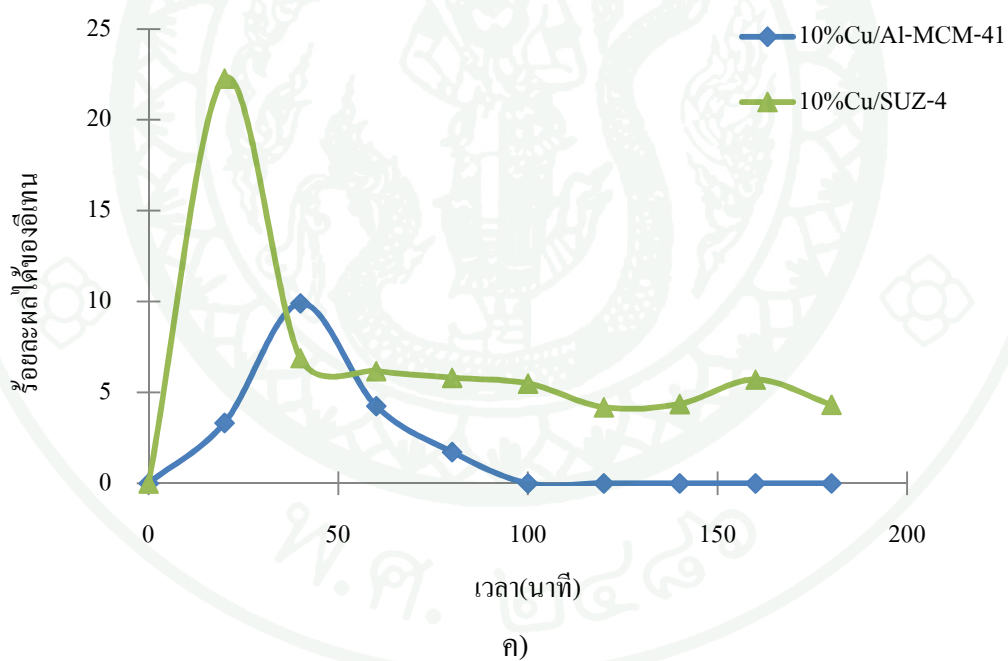
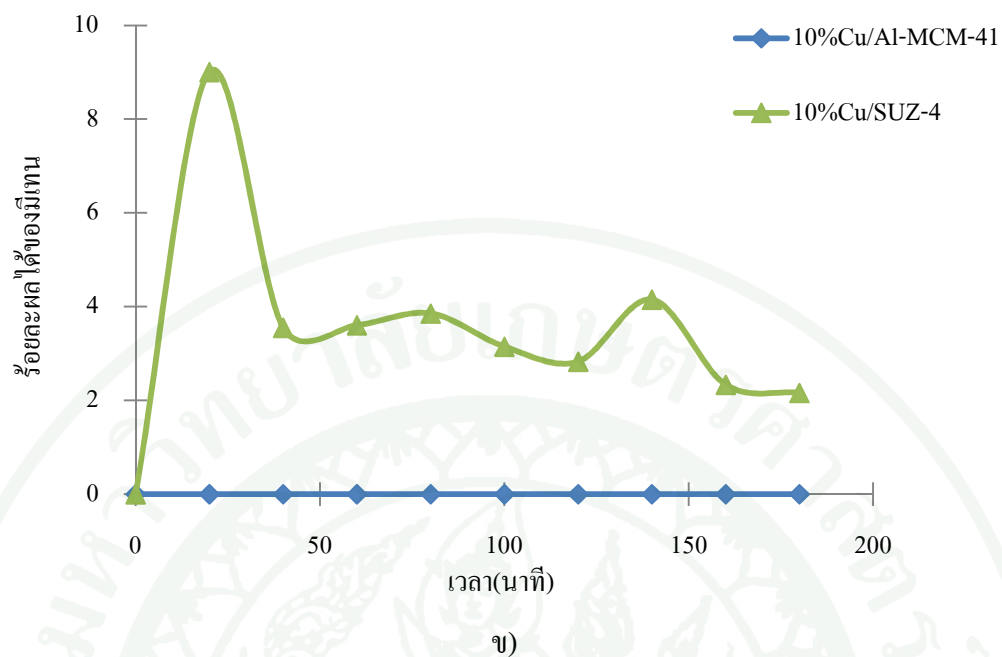


ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์

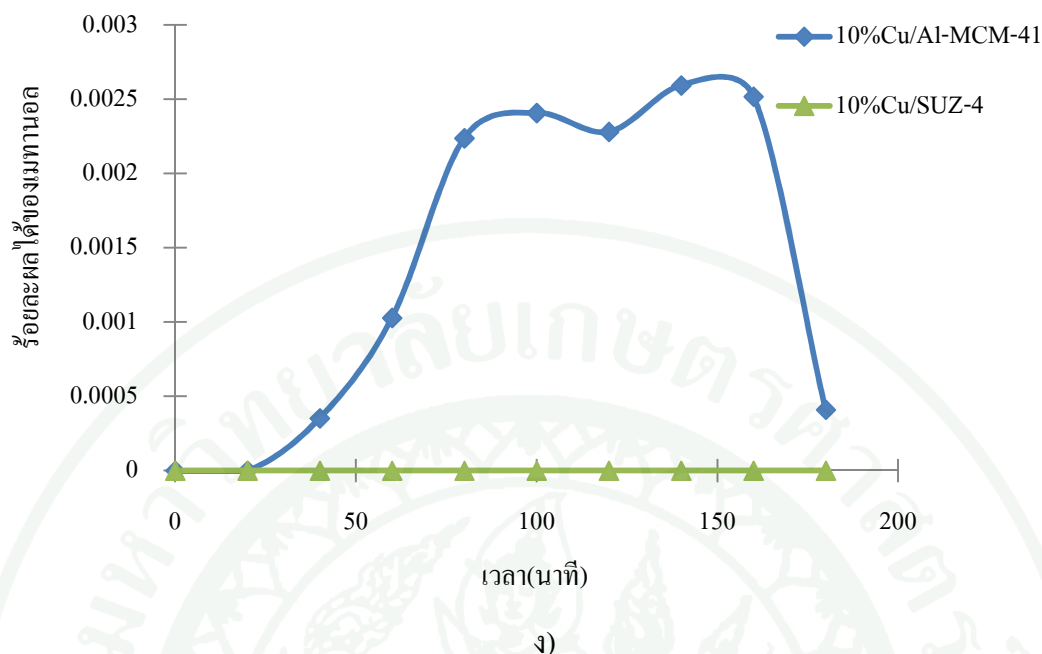
จากภาพที่ 13 แสดงให้เห็นว่าขนาดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ในตารางที่ 4 นั้นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 10%Cu/Al-MCM-41 เป็นวัสดุรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous Material) และสำหรับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 10%Cu/SUZ-4 ซึ่งก็คือว่าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous Material) จากคุณลักษณะดังกล่าวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยน้อยกว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 อยู่มากนั้น ส่งผลต่อความสามารถในการช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสกับของสารตั้งต้นด้วยกันและกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่ไหลเข้าไปช่วยในการที่จะเกิดปฏิกิริยา จึงพบว่า ร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MCM-41 ได้ค่าสูงกว่า ร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ตลอดการทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล



ภาพที่ 14 (ต่อ)



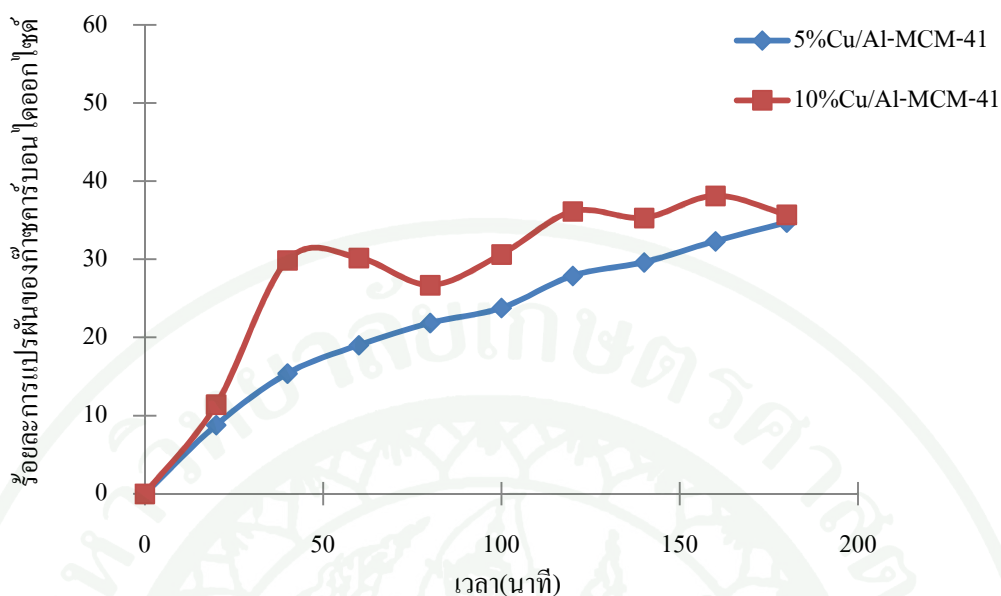
ภาพที่ 14 (ต่อ)

จากภาพที่ 14 พบว่าผลของร้อยละผลได้ของแต่ละผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ดังนี้ จากภาพที่ 14 ก) แสดงร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 จะมีค่าสูงกว่าผลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ตลอดช่วงระยะเวลาการทำปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าในช่วงเวลานาทีที่ 20 มีร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 51% ยังน้อยกว่าของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 ที่มีค่าเท่ากับ 60%, ภาพที่ 14 ข) แสดงร้อยละผลได้ของก๊าซมีเทน จะพบว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 สามารถให้ร้อยละผลได้ของก๊าซมีเทนได้ ในขณะที่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 ไม่เร่งปฏิกิริยาให้ได้ก๊าซมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ความดัน 15 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 14 ค) แสดงร้อยละผลได้ของก๊าซอีเทน โดยตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ให้ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซอีเทนสูงกว่าค่าร้อยละผลได้ของก๊าซอีเทนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 และจากภาพที่ 14 ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอลพบว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al-MCM-41 สามารถช่วยให้เกิดเมทานอล ซึ่งตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ไม่ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล

จากผลดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้ว่า ขนาดโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ กับ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุรูพรุนขนาดใหญ่ หรือในโครงการนี้ใช้ Al-MCM-4 จะสามารถให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า การใช้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น วัสดุรูพรุนขนาดเล็ก หรือ SUZ-4 ในที่นี้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคือคอปเปอร์ ในปริมาณเดียวกัน สถานะการทำปฏิกิริยาเดียวกัน การที่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนที่เล็กเกินไปนั้น อาจจะทำให้เกิดเมทานอล แล้วแต่ไม่สามารถผ่านออกมาได้จึงเกิดการแตกตัวกลับกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า หรืออาจจะเกิดเป็น โด๊กและอุดตันรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Zaman *et al.*, 2009)

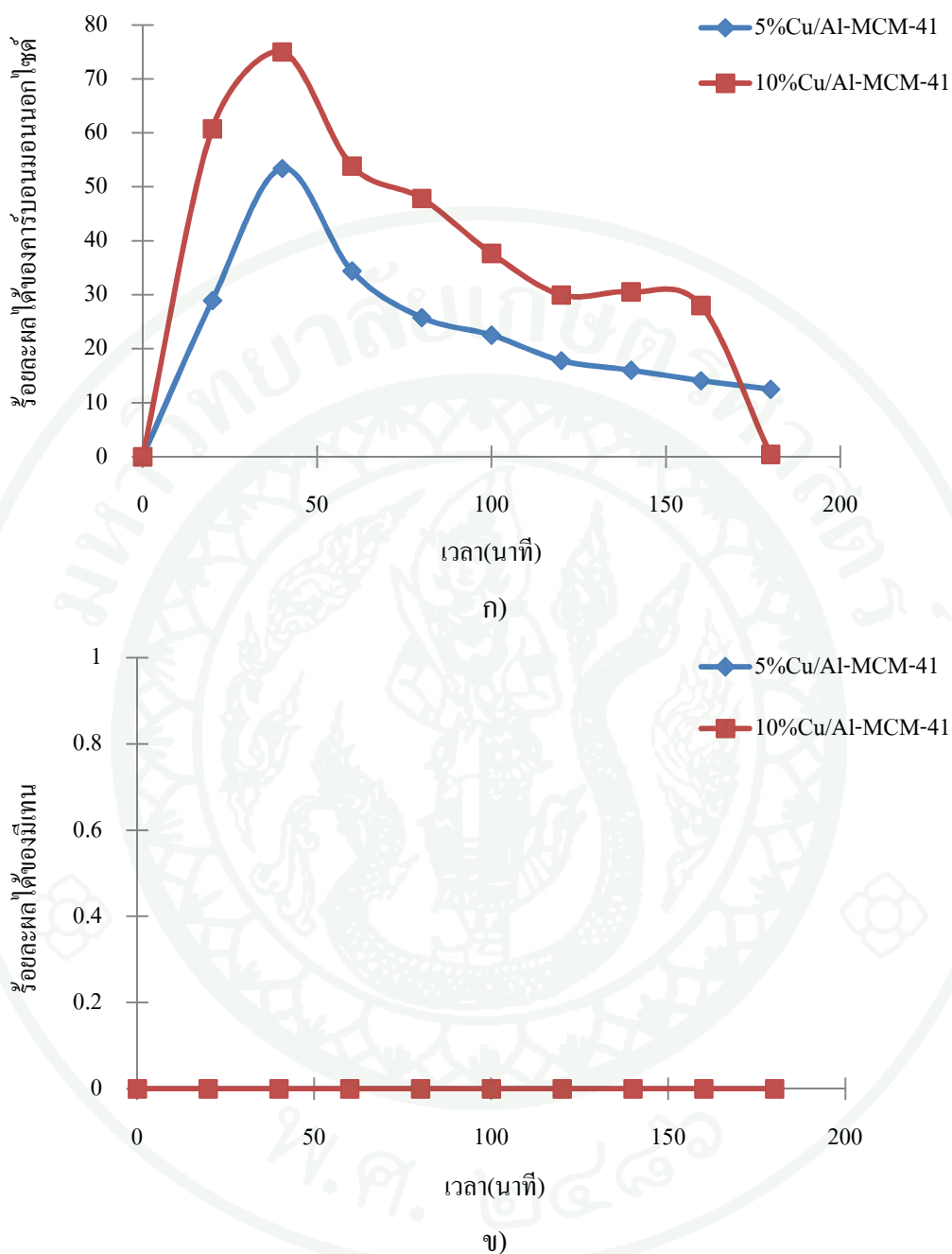
3.2. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการโหลดโลหะคอปเปอร์ที่ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีผลต่อการทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ใช้เพื่อเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซรวม 20 มิลลิลิตรต่อนาที ที่สถานะทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ตลอดจนการทดลองโดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ดังแสดงในภาพที่ 15 และ ภาพที่ 16 ตามลำดับ

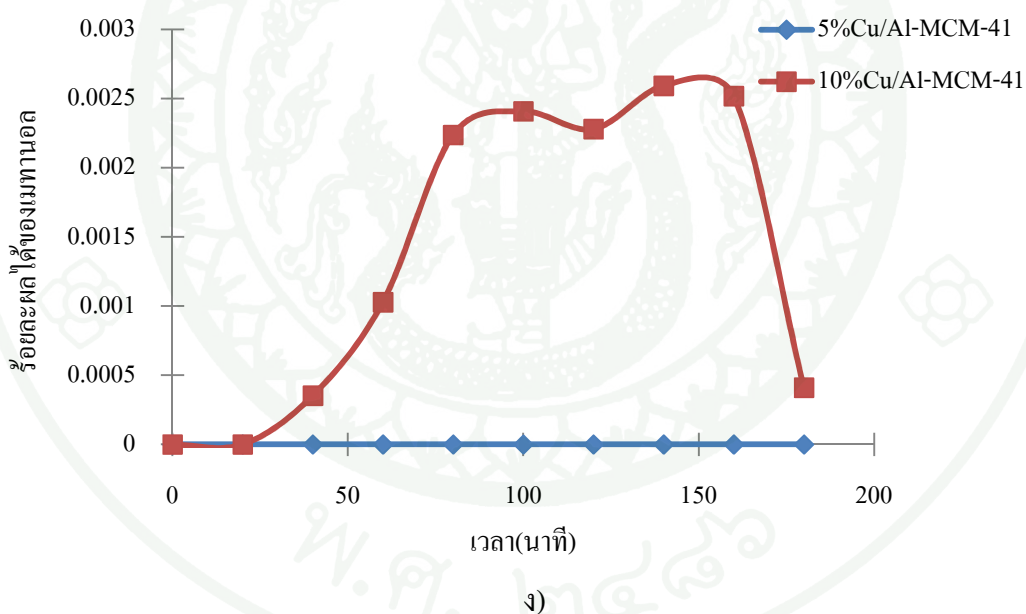
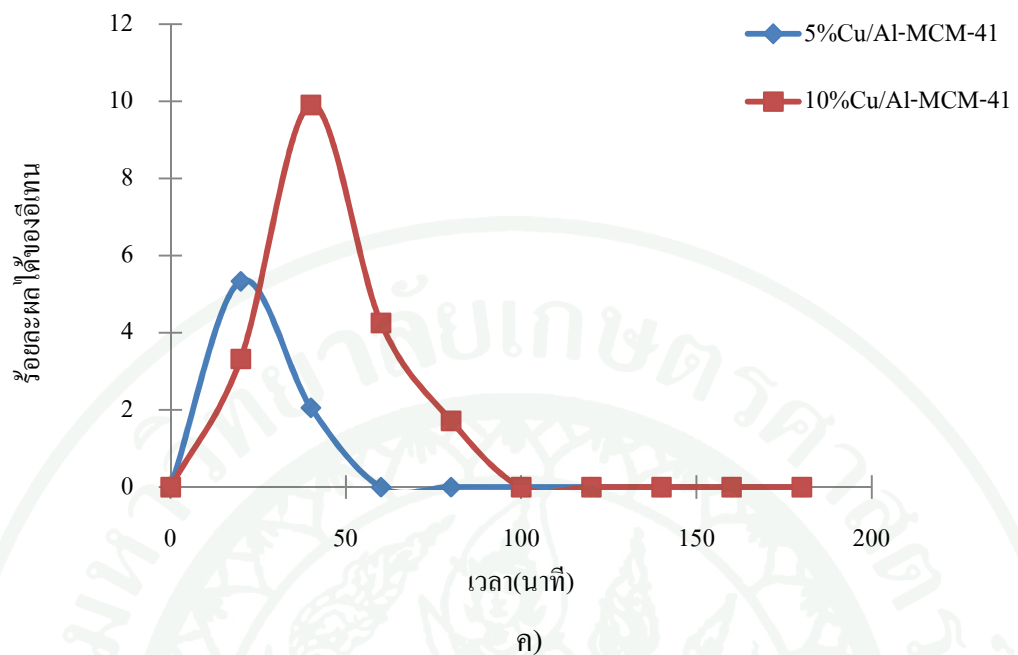


ภาพที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์

จากภาพที่ 15 พบว่าตลอดช่วงเวลาของการทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนที่ความดัน 15 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ทั้ง 2 ปริมาณ คือ 5% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/Al-MCM-41 ผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันสูงกว่าการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 ดังนั้นปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจึงส่งต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยา ให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันแล้วเป็นสารผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 16 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 และ 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล



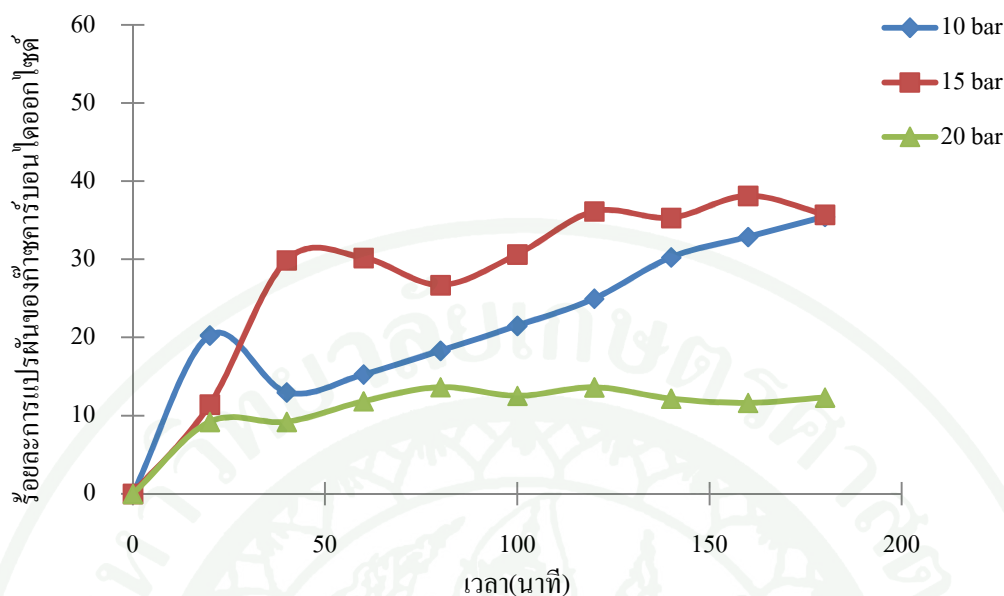
ภาพที่ 16 (ต่อ)

จากภาพที่ 16 พบว่าร้อยละผลได้ของทุกผลิตภัณฑ์ที่ได้ตรวจวัดนั้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะคอปเปอร์สูงกว่า คือที่ 10%Cu/Al-MCM-41 จะเร่งปฏิกิริยาให้ได้ผลผลิตที่มากกว่าและหลากหลายกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะคอปเปอร์น้อยกว่าอย่าง 5%

Cu/Al-MCM-41 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 จะได้ผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยานี้คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ อีเทน และเมทานอล ในขณะที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 จะได้ผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยา คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ และอีเทน ซึ่งทุกผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกันที่ได้จากทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ค่าร้อยละผลได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 จะสูงกว่าค่าร้อยละผลได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41 แล้วตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ได้เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ได้อีกด้วย ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ เป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต่างออกไป ในกรณีที่สภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกัน

3.3. ผลของความดันในการทำปฏิกิริยา

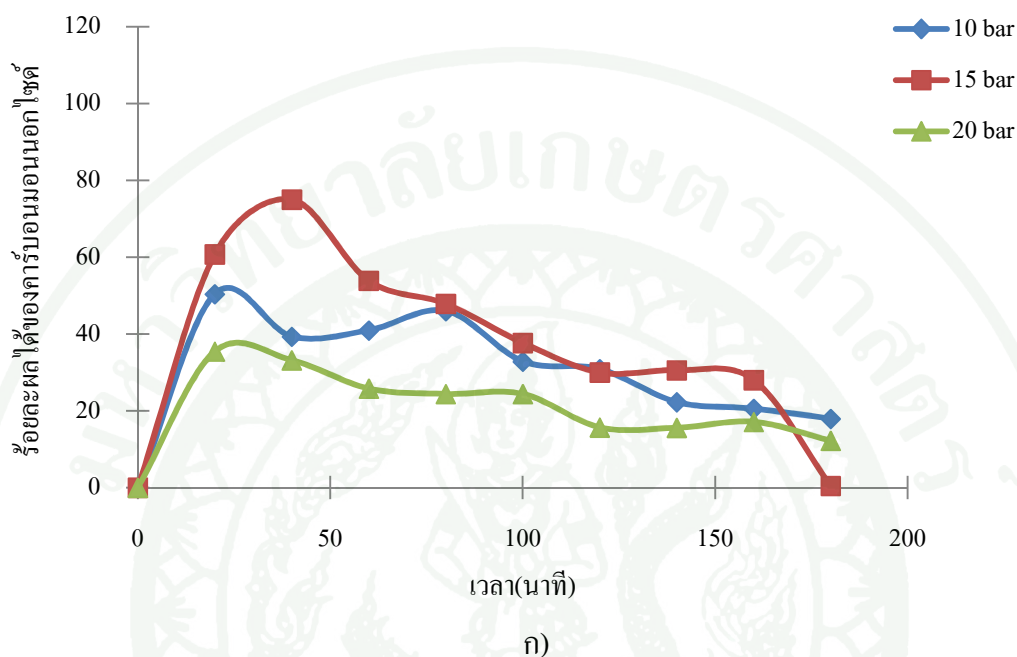
ผลของความดันในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 จากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซผสม 20 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมีสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิมีค่าเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10, 15 และ 20 บาร์ ตลอดจนการทดลองโดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละของผลของสารผลิตภัณฑ์ได้ในเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10, 15 และ 20 บาร์ ดังแสดงในภาพที่ 17 และ ภาพที่ 18 ตามลำดับ



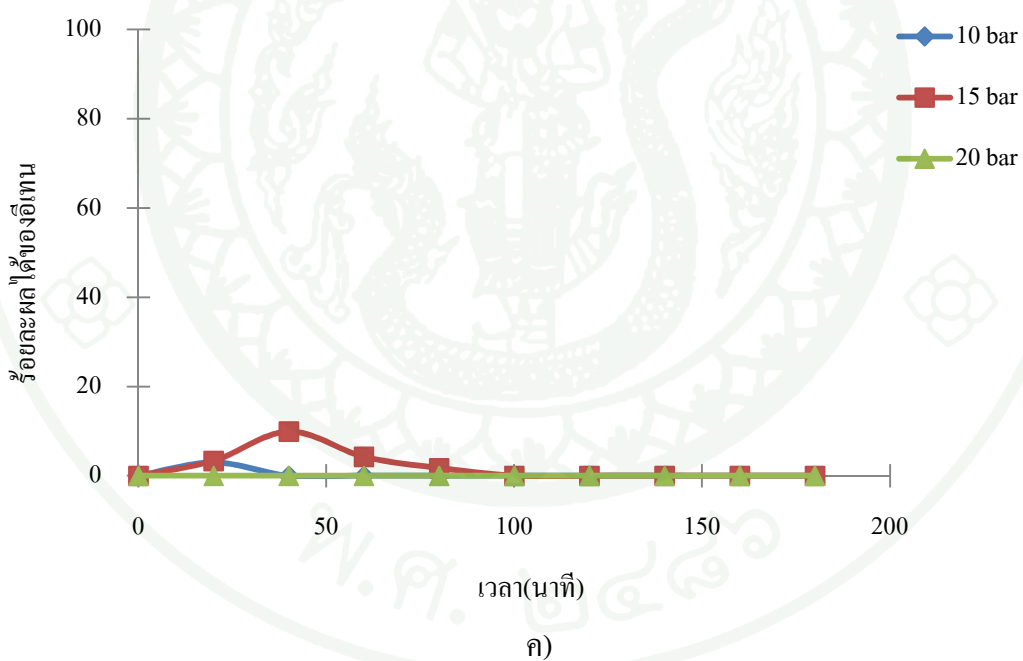
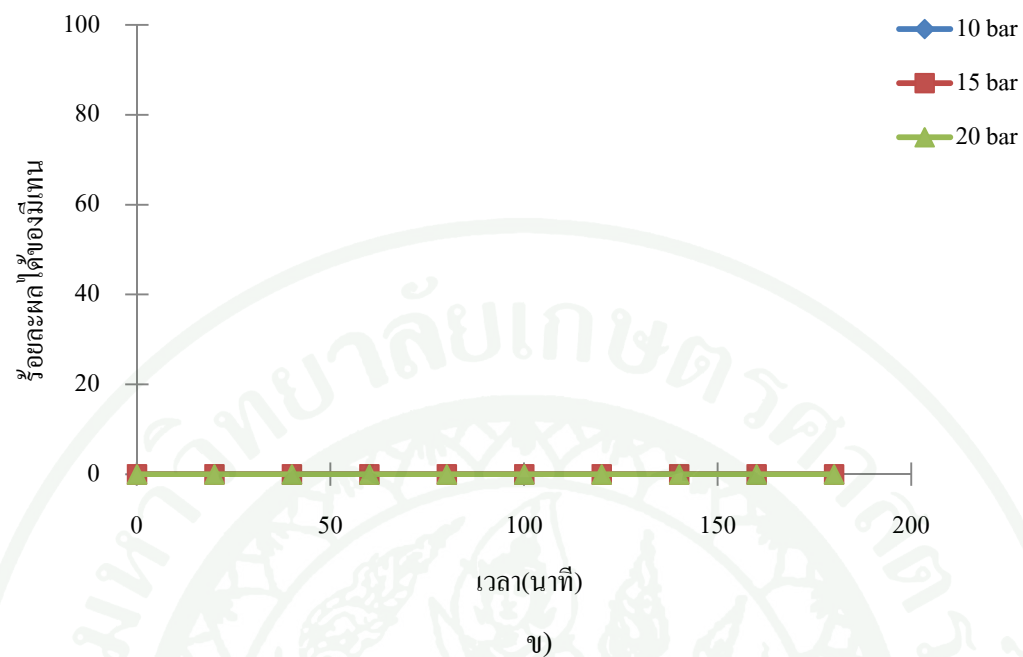
ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10, 15 และ 20 บาร์

จากภาพที่ 17 พบว่าที่ความดันต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 และมีอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นั้น มีค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไม่เท่ากันโดย ร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มจากมากที่สุดไปน้อยสุดของสถานะความดันต่างกันดังนี้ ค่าสูงสุดอยู่ที่ความดันเท่ากับ 15 บาร์ น้อยลงมาที่ความดัน 10 บาร์ แล้วความดันที่ให้ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำสุดอยู่ที่ความดัน 20 บาร์ ซึ่งตามปกติแล้วการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาที่จะเกิดได้ดี หากอยู่ในสถานะที่ความดันสูง ยิ่งความดันยิ่งสูงเท่าไร สารตั้งต้นก็สามารถแปรผันไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ดีเท่านั้น แต่เนื่องจากในกรณีนี้ ที่ความดันในการทำปฏิกิริยา 20 บาร์กลับให้ค่าร้อยละการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำกว่า 10 บาร์ หรือต่ำที่สุด น่าจะเกิดจากอุปสรรคในการทดลองไม่สามารถปรับความดันให้ค่อยๆ เข้าสู่ระบบได้ทำให้เกิดการดันอย่างรวดเร็วจนเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในระบบถูกอัดมากเกินไปเกินกว่าที่ต้องการในขณะบรรจุ ดังนั้นพื้นที่ผิว และ ความสามารถในการ

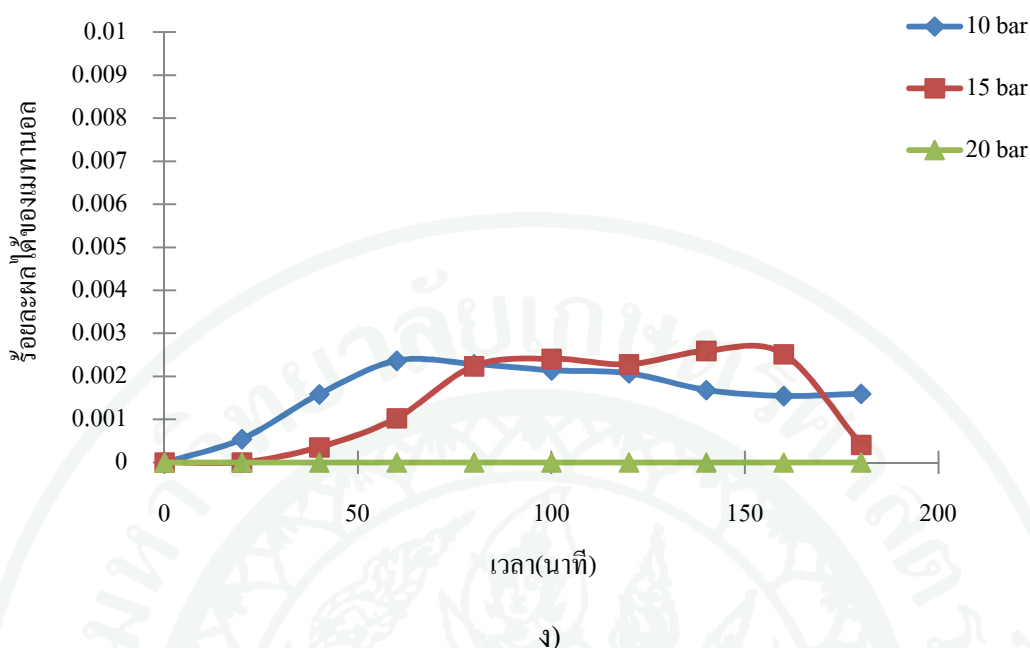
ผ่านของก๊าซสารตั้งต้นน้อยลง ร่วมถึงการสัมผัสกันระหว่างสารตั้งต้นเองและกับตัวเร่งปฏิกิริยา จึงน้อย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงไม่ได้รับการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10, 15 และ 20 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล



ภาพที่ 18 (ต่อ)



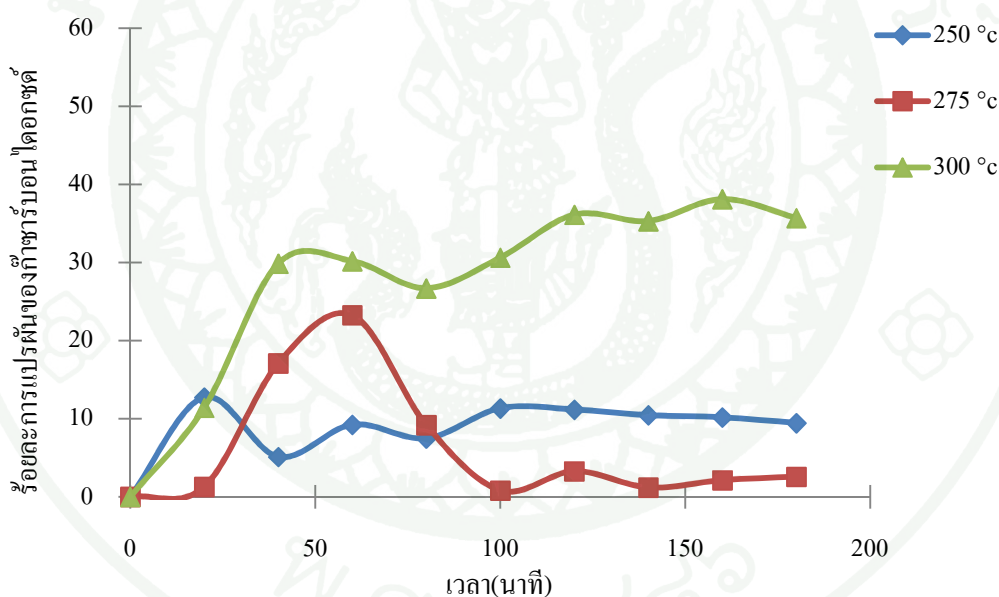
ภาพที่ 18 (ต่อ)

จากภาพที่ 18 จะสังเกตเห็นได้ว่า ที่ความดันในการทำปฏิกิริยา 20 บาร์ นั้นให้ร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด แล้วไม่สามารถเกิดสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ ทำให้เป็นเหตุผลสนับสนุน ความสามารถในการทำงานของอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมความดันให้ค่อยๆเข้าสู่ระบบได้ เป็นเหตุผลทำให้การทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นโดยไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกอัดแน่นจากความดันขณะปล่อยเข้าสู่ระบบ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เกิดขึ้นได้เพียงการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆเพียงแค่อาศัยอุณหภูมิเท่านั้น

ดังนั้นที่ความดันในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ 15 บาร์ ซึ่งเป็นความดันสูงสุดที่สามารถควบคุมได้ เพื่อให้สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากัน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วได้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

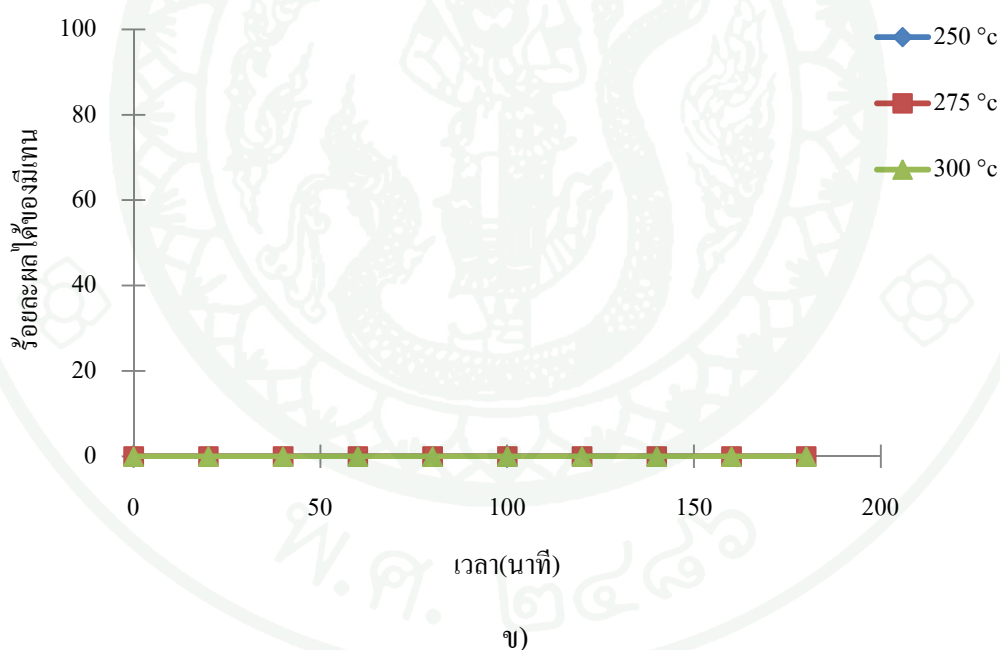
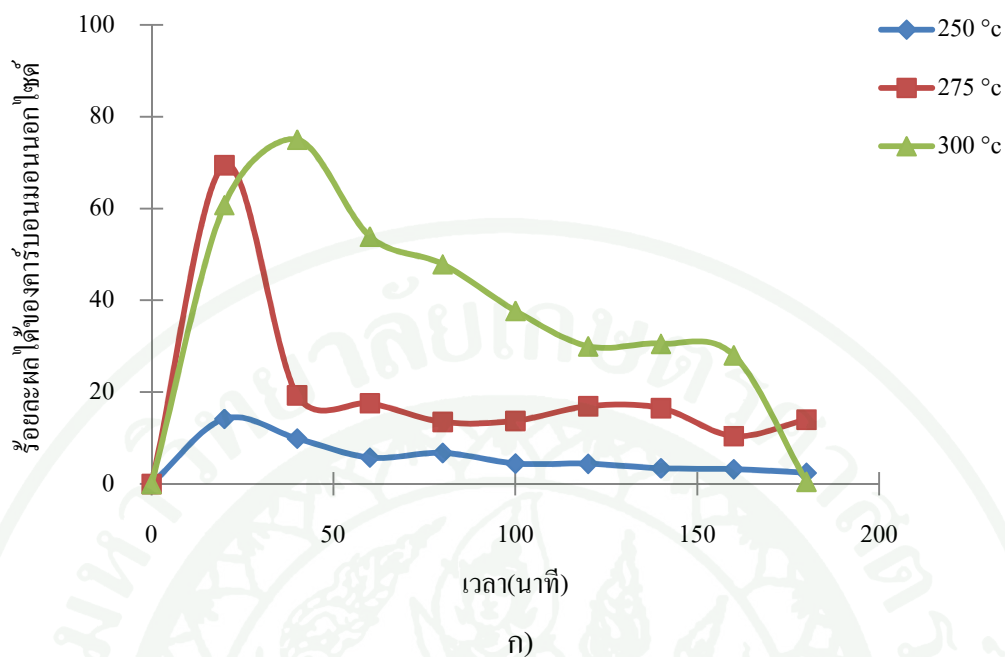
3.4. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ในการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ด้วยอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซผสม 20 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมีสถานะในการทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิมีค่าเท่ากับ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ตลอดจนการทดลอง โดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ ในเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ดังแสดงในภาพที่ 19 และ ภาพที่ 20 ตามลำดับ

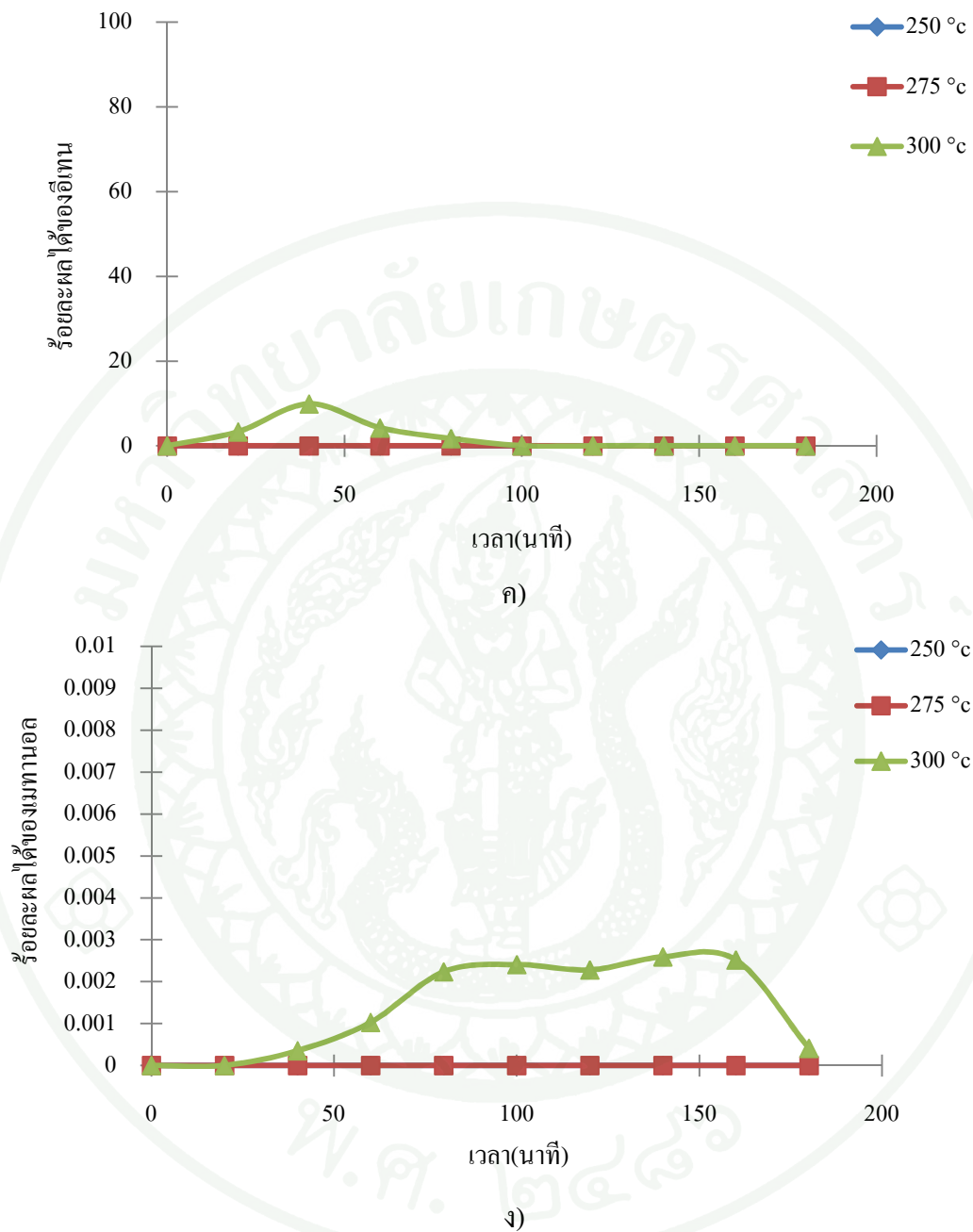


ภาพที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์

จากภาพที่ 19 พบว่าร้อยละแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่คำนวณได้ใน ช่วงเวลาต่างๆของในแต่ละอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซ ไฮโดรเจน ที่ความดันเท่ากับ 15 บาร์ ให้แนวโน้มเส้นกราฟของร้อยละการแปลงผันของก๊าซ คาร์บอน-ไดออกไซด์ในแต่ละอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน โดยค่าร้อยละการแปลงผัน ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุดอยู่ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ต่อมาด้วยที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส จนถึงสูงสุดของการทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาที่ เกิดระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยา ได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่ถ้าหากอุณหภูมิต่ำเกินไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิก็น่าจะต่ำ ด้วย จากงานวิจัย Xiaoding (1987) ได้บอกไว้ว่าที่อุณหภูมิและความดันสูงจะทำให้ปฏิกิริยาการ สังเคราะห์ เมทานอลที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการแปลงผันสูง แต่ให้ค่า การเลือกเกิดสาร ผลิตภัณฑ์ต่ำ แต่อุณหภูมิที่สูงดังกล่าวจะไม่เกินที่ 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากจะทำให้ ตัวเร่ง ปฏิกิริยาโลหะ Cu เกิดการ Sintering ดังนั้นอุณหภูมิที่ดีที่สุดที่พบ คือ อุณหภูมิ เท่ากับ 300 องศา เซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส กลับให้ร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนได- ออกไซด์สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องแทนที่จะตกลงเมื่อมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสันนิฐานว่า อาจจะเป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์ โดยปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นโดยไม่อาศัยตัวเร่ง ปฏิกิริยา อาศัยเพียงแต่อุณหภูมิและความดันเท่านั้น



ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้สารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล



ภาพที่ 20 (ต่อ)

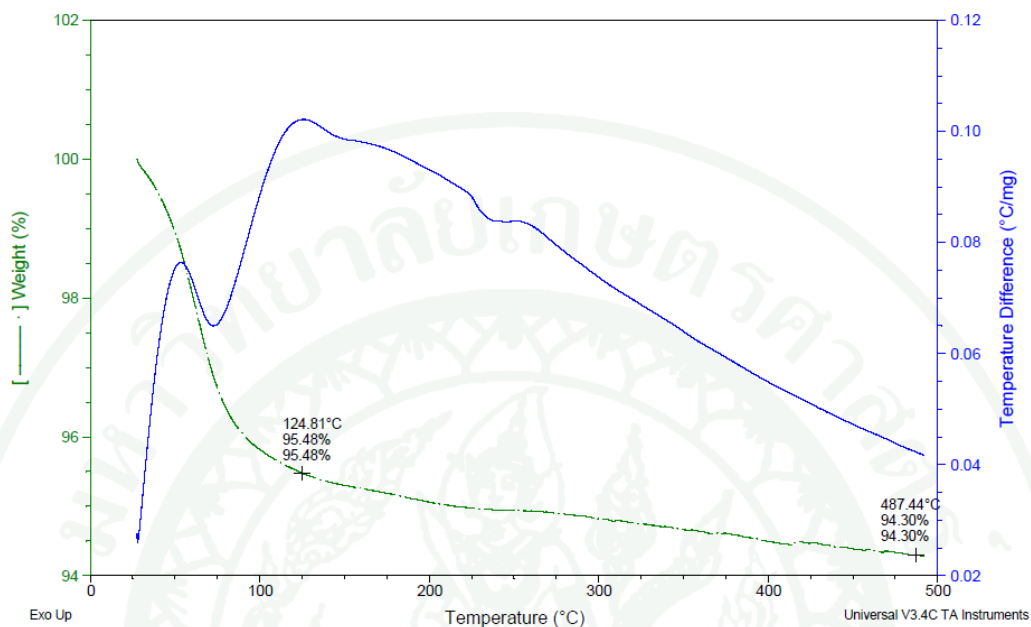
จากภาพที่ 20 พบว่าที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาไม่เท่ากันทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต่างกันออกไป โดยจะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาว่าเป็นปฏิกิริยาชนิดใด เป็นปฏิกิริยาดูดหรือคายความร้อน โดยทั่วไปแล้วการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดเป็นปฏิกิริยา Reverse water-gas shift เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนแล้วได้เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้น ในขณะที่ปฏิกิริยาการผลิตเมทานอลเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน สังเกตจากภาพที่ 20 ก) ร้อยละผลที่ได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเกิดขึ้นในทุกอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ให้ร้อยละการผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสให้ค่าไม่คงที่แน่นอน และที่อุณหภูมิ 250 เป็นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดซึ่งน่าจะเหมาะสมต่อปฏิกิริยาคายความร้อน แต่ก็ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ต้องใช้เวลานานกว่าจะเกิดปฏิกิริยา หากดูจากภาพที่ 20 ข) ซึ่งแสดงร้อยละผลได้ของก๊าซมีเทน จะไม่พบเลยที่อุณหภูมิใดทำให้ได้ผลผลิตนี้ และภาพที่ 20 ค) แสดงร้อยละผลได้ของอีเทนซึ่งที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละผลได้ของอีเทน มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ ในขณะที่ร้อยละผลได้ของเมทานอลซึ่งแสดงในภาพที่ 20 ง) จะเกิดได้ในอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส

สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะพบว่าเกิดขึ้นในช่วงเวลา 60 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยาเท่านั้น ในขณะที่จากภาพที่ 19 ร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นเรื่อยๆ แม้ว่าจะผ่านไปนาน แสดงว่ามีการเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์อื่นที่ตรวจไม่พบในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC) โดยสารผลิตภัณฑ์อื่นที่ได้สามารถเกิดได้เพียงอาศัยอุณหภูมิ เพราะการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเวลาผ่านไป 60 นาที ซึ่งคาดว่าเกิดการสะสมของโค้ก จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยาที่นาที่ที่ 60 และ 180 ไปวัดปริมาณการสะสมของโค้กด้วยเครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยใช้ อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ ด้วยอัตราการไหล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที แสดงภาพปริมาณการสะสมของโค้กนาที่ที่ 60 ของการทำปฏิกิริยา และ ปริมาณการสะสมของโค้กนาที่ที่ 180 ของการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 21 และ 22 ลำดับ

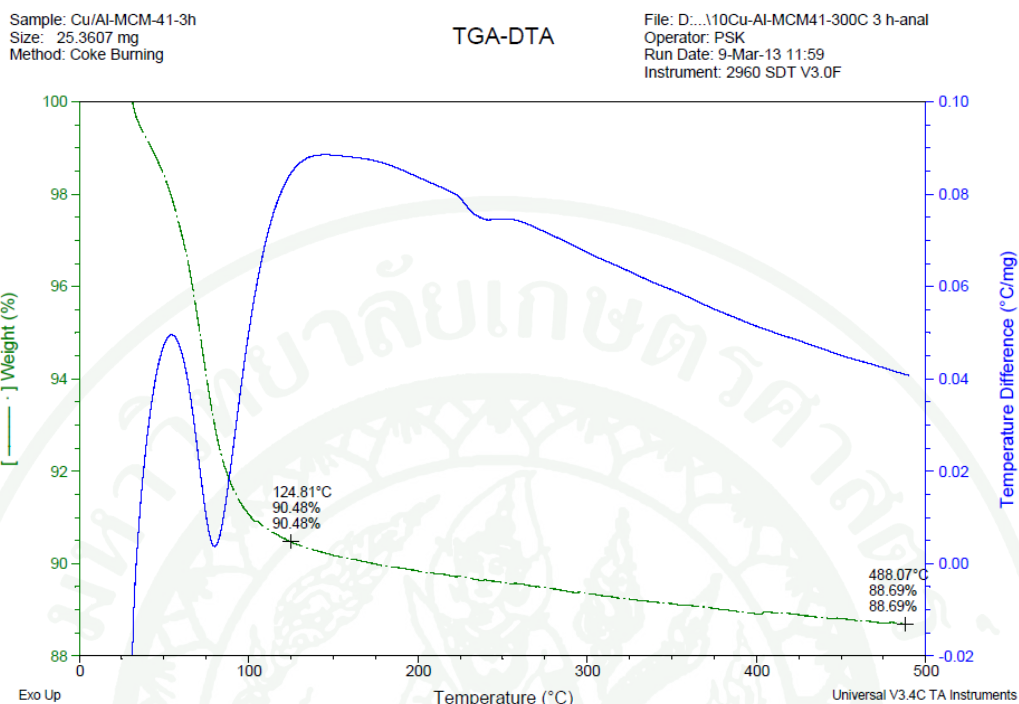
Sample: Cu /Al-MCM-41-1h
 Size: 22.8820 mg
 Method: Coke Burning

TGA-DTA

File: D:\...10Cu-Al-MCM41-300C 1 h-anal
 Operator: PSK
 Run Date: 9-Mar-13 10:08
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



ภาพที่ 21 ปริมาณการสะสมของโค้กนาที่ที่ 60 ของการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ จากเครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis (TGA)

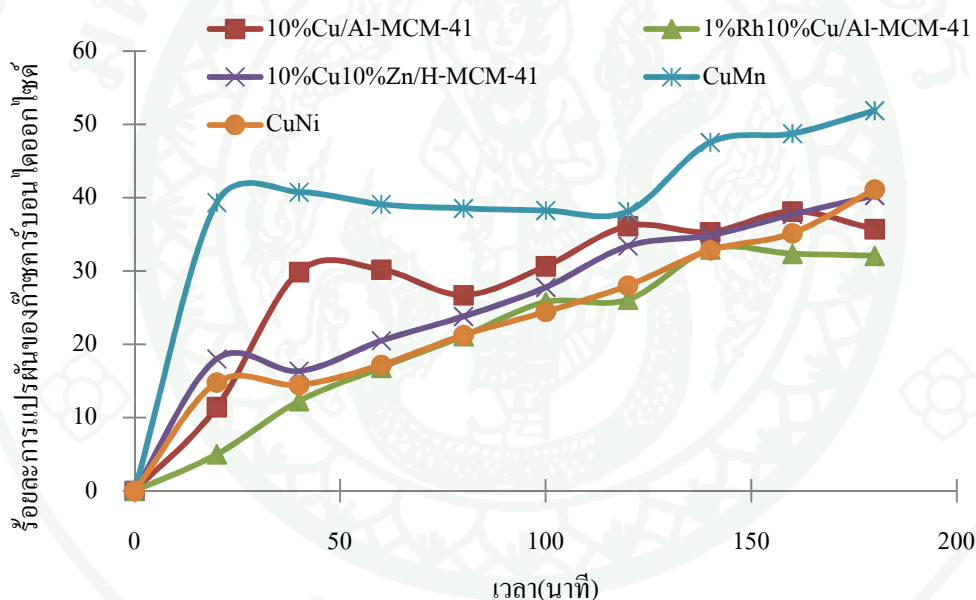


ภาพที่ 22 แสดงปริมาณการสะสมของโค้กนาที่ที่ 180 ของการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ จากเครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis (TGA)

จากภาพที่ 21 และ 22 แสดงการวิเคราะห์ปริมาณน้ำหนักที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ จากเครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis (TGA) ที่นาที่ที่ 60 และ 180 พบว่ามีปริมาณสะสมของโค้กเมื่อทำปฏิกิริยาไปแล้ว 60 นาที ประมาณ ร้อยละ 1.18 ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา และ มีปริมาณสะสมของโค้กเมื่อทำปฏิกิริยาไปแล้ว 180 นาที ประมาณ ร้อยละ 1.79 ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา เมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที การสะสมของโค้กเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในภาพที่ 19 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่มีค่าสูงขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเนื่องจากการสะสมของโค้ก

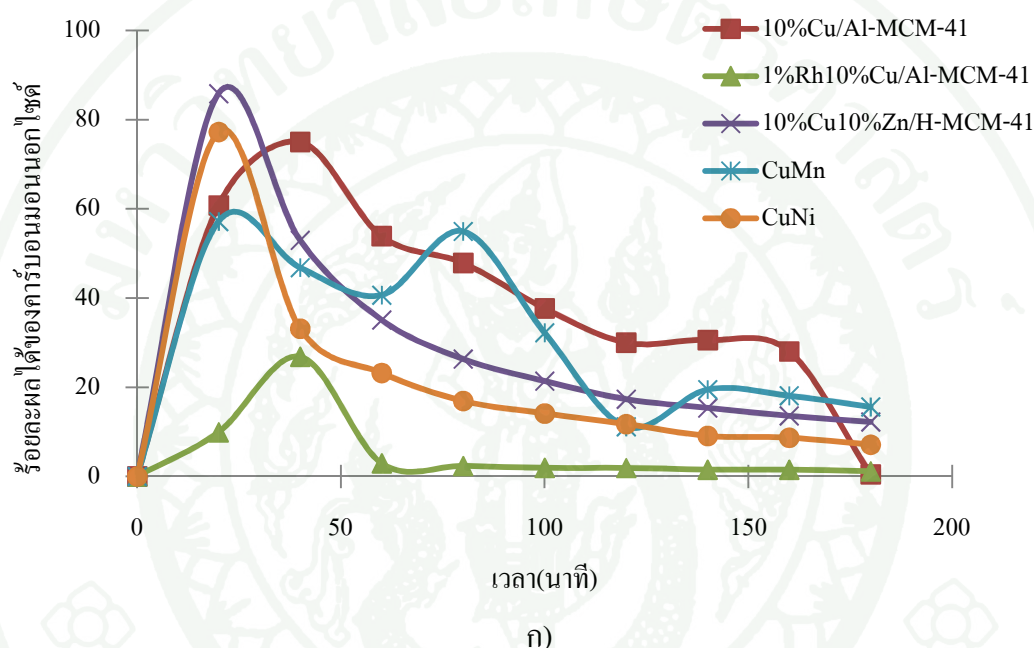
3.5. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ที่โหลดเพิ่มเข้าไปบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา จนได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้เพื่อเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอน-ไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซรวม 20 มิลลิลิตร ต่อนาที ที่สภาวะทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ตลอดจนการทดลองโดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ดังแสดงในภาพที่ 23 และ ภาพที่ 24 ตามลำดับ

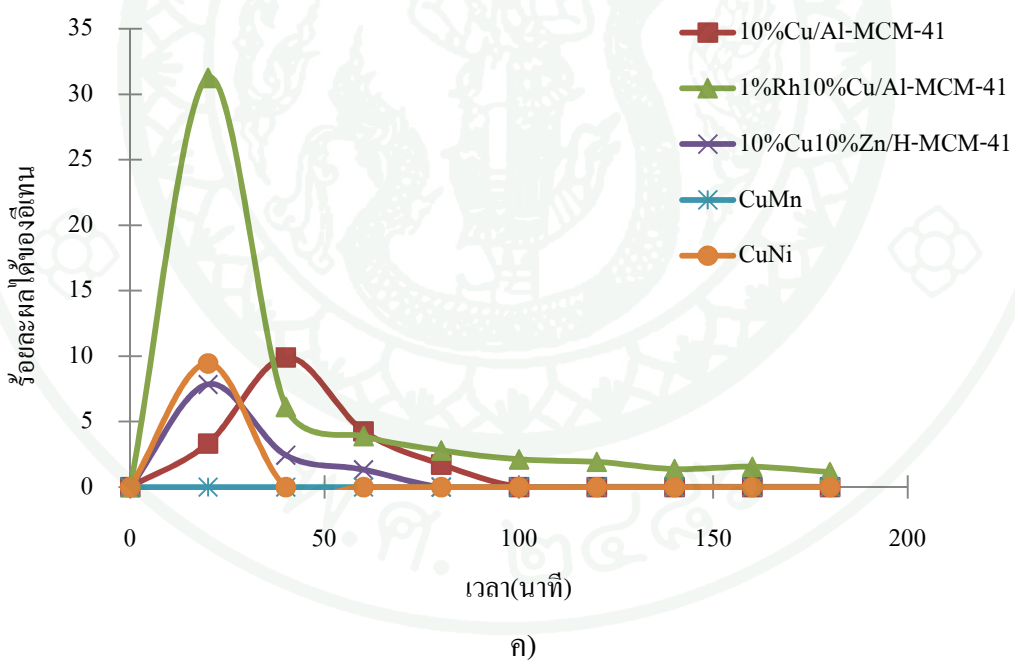
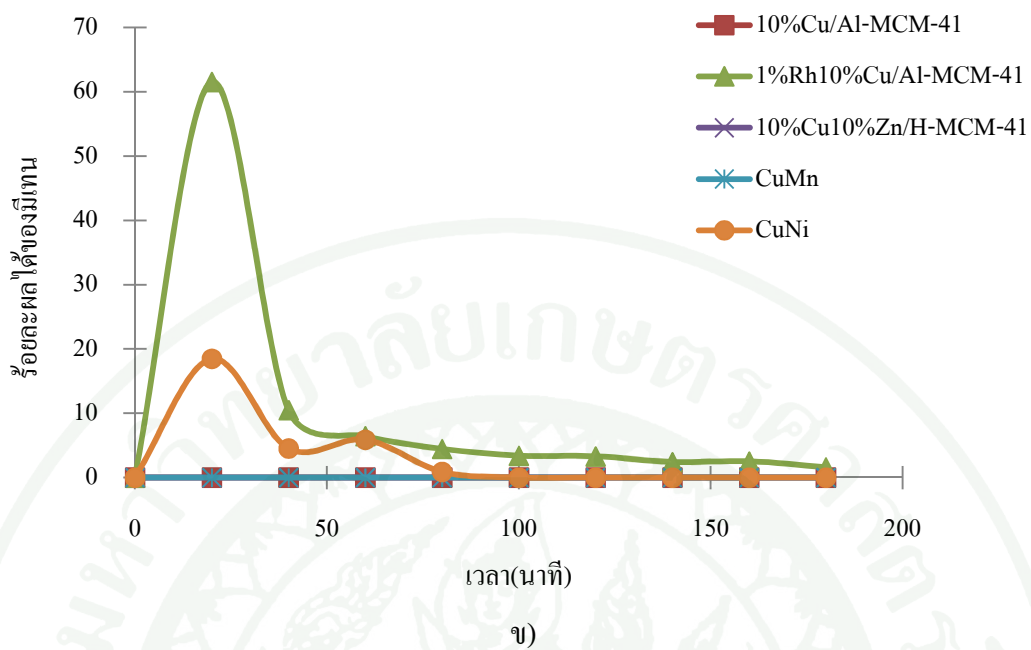


ภาพที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์

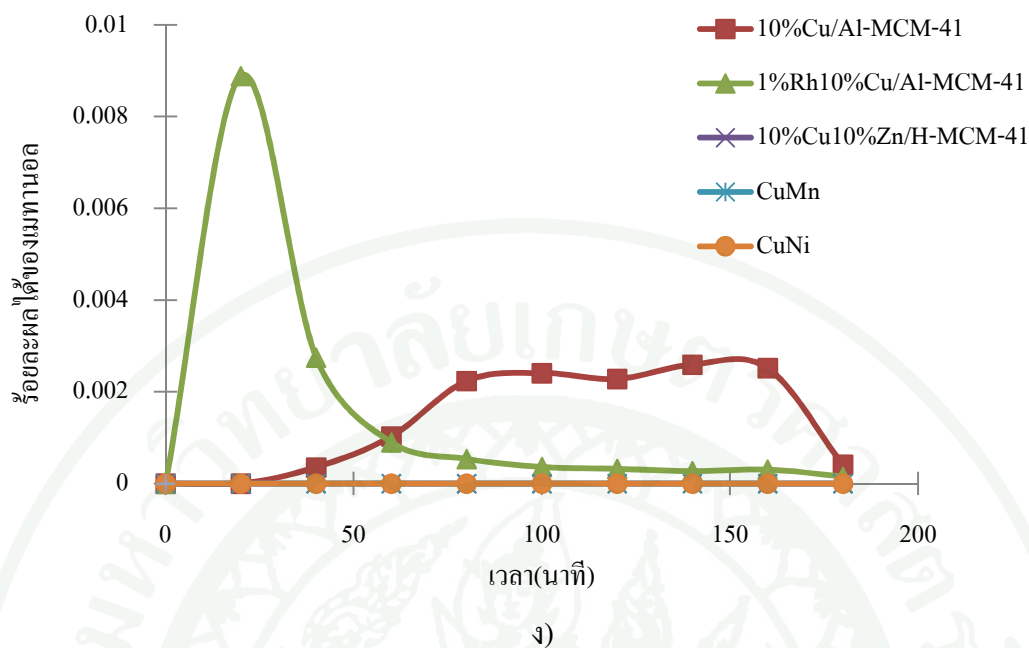
จากภาพที่ 23 พบว่าความสามารถทำปฏิกิริยาให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่าง ๆ นั้นใกล้เคียงกัน โดยเรียงค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ CuMn, 10%Cu/Al-MCM-41, 10%Cu10%Zn/H-MCM-41, CuNi และ 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 ดังนั้นจึงต้องอาศัยค่าร้อยละผลที่ได้ของผลิตภัณฑ์มาช่วยในการพิจารณา



ภาพที่ 24 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล



ภาพที่ 24 (ต่อ)



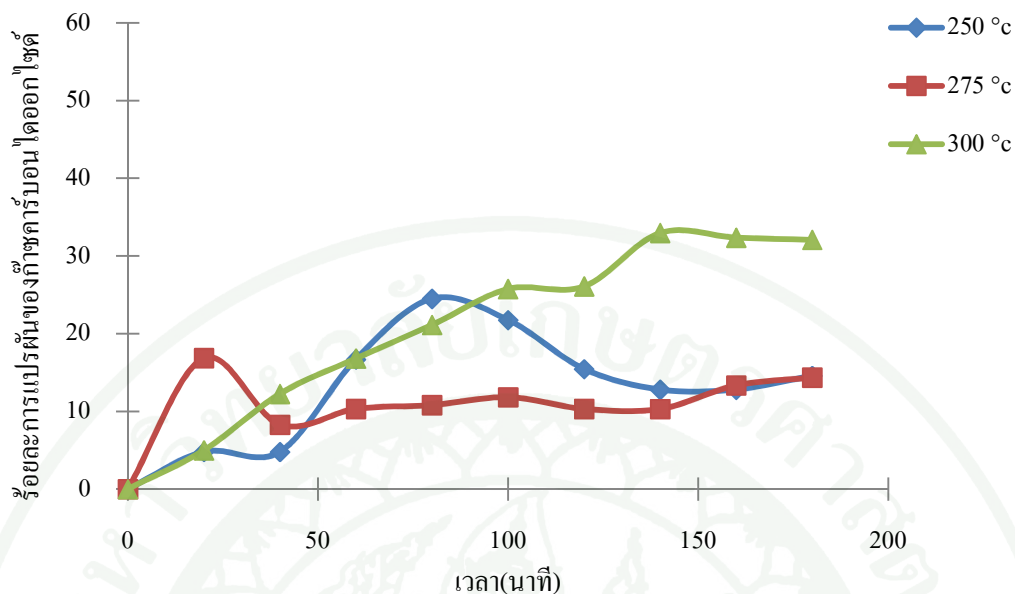
ภาพที่ 24 (ต่อ)

จากภาพที่ 24 จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแต่ละคู่ให้สารผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันออกไป ภาพที่ 24 ก) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอื่นๆ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al-MCM-41 ให้ผลผลิตเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด ซึ่งอาจจะเกี่ยวข้องที่ว่า ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอื่นๆมาช่วยให้ปฏิกิริยาเปลี่ยนจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารผลิตภัณฑ์อื่นๆต่อไปเหมือนอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานเป็นคู่โลหะ ดังนั้นหากสนใจผลผลิตอื่นๆ โดยสังเกตจากภาพที่ 24 ข) พบว่าร้อยละผลได้ของก๊าซมีเทน จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 ได้ค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอื่นๆอย่างเห็นได้ชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดนี้ยังสามารถให้ผลิตภัณฑ์อื่นอีก ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอื่นๆอีกเช่นกัน ทั้งร้อยละผลได้ของก๊าซมีเทนและร้อยละผลได้ของเมทานอล จากทั้งภาพที่ 24 ค) และ 24 ง) และเมื่อสังเกตที่ภาพที่ 24 ง) จะพบว่าค่าร้อยละผลได้ของเมทานอลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 สูงกว่าร้อยละผลได้ของเมทานอลที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41

ดังนั้นเราจึงทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 เพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะดังกล่าว โดยจะเปลี่ยนแปลงเฉพาะค่าอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาเท่านั้น เนื่องจากความดันของปฏิกิริยานี้ยิ่งมากจะทำให้เกิดการแปรผันมาก แต่มีความขัดข้องทางอุปกรณ์ จึงเลือกสถานะความดันที่ 15 บาร์

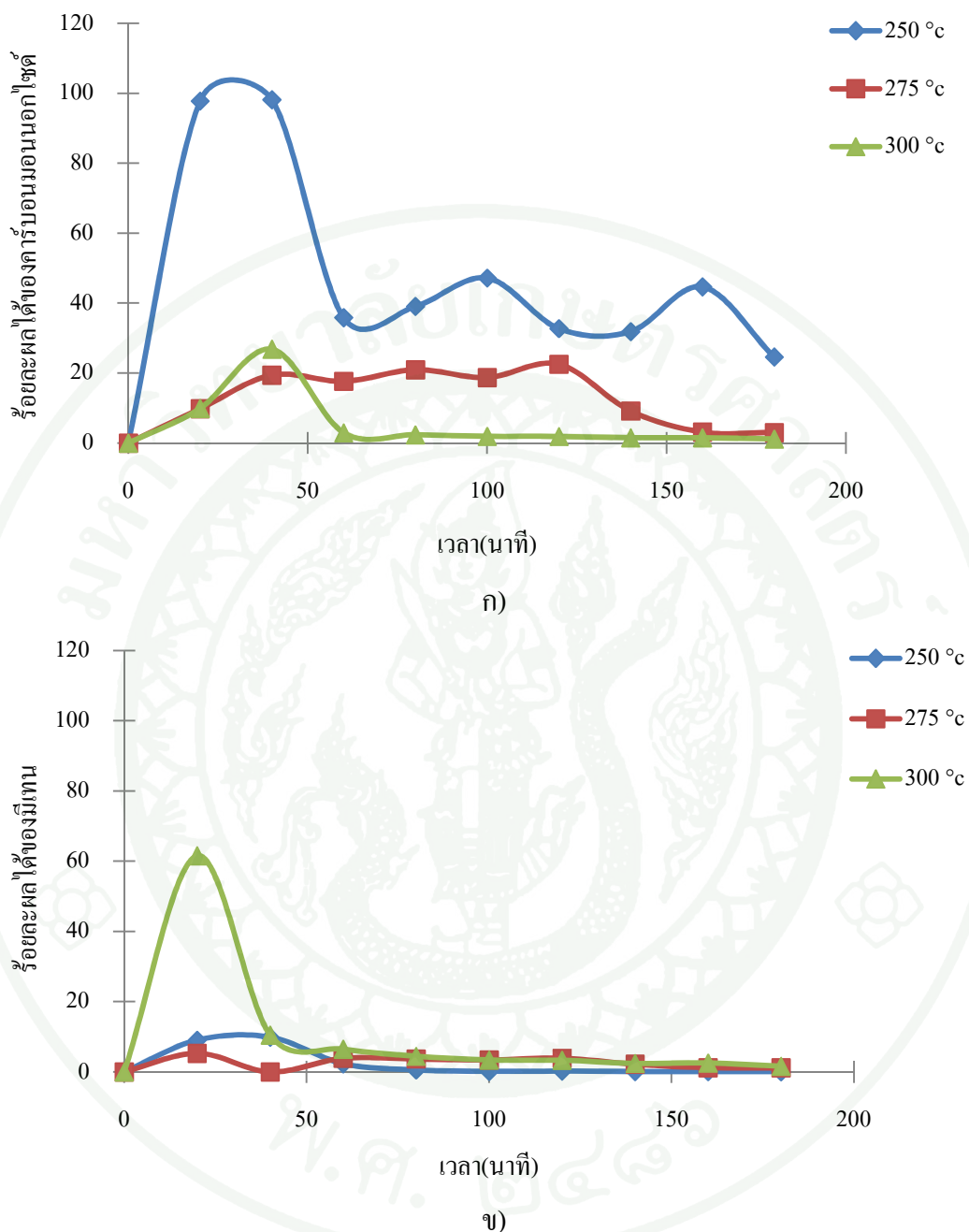
3.6. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1% Rh10%Cu/Al-MCM-41

ผลการทดสอบความดันในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซผสม 20 มิลลิเมตรต่อนาที โดยมีสถานะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเท่ากับ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ตลอดจนการทดลองโดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ ในเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ดังแสดงในภาพที่ 25 และ ภาพที่ 26 ตามลำดับ

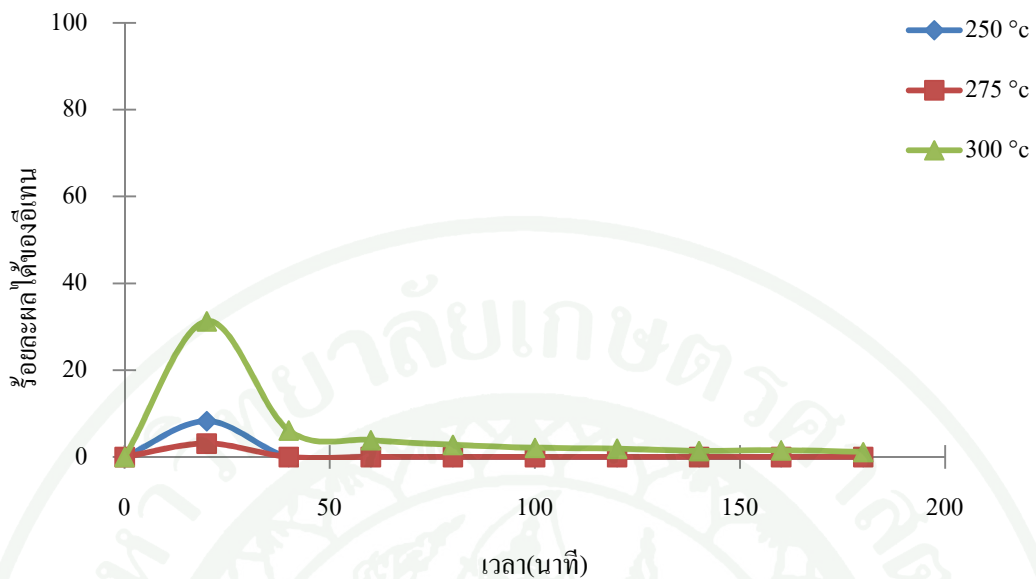


ภาพที่ 25 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์

จากภาพที่ 25 จะเห็นร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสของการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10% Cu/Al-MCM-41 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันสูงสุด ซึ่งแม้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน แต่อัตราการเกิดจำเป็นจะต้องอาศัยอุณหภูมิเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า

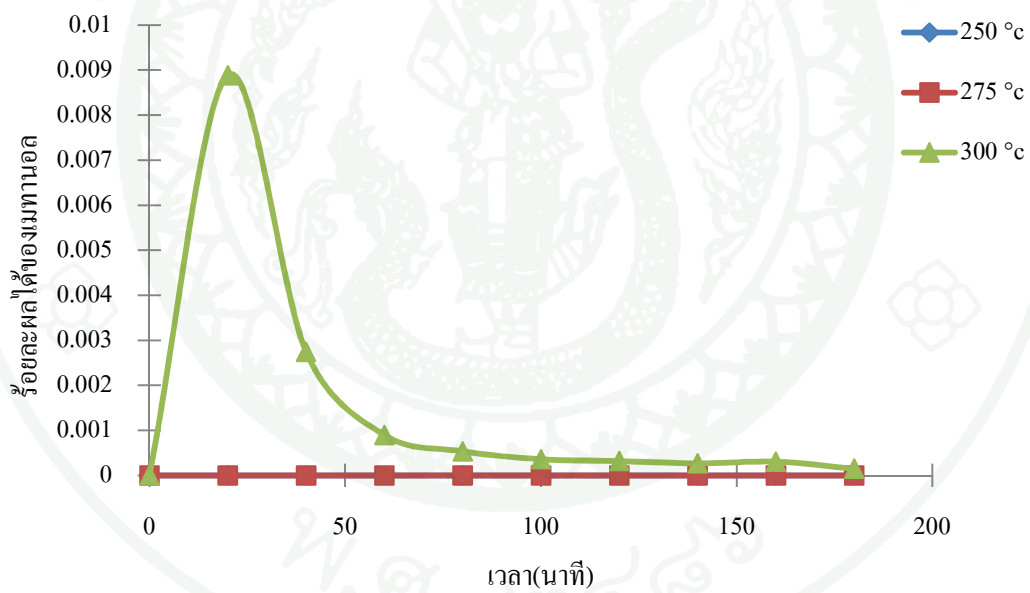


ภาพที่ 26 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10% Cu/Al-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250 275 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ ก) ร้อยละผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ข) ร้อยละผลได้ของมีเทน ค) ร้อยละผลได้ของอีเทน และ ง) ร้อยละผลได้ของเมทานอล



เวลา(นาที)

ค)



เวลา(นาที)

ง)

ภาพที่ 26 (ต่อ)

จากภาพที่ 26 สามารถยืนยันได้ว่าอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อสารผลิตภัณฑ์ว่าจะมีการเกิดสารผลิตภัณฑ์ตัวไหนมากน้อยกว่ากัน ถึงแม้ว่าจะเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะก็ตาม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 1%Rh10% Cu/Al-MCM-41 ที่สภาวะอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่ 250 องศาเซลเซียส ภาพที่ 26 ก) และ 26ข) จะให้ร้อยละผลที่ได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน สูงว่าแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นมาเป็นที่ 300 องศาเซลเซียส กลับให้ร้อยละผลได้ของอีเทนและเมทานอลแทน ภาพที่ 26 ค) และ 26ง) เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาส่งผลให้เมื่อที่อุณหภูมิสูงกว่าปฏิกิริยาจึงเกิดได้ต่อเนื่องจนได้ผลิตภัณฑ์ตัวใหญ่ขึ้น

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 และ SUZ-4 แล้วนำไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด โดยเทคนิคการจุ่มซุบ และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน เพื่อให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์อื่นๆโดยตัวแปรที่ศึกษา คือ ชนิดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ อุณหภูมิ และ ความดัน ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมไปถึงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวโลหะ และสภาวะที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวโลหะที่ดีที่สุด โดยสภาวะการดำเนินปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีสารตั้งต้นเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซรวม 20 มิลลิลิตรต่อนาที ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

1. จากการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 และ SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41เท่ากับ $\text{SiO}_2:0.2\text{CTAB}:100\text{H}_2\text{O}$ อัตราส่วน โมลของ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ เท่ากับ 0.1 โดยเทคนิคโซลเจล และ ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 จากเถ้าแกลบกับซิลิกาโซลในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50 พบว่าเกิดเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 และ SUZ-4 มีลักษณะตาม โครงสร้างมาตรฐาน

2. ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 ทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 เนื่องจากตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 มีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่า เหมาะสมกับปฏิกิริยา

3. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ความดันและอุณหภูมิมีผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน โดยสภาวะที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์สูงสุดโดยเฉพาะเมทานอลซึ่งมีมูลค่าสูงสุดอยู่ที่สภาวะ ความดัน 15 บาร์ อุณหภูมิ 300องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%

Cu/Al-MCM-41 โดยมีสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และอีเทน ในปริมาณมาก

4. หลังจากการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการเติมโลหะอื่นอีกชนิดเพื่อให้ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคู่โลหะ แล้วได้ 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 ในการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บาร์ สามารถให้ร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu/Al-MCM-41 ในสภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกันโดยเฉพาะเมทานอล แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Rh10%Cu/Al-MCM-41 สามารถให้ค่าได้มาก

ข้อเสนอแนะ

1. ควรหาแหล่งวัตถุดิบอื่นที่มีองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินาจากธรรมชาติที่มีราคาถูกมาใช้แทนสารเคมี เช่น ดินเหนียว ดินขาว แกลบ เป็นต้น ในการสังเคราะห์ Al-MCM-41
2. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนควรควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ อุณหภูมิ และความดันในระบบให้คงที่เพื่อให้ผลการทดลองที่แม่นยำ
3. ควรศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นในการทดลองเพิ่มเติมด้วย
4. ควรติดตั้งอุปกรณ์ในการปล่อยก๊าซความดันสูงให้ค่อยๆ เข้าสู่ระบบ เพื่อไม่ให้กระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุอยู่ในท่อปฏิกิริยา เพื่อที่จะสามารถทำปฏิกิริยาที่ความดันสูงกว่านี้ได้
5. ควรลองเปลี่ยนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนเป็นตัวรองรับที่มีความเป็นเบสมาเปรียบเทียบ

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กรมอุตุวิทยมวิทขย. 2552. ความรู้อุตุวิทยมวิทขย: ภวษเรื้อนกรษจก (Greenhouse effect).

<http://www.tmd.go.th/info/info.php?FileID=20>: กัณยษน 2554

จืระวฒน์ พันธณัฒ.2550. การสังครษห้ซโหลต์ ซนค SUZ-4 จกถ้ำกลบ, วทขณพนธ์ ปริญญษ โท, มหาวทขลัยเกษตรศษตร.

องค้การบรหจรจกการก้ำซเรื้อนกรษจก (องค้การมหษน). 2552. การดำเนนงานดำนกลโการ พฒนทที่สะออด (CDM) ตามพฐษสรเกยวโคในประเทศไทย. http://www.tgo.or.th/index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=48&Itemid=34: กัณยษน 2554

Adolfo, C.E.and I.E. Maria. 2008. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalysts., **Applied Catalysis A General**. 343: 10-15.

Anderson, R.B. 1984. **The Fischer–Tropsch Synthesis**. Academic Press Inc., Orlando.

Bhatia, S. 1990. **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**. CRC Press, Inc., United States.

Chamnankid, B., T. Witoon, P. Kongkachuichay, and M. Chareonpanich. 2011. One-pot synthesis of core–shell silica–aluminosilicate composites: Effect of pH and chitosan addition. **Colloids and Surfaces a Physicochemical Eng Aspects**. 380: 319–326.

Cheol, Y.Y., B.J. Lee and Y. Chun. 2009. Characteristics of methane reforming using gliding arc reactor. **Energy**. 34: 172–177.

Chin, R.L. and D.M. Hercules. 1982. Surface spectroscopic characterlzaton of cobalt-alumlna catalysts. **Journal of Physiccal Chemistry A**. 86: 360-367.

- Dalai, A.K. and B.H. Davis. 2008. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis A** . 348: 1-15.
- Davis, B.H. 2001. Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology**. 71(1-3):157-166.
- Dyer, A. 1988. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons,Ltd., Chichester.
- Edwards, J.H. and A.M. Maitra. 1995. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. **Fuel Processing Technology**. 42:269-289
- Gayan, P., L.F. de Diego, F. Garcia-Labisno, J. Adanez, A. Abad and C. Dueso. 2008. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**. 87: 2641-2650.
- Gigola, C.E., M.S. Moreno, I. Costilla and M.D. Sanchez 2007. Characterization of Pd-CeO_x on α -Al₂O₃ support. **Applied Surface Science**. 254: 523-329.
- Gogate, M.R. and R.J. Davis. 2010. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh–Fe catalysts, **Catalysis Communications**. 11: 901–906.
- Ivonne, A., Y. Verde-Gomez, A. Aguilar-Elgue zabal, and L. Alvarez-Contreras. 2010. Metal Nanoparticles Supported on Al-MCM-41 via In Situ Aqueous Synthesis. **Journal of Nanomaterials** 2010. Article ID 302898. 8 pages

- Ishizaki, K., S. Komarneni and M. Nanko. 1998. **Porous materials: process technology and applications**. Kluwer Academic Publishers.,Norwell.
- Koizumi, N., X. Jiang, J. Kugai and C. Song. 2012. Effects of mesoporous silica supports and alkaline promoters on activity of Pd catalysts in CO₂ hydrogenation for methanol synthesis., **Catalysis Today**. 194: 16 – 24.
- Kongkachuichay, P. and P. Lohsoontorn. 2006. Phase diagram of zeolite synthesized from perlite and rice husk ash. **ScienceAsia**. 32(1):13-16.
- Lukyanov, D. B., V. L. Zholobenko, J. Dwyer, S. A. I. Barri. and W. J. Smith. 1999. **Journal of Physical Chemistry B**, 103: 197-202.
- Minglin, X., L. Debao, X. Haicheng, Z. Jianli, Q. Huijie, L. Wenhui, Z. Bing and S. Yuhan. 2007. Synthesis of higher alcohols from syngas over Fischer-Tropsch elements modified K/ β -Mo₂C catalysts. **Fuel**: 599-603.
- Taguchi, A. and F. Schüth.. 2005. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. 77: 1–45.
- Takayuki, T. and Y. Kenji. 2008. Important roles of Fischer-Tropsch syngas in the global energy future. **Energy Policy**. 36: 2773-2784.
- Watanabe, A., H. P. Benito, H. Ando, K. Kakuda and F. Jon. 2009. Methane and CO₂ fluxes from an Indonesian peatland used for sago palm (*Metroxylon sagu* Rottb.) cultivation: Effects of fertilizer and groundwater level management. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. 134: 14–18.

- Wilhelm, D.J., D.R. Simbeck, A.D. Karp and R.L. Dickenson. 2001. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**. 71: 139–148
- Xiaoding, X., E.B.M. Doesburg and J.J.F. Scholten. 1987. **Catalysis Today**. 2: 125–170.
- Xu, R., C. Yang, W. Wei, W. Li, Y. Sun, T. Hu and J. Mol. 2004. Fe-modified CuMnZrO_2 catalysts for higher alcohols synthesis from syngas. **Applied Catalysis A**. 221: 51–58.
- Yang, X., X. Zhu, R. Hou, L. Zhou and Y. Su. 2011. The promotion effects of Pd on Fe–Cu–Co based catalyst for higher alcohols synthesis. **Fuel Processing Technology**. 92:1876–1880.
- Zaman, M., A. Khodadi and Y. Mortazavi. 2009. **Fuel Process. Technol.** 90: 1214–1219.
- Zeolite and Nanostructured Materials Laboratory. 2010. **Mesoporous Zeolite Catalysts for Fine Chemicals**. Available Source. http://www.zeolite.utm.my/?Research:project :ZNMG_Project_4: December 28, 2011
- Zhao, N., R. Xu, W. Wei and Y. Sun. 2002. React. Kinet. **Catalysis Letters**. 75 : 297–304.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41

ใช้องค์ประกอบของเจล (ความเข้มข้นโดยโมล) ของ $\text{SiO}_2:0.2\text{CTAB}:100\text{H}_2\text{O}$ โดยกำหนดให้อัตราส่วน โมลของ Al_2O_3 ต่อ SiO_2 เท่ากับ 0.1

กำหนดให้ใช้ปริมาณของสารเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เท่ากับ 14 กรัม

- หาปริมาณซิลิกอนในเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 14 กรัม

ในสารเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 208.33 กรัม มีซิลิกา 28.0855 กรัม

ในสารเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 14 กรัม มีซิลิกา $\frac{28.0855 \times 14}{208.33} = 1.887$ กรัม

ซิลิกอน 1.887 กรัมเปลี่ยนเป็น โมล = $\frac{1.887}{28.0855} = 0.067$ โมล

จากองค์ประกอบของเจล (ความเข้มข้นโดยโมล) ของ $\text{SiO}_2:0.2\text{CTAB}:100\text{H}_2\text{O}$

$0.067 \text{ SiO}_2 : 0.2 \times 0.067 \text{ CTAB} : 100 \times 0.067 \text{ H}_2\text{O}$

$0.067 \text{ SiO}_2 : 0.01317 \text{ CTAB} : 6.58 \text{ H}_2\text{O}$

- หาปริมาณของซีทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบไมด์ (CTAB) 98% Purity

มวลโมเลกุลของซีทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบไมด์ คือ 364.45 กรัมต่อโมล

ใช้ซีทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบไมด์ = 0.01317×364.45

= $\frac{4.7998}{0.98}$

= 4.9 กรัม

- หาปริมาณน้ำ

มวลโมเลกุลของน้ำ คือ 18.0153 กรัมต่อโมล

ใช้น้ำ = 6.58×18.0153

= 118.54 กรัม ลดปริมาณน้ำลงเหลือ 100 กรัม

จากอัตราส่วนโมลของ Al_2O_3 ต่อ SiO_2 เท่ากับ 0.1

- หาปริมาณอะลูมิเนียมที่มีในอะลูมินา 0.1 โมล

มวลโมเลกุลของอะลูมินา คือ 101.96 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียม คือ 26.98 กรัมต่อโมล

ปริมาณอะลูมิเนียม = (โมลของอะลูมินา \times มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียม) / มวลโมเลกุลของอะลูมินา

$$= \frac{0.1 \times 26.98}{101.96}$$

$$= 0.02646 \text{ กรัม}$$

- หาปริมาณซิลิกอนที่มีในซิลิกา 1 โมล

มวลโมเลกุลของซิลิกา คือ 60.08 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของซิลิกอน คือ 28.0855 กรัมต่อโมล

ปริมาณซิลิกา = (โมลของซิลิกา \times มวลโมเลกุลของซิลิกอน) / มวลโมเลกุลของซิลิกา

$$= \frac{1 \times 28.0855}{60.08}$$

$$= 0.467 \text{ กรัม}$$

จะได้อัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมและซิลิกอน เท่ากับ $\frac{0.02646}{0.467} = 0.05666$

ปริมาณซิลิกอน 0.067 โมล มี อะลูมิเนียม $\frac{0.02646 \times 0.067}{0.467} = 0.00379$ โมล

อะลูมิเนียม 0.00379 โมลเปลี่ยนเป็นกรัม = $0.00379 \times 26.98 = 0.102$ กรัม

- หาปริมาณอะลูมิเนียมไนเตรตที่ใช้

อะลูมิเนียม 26.98 กรัม ในอะลูมิเนียมไนเตรต 327.124 กรัม

อะลูมิเนียม 0.102 กรัม ในอะลูมิเนียมไนเตรต $327.124 \times 0.102 / 26.98 = 1.24$ กรัม



ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 จากถั่วแกลบ

ตารางผนวกที่ ข1 สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

สารตั้งต้น	สูตรโครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	น้ำหนักโมเลกุล
สารโครงสร้าง (TEAOH)	$(C_2H_5)_4NOH$	35.00	147.26
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	KOH	85.00	56.11
อะลูมิเนียม (Al)	Al	99.70	26.98
ซิลิกาโซล (SiO_2)	SiO_2	35.00	60.08
เถ้าแกลบ 700 °C, 60 นาที	SiO_2	99.90	60.08
	Al_2O_3	0.10	101.96

1. ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (RHA:Silica sol) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

ซิลิกาทั้งหมด 6 กรัม

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

เถ้าแกลบ Y กรัม

อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลจากสารเคมี (RHA:Silica sol) = 50:50

การคำนวณ

ซิลิกาโซลปริมาณ 7.5 กรัม บริสุทธิ์ 40% มีซิลิกาออกไซด์อยู่ $7.5 \times 0.4 = 3$ กรัม คิดเป็นกรัมโมลได้เท่ากับ $3/60.08 = 0.0499$ กรัมโมล จากอัตราส่วนโดยโมลของ RHA:Silica sol = 50:50 สามารถคำนวณปริมาณเถ้าแกลบที่ต้องใช้ คือถ้าใช้ซิลิกาโซลเท่ากับ 0.0499 กรัมโมล ก็ต้องใช้เถ้าแกลบเท่ากับ 0.0499 กรัมโมล ด้วย

แก้วเคลือบมีซิลิกาออกไซด์บริสุทธิ์ 99.7% ดังนั้นต้องใช้ซิลิกาจากแก้วเคลือบปริมาณ $0.0499 \times 0.997 \times 60.08$ เท่ากับ 2.9890 หรือ ประมาณ 3.0 กรัม เพื่อใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

2. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

แก้วเคลือบ 3 กรัม

กำหนดให้สารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ต้องใช้เท่ากับ X กรัม

การคำนวณ

น้ำหนักของซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ $7.5 \times 0.40 + 3.0 \times 0.997 = 5.991 \approx 6$ กรัม หรือ 0.0999 กรัม

โมล

น้ำในซิลิกาโซลเท่ากับ $7.5 \times 0.6 = 4.5$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 และสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) บริสุทธิ์ 35% สามารถคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ได้ดังนี้

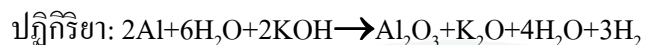
$$\begin{array}{lcl} \text{TEAOH} & : & \text{SiO}_2 \\ 2.6 & : & 21.2 \\ X & : & 0.0999 \rightarrow X = 0.0123 \text{ กรัมโมล} \end{array}$$

$$X = 0.0123 \times 147.26 \times \left(\frac{1}{0.35} \right) = 5.1751 \text{ กรัม}$$

ดังนั้นต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) บริสุทธิ์ 35% ปริมาณ 5.1751 กรัม มีน้ำผสมอยู่เท่ากับ 5.1751×0.65 เท่ากับ 3.3638 กรัม

3. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेट

เงื่อนไข



กำหนดให้ใช้ซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) 6 กรัม $\rightarrow 6/60.08 = 0.0999$ กรัมโมล

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

เถ้าแกลบ 3 กรัม

การคำนวณ

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ $\text{SiO}_2 = \frac{7.5}{60.08} \times 0.4 = 0.0499$ กรัมโมล

เถ้าแกลบ 3 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ $\text{SiO}_2 = \frac{3.0}{60.08} \times 0.997 = 0.0498$ กรัมโมล

เถ้าแกลบ 3 กรัม มีอะลูมินาออกไซด์ $\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3.0}{101.96} \times 0.001 = 2.9423 \times 10^{-5}$ กรัมโมล

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณผงอะลูมินัมที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटได้ดังนี้

$$\begin{array}{lcl} 21.2\text{SiO}_2 & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.0999 & : & 4.7123 \times 10^{-3} \end{array}$$

มี Al_2O_3 ที่ต้องใช้อีกเป็น $4.7123 \times 10^{-3} - 2.9423 \times 10^{-5} = 4.6829 \times 10^{-3}$ กรัมโมล

จากปฏิกิริยาในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटต้องใช้ผงอะลูมิเนียม (Al) 2 โมลในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) 1 โมล

$$\begin{array}{lcl} 2\text{Al} & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 9.3658 \times 10^{-3} & : & 4.6829 \times 10^{-3} \end{array}$$

ดังนั้นที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 ต้องใช้ผงอะลูมิเนียม Al บริสุทธิ์ $99.7\% = 9.3658 \times 10^{-3} \times 0.997 \times 26.98 = 0.2519$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ KOH บริสุทธิ์ 85% จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ได้ดังนี้

$$2 \times 7.9 \times 4.6829 \times 10^{-3} \times 0.85 \times 56.11 = 3.5288 \text{ กรัม}$$

จากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้น้ำ จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ได้ดังนี้

$$\begin{array}{lcl} \text{H}_2\text{O} & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 498.6 & : & 1 \\ x & : & 4.6829 \times 10^{-3} \rightarrow x = 2.3349 \text{ กรัมโมล} \end{array}$$

น้ำทั้งหมดในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ $2.3349 \times 2 \times 18.01 = 84.1031$ กรัม น้ำจากซิลิกาโซลเท่ากับ $7.5 \times 0.6 = 4.5$ กรัม และน้ำจากสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) = 3.3638 กรัม ดังนั้นต้องใช้น้ำในขั้นตอนการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตปริมาณ $84.1031 - 3.3638 - 4.5$ เท่ากับ 76.2393 กรัม

4. ตัวอย่างการเตรียมซิลิกาผสมสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

สารละลายซิลิกาทั้งหมด 15 กรัม

เถ้ากลบ 3 กรัม

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

สารกำหนดโครงสร้าง 5.175 กรัม

การคำนวณ

ในการเตรียมซัลฟิดจากถั่วแกลบผสมกับซัลฟิดาโซล ต้องเติมน้ำเข้าไปผสมด้วย โดยสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ต้องใช้ในขั้นตอนได้ดังนี้ สารละลายซัลฟิดทั้งหมด 15 กรัม – (ปริมาณถั่วแกลบ 3 กรัม – ปริมาณซัลฟิดาโซล 7.5 กรัม) = ปริมาณน้ำที่ต้องเติม 4.5 กรัม

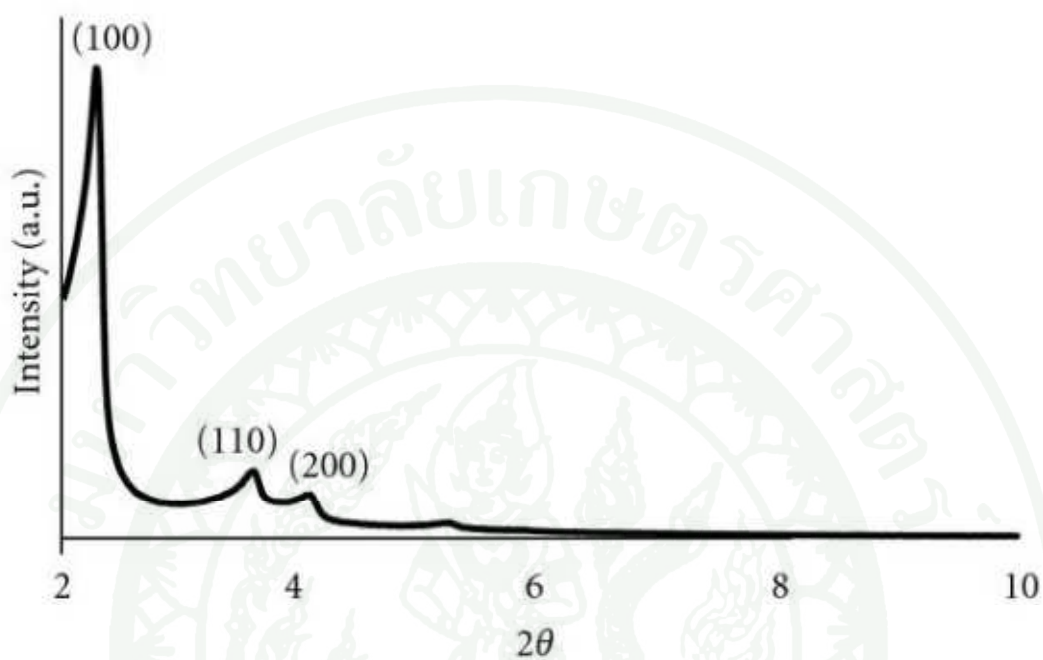
ขั้นตอน

จากการเตรียมสารละลายซัลฟิดผสมสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในการสังเคราะห์ฮีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากถั่วแกลบ มีขั้นตอนดังนี้ นำซัลฟิดาโซล 7.5 กรัม ผสมกับ น้ำ 4.5 กรัม หลังจากนั้นค่อยเติมถั่วแกลบ 3 กรัมลงไปผสม รอให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นค่อยๆเติมสารกำหนดโครงสร้าง 5.175 กรัม ลงไปผสมโดยกวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง



ภาคผนวก ค
XRD pattern มาตรฐาน

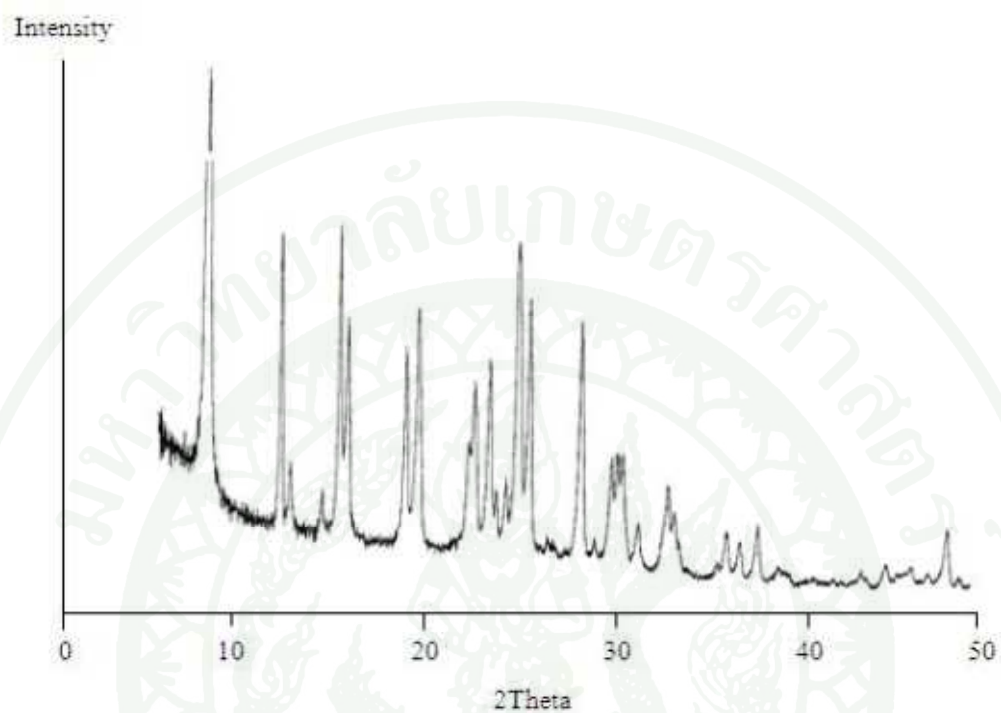
XRD pattern มาตรฐานของ Al-MCM-41



ภาพผนวกที่ ค1 XRD pattern มาตรฐานของ Al-MCM-41

ที่มา : Ivonne *et al.*, 2010

XRD pattern มาตรฐานของ SUZ-4



ภาพผนวกที่ ค2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



ภาคผนวก ง
ปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่โหลดลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณคอปเปอร์ไนเตรต (Copper(II)nitrate trihydrate: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu/Al-MCM-41

ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ (Copper) ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 5 บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ปริมาณ 4 กรัม

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 95 กรัม มีโลหะคอปเปอร์ 5 กรัม

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 4 กรัม มีโลหะคอปเปอร์ $\frac{5 \times 4}{95} = 0.21$ กรัม

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ = 63.50 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรต = 241.60 กรัมต่อโมล

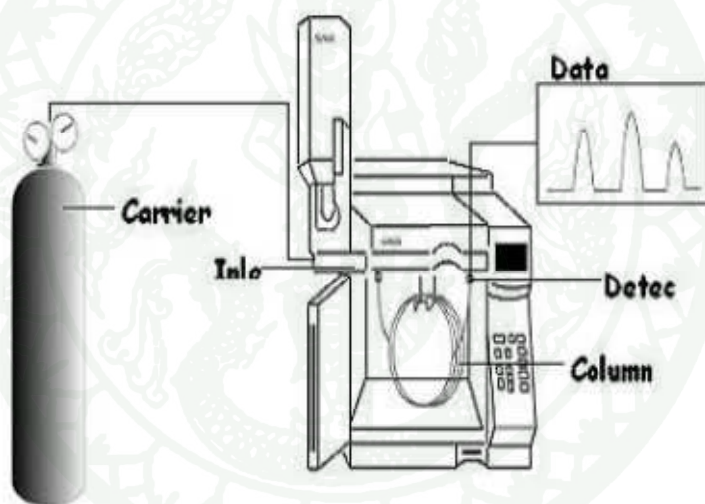
ต้องการใช้โลหะคอปเปอร์ 63.50 กรัม อยู่ในคอปเปอร์ไนเตรต 241.60 กรัม

ต้องการใช้โลหะคอปเปอร์ 0.21 กรัม อยู่ในคอปเปอร์ไนเตรต $\frac{241.60 \times 0.21}{63.50} = 0.8$ กรัม



ภาคผนวก จ
การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณจาก GAS CHROMATOGRAPHY

แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) เป็นเครื่องมือสำหรับแยก และวิเคราะห์หาปริมาณสารในสถานะก๊าซ โดยมีส่วนประกอบ คือ อินเจคเตอร์ (Injector) คอลัมน์ (column) และ ดีเทคเตอร์ (detector) ดังภาพภาคผนวกที่ ง1 มีหลักการทำงาน คือ เมื่อนัดสารตัวอย่างผ่านเข้าอินเจคเตอร์ สารตัวอย่างจะถูกทำให้ระเหยกลายเป็นไอ หลังจากนั้นจะถูกพาไปด้วยก๊าซเฉื่อย (ในโครงการวิจัยนี้ใช้ก๊าซฮีเลียม) ผ่านคอลัมน์ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว เมื่อก๊าซตัวอย่างเดินทางผ่านคอลัมน์สารจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราที่ต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงสามารถแยกสารให้ออกมาเป็นสารบริสุทธิ์ ก่อนที่สารแต่ละชนิดจะออกจากอุปกรณ์ จะผ่านส่วนที่เรียกว่าดีเทคเตอร์ ซึ่งดีเทคเตอร์จะทำการส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังตัวเก็บข้อมูลและแสดงผลออกเป็นกราฟ เรียกว่าโครมาโทแกรม (Chromatogram)



ภาพผนวกที่ ง1 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

การใช้แก๊สโครมาโทกราฟีวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของก๊าซตัวอย่างนั้น ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ก๊าซตัวอย่างจะต้องวิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ สำหรับโครงการนี้วิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานซึ่งประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทน วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-2014 ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด TCD และคอลัมน์ชนิดยูนิเบด-ซี (Unibead C) ส่วน อีเทน เมทานอล และ เอทานอลวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-8A ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด FID และคอลัมน์ชนิด Porapack Q Column

สภาวะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-2014

- อุณหภูมิฉีดก๊าซ 150 องศาเซลเซียส
- อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม 25 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิคอลัมน์ 150 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ 150 องศาเซลเซียส
- กระแสไฟ 100 มิลลิแอมแปร์

สภาวะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-8A

- อุณหภูมิฉีดก๊าซ 150 องศาเซลเซียส
- ความดันของก๊าซฮีเลียม เท่ากับ 2 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- ความดันของก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 0.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- ความดันของอากาศ เท่ากับ 0.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- อุณหภูมิคอลัมน์ 150 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของก๊าซสามารถวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซที่ถูกฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี กับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโทแกรม การคำนวณปริมาตรสารแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้ดังนี้

1. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และ มีเทน

$$\text{สูตรที่ใช้ในการคำนวณ ปริมาณสาร (mol)} = \frac{(V_I \times V)}{(100 \times V_C)}$$

เมื่อ V_I = สัดส่วนปริมาตรของสารในก๊าซตัวอย่าง (cm^3/cm^3)

V = ปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง (ml, cm^3)

V_C = ปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน (ml, cm^3)

การหาปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน (V_C)

สมมติฐาน ก๊าซมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ

$$\left(\frac{V_C}{V_{STP}} \right) = \left(\frac{T_C}{T_{STP}} \right)$$

$$V_C = \left(\frac{T_C}{T_{STP}} \right) \times V_{STP}$$

$$\begin{aligned} V_C &= \left(\frac{298.15}{273.15} \right) \times 22400 \\ &= 22450 \text{ ml} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

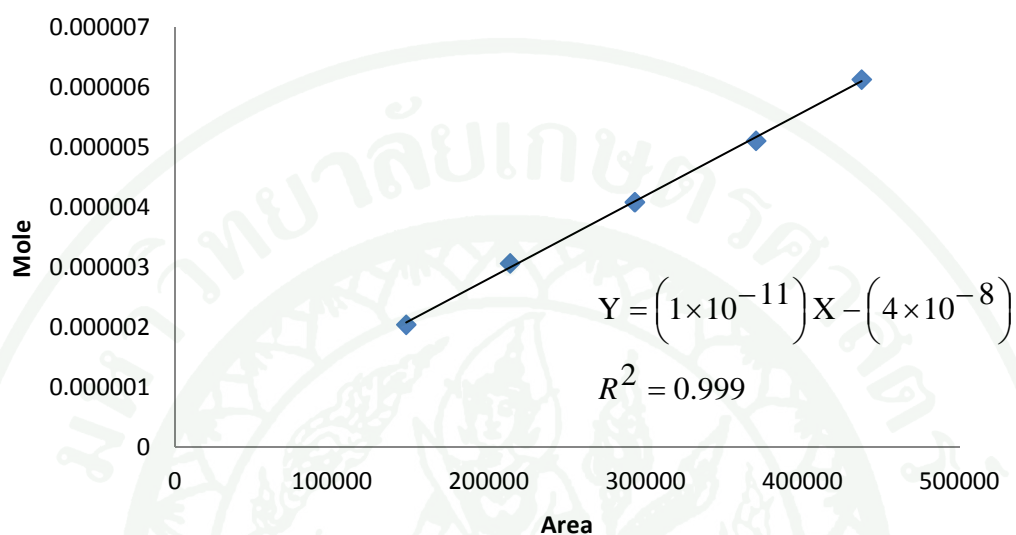
ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซผสม (V_I) เท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์

คือปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง $V = 0.2 \text{ ml}$

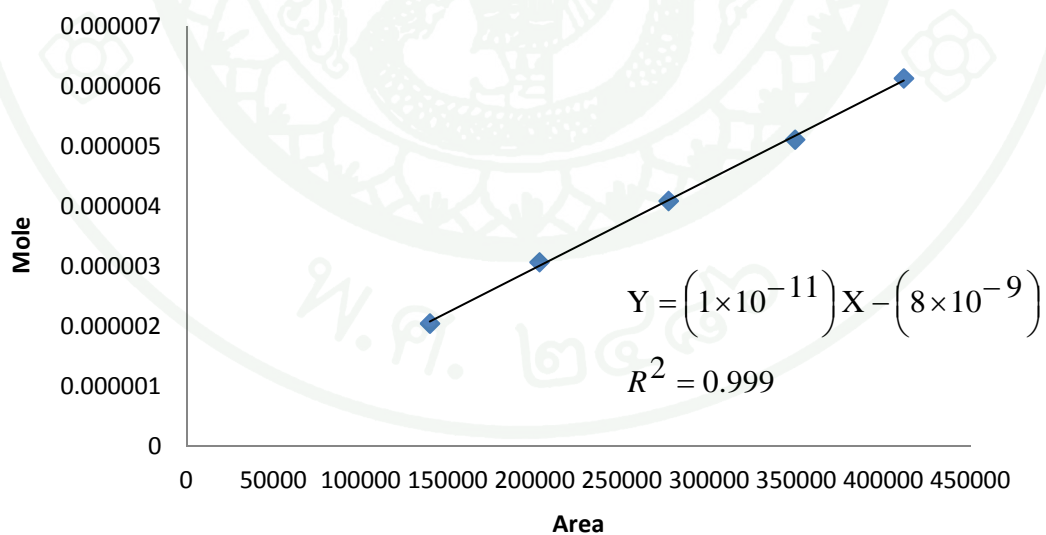
$$\begin{aligned} \text{ปริมาณสาร (mol)} &= \frac{(V_I \times V)}{(100 \times V_C)} \\ &= \frac{(25 \times 0.2)}{(100 \times 22450)} \\ &= 2.045 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จาก

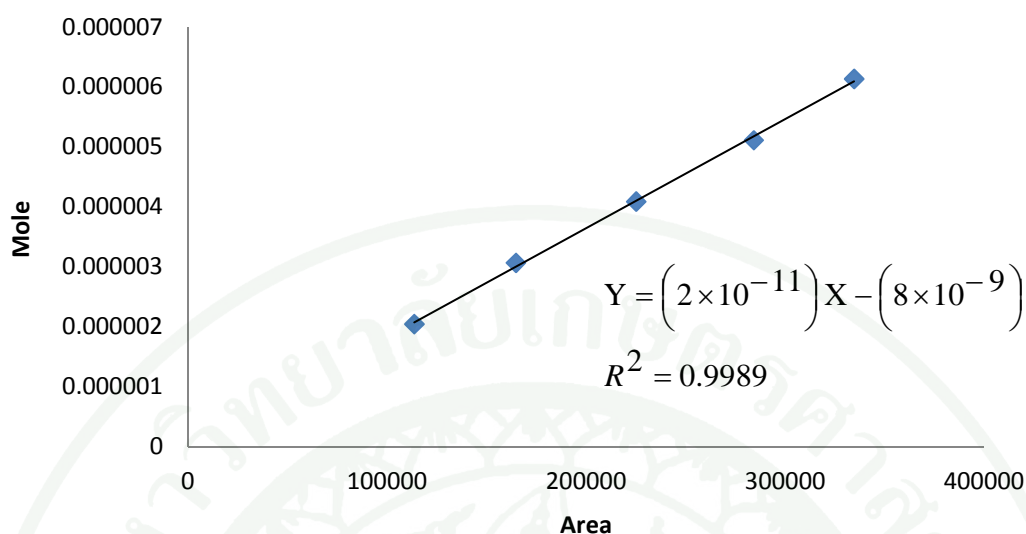
ที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโทแกรม ของคาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ดังภาพผนวกที่ ง2, ง3 และ ง4



ภาพผนวกที่ ง2 Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)



ภาพผนวกที่ ง3 Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)



ภาพผนวกที่ 4 Calibration Curve สำหรับมีเทน (CH₄)

2. การคำนวณหาปริมาณสาร(โมล) ของอีเทน และ เมทานอล

เนื่องจากเมทานอลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการทดลองมีปริมาณน้อยมาก ดังนั้นเมื่อจะทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีจะต้องสร้าง Calibration curve ขึ้นมาก่อนเพื่อแปลงข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโทแกรมของก๊าซเมทานอลมาเป็นปริมาณของก๊าซเมทานอล (โมล) ทั้งนี้การสร้าง Calibration curve เพื่อใช้ในการคำนวณที่ได้นั้นค่าของข้อมูลใน Calibration curve จะต้องครอบคลุมข้อมูลดิบที่จะนำมาคำนวณด้วย

$$\text{สูตรที่ใช้ในการคำนวณ ปริมาณสาร (mol)} = \frac{(V_1 \times V)}{(100 \times V_C)}$$

เมื่อ V_1 = สัดส่วนปริมาตรของสารในก๊าซตัวอย่าง (cm^3/cm^3)

V = ปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง (ml, cm^3)

V_C = ปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน (ml, cm^3)

การหาปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน (V_c)

สมมติฐาน ก๊าซมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ

$$\left(\frac{V_c}{V_{STP}}\right) = \left(\frac{T_c}{T_{STP}}\right)$$

$$V_c = \left(\frac{T_c}{T_{STP}}\right) \times V_{STP}$$

$$V_c = \left(\frac{298.15}{273.15}\right) \times 22400$$

$$= 22450 \text{ ml}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

เมทานอล (CH_3OH) = 0.5 มิลลิลิตร ใน โพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) = 25 มิลลิลิตร

แสดงว่าปริมาณเมทานอลในสารผสมผสม (V_I) เท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์

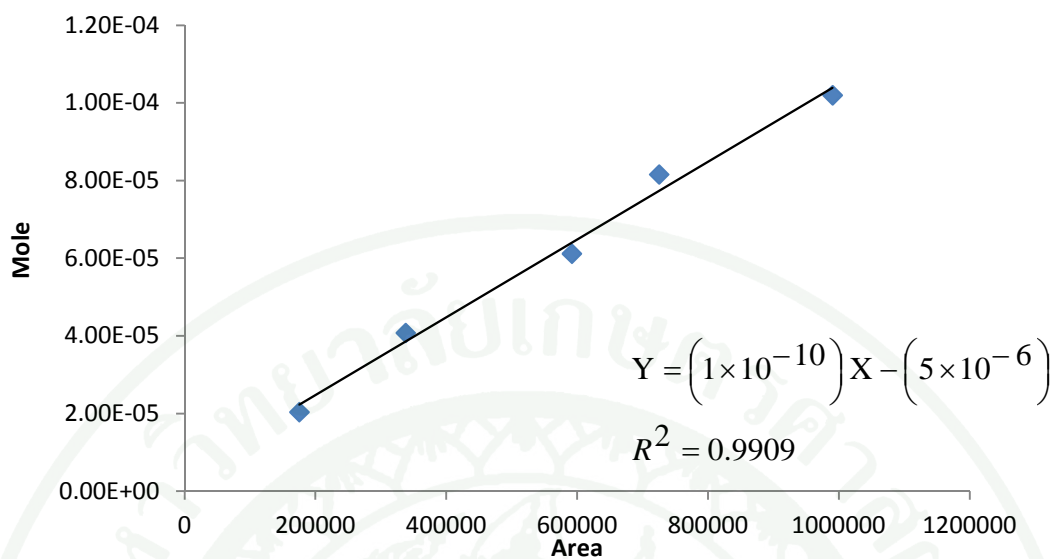
คือปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง $V = 1 \times 10^{-3} \text{ ml}$

$$\text{ปริมาณสาร (mol)} = \frac{(V_I \times V)}{(100 \times V_C)}$$

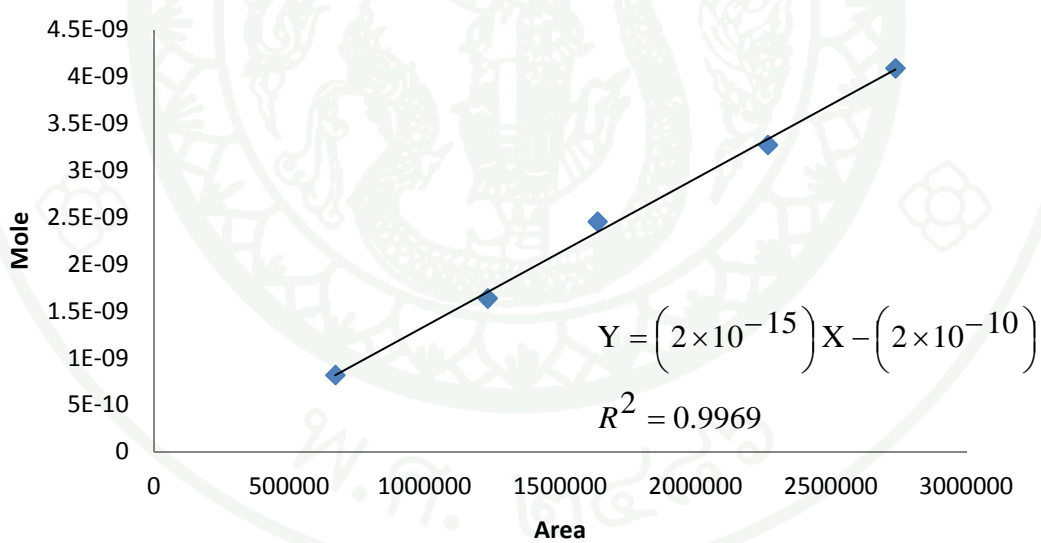
$$= \frac{(2 \times 1 \times 10^{-3})}{(100 \times 22450)}$$

$$= 8.18 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโทแกรมของ อีเทน และเมทานอล ดังภาพผนวกที่ 5 และ 6 ตามลำดับ



ภาพผนวกที่ 35 Calibration Curve สำหรับอีเทน (C_2H_6)



ภาพผนวกที่ 36 Calibration Curve สำหรับเมทานอล (CH_3OH)



สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

$$\text{ร้อยละการแปลงผัน} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 1})$$

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (จากภาพที่ 13 ที่เวลา 20 นาที)

สมการของ Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คือ

$$Y = (1 \times 10^{-11})X + (4 \times 10^{-8}) \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 2})$$

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 171133.7 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2

จะได้จำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ เท่ากับ 1.75134×10^{-6} โมล

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 151133.7 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2

จะได้จำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ $[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ เท่ากับ 2.01245×10^{-7} โมล

จากสมการภาคผนวก จ ที่ 1

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการแปลงผัน} &= \frac{(1.75134 \times 10^{-6}) - (2.01245 \times 10^{-7})}{(1.75134 \times 10^{-6})} \times 100 \\ &= 11.41984667 \end{aligned}$$



ภาคผนวก ข
การคำนวณร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์

$$\text{ร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์} = \frac{[\text{Product}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}} \times 100 \quad \text{สมการภาคผนวก ช ที่ 1)}$$

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (จากภาพที่ 14 ง) ที่เวลา 20 นาที)

สมการของ Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ

$$Y = (1 \times 10^{-11})X + (8 \times 10^{-9}) \quad \text{(สมการภาคผนวก ช ที่ 2)}$$

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 11354.2 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ช ที่ 2

จะได้จำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ $[\text{CO}]_{\text{out}}$ เท่ากับ 1.22×10^{-7} โมล

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 171133.7 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ช ที่ 2

จะได้จำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ เท่ากับ 1.75134×10^{-6} โมล

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 151133.7 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ช ที่ 2

จะได้จำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ $[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ เท่ากับ 2.01245×10^{-7} โมล

จากสมการภาคผนวก ช ที่ 1

ร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\begin{aligned} &= \frac{1.22 \times 10^{-7}}{(1.75134 \times 10^{-6}) - (2.01245 \times 10^{-7})} \times 100 \\ &= 60.771 \end{aligned}$$



ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ – นามสกุล	นางสาวนภาพรธรรม จรุงเวชธรรม
วัน เดือน ปี ที่เกิด	4 พฤศจิกายน พ.ศ. 2530
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	1. ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนวัฒนาวิทยาลัย จังหวัดกรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2548) 2. ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน กรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2552)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุน ศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยี เพื่อ อุตสาหกรรมเคมีอาหารและการเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์