



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

สาขา

วิศวกรรมเคมี

ภาควิชา

เรื่อง ผลของปริมาณ อัตราส่วนและลำดับการจุ่มชุบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม
(ทองแดง สังกะสี และอะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไททาเนียมสำหรับการผลิตเมทานอลจาก
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์

Effect of Quantity, Ratio and Impregnation Sequence on Co-metal Catalysts (Cu, Zn and Al)
Supported on SiO_2 - TiO_2 for Methanol Production via CO_2 Hydrogenation Reaction

نامผู้วิจัย นายจิตวัต สีวาวุธ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์มานพ เจริญไชยตระกูล, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สิงสีทิจี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ผลของปริมาณ อัตราส่วน และลำดับการจุ่มชุบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม (ทองแดง สังกะสี และ อะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไททานีสำหรับการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ของคาร์บอนไดออกไซด์

Effect of Quantity, Ratio and Impregnation Sequence on Co-metal Catalysts (Cu, Zn and Al)
Supported on $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ for Methanol Production via CO_2 Hydrogenation Reaction

โดย

นายจิตวัต ศิวาวุธ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
พ.ศ. 2557

จิตวัต ศิวาวุธ 2557: ผลของปริมาณ อัตราส่วน และลำดับการจุ่มชุบของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะร่วม (ทองแดง สังกะสี และอะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไททานีเยสำหรับการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. 93 หน้า

การเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ ที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงและการลดลงของป่าไม้ เป็นสาเหตุของภาวะเรือนกระจกและการลดลงของชั้นโอโซนซึ่งนำไปสู่สภาวะโลกร้อน จึงมีการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สามารถเป็นแหล่งคาร์บอนของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีราคาถูกเพื่อผลิตเป็นเมทานอลได้ ดังนั้นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นที่นิยมในการค้นคว้า เพราะไม่เพียงแต่ช่วยแก้ปัญหาทางสิ่งแวดล้อมอีกทั้งยังมีประโยชน์ในการเพิ่มมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจอีกด้วย ด้วยเหตุนี้จึงนำไปสู่การศึกษาผลของผลของปริมาณ อัตราส่วน และลำดับการจุ่มชุบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม (ทองแดง สังกะสี และอะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไททานีเย สำหรับผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมถูกโหลดบนตัวรองรับด้วยวิธีการจุ่มชุบ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาศึกษาคุณสมบัติด้วยเครื่องมือต่างๆ ดังนี้ N_2 adsorption-desorption, XRD, XRF, XAS, H_2 -TPR, SEM, NH_3 -TPD และ TGA จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์มาทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บรรยากาศ ใช้คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น มีอัตราการใช้ของก๊าซผสม 40 มิลลิลิตรต่อนาที่ ในอัตราส่วนโดยปริมาตร $H_2 : CO_2 = 3:1$ พบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของโลหะร่วมในปริมาณที่มากขึ้นของทองแดง จะไปเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทานอลจากปฏิกิริยา เนื่องจาก ทองแดงทำหน้าที่เป็นโลหะหลักที่ช่วยในเกิดปฏิกิริยา เมื่อทำการเพิ่มปริมาณการ โหลดโลหะร่วมลงบนตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดคือ 10 เปอร์เซ็นต์ของโลหะร่วม ทองแดง สังกะสี อะลูมิเนียม บนตัวรองรับ เพราะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด และในส่วนสุดท้ายในการศึกษาผลกระทบของลำดับการจุ่มชุบของ ทองแดง และสังกะสี ในการเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่พบความแตกต่างที่ชัดเจน

Jittawat Siwawut 2014: Effect of Quantity, Ratio and Impregnation Sequence on Co-metal Catalysts (Cu, Zn and Al) Supported on SiO₂-TiO₂ for Methanol Production via CO₂ Hydrogenation Reaction. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 93 pages.

The increasing of atmospheric CO₂ concentration, they are the main cause in Global warming. The greenhouse gas, CO₂ is emitted by the consumption of fossil fuel energy and the decreasing of woodland has persuaded the greenhouse effect and ozone depletion. However CO₂ can be the low-cost carbon source for hydrogenation reaction that converted to methanol. So CO₂ hydrogenation has become interesting research not only it recovers environmental concerns but also it advantage to added value in economical. The effect of quantity, composition and different impregnation sequences on the catalytic properties of Cu-Zn-Al/SiO₂-TiO₂ in the CO₂ hydrogenation reaction was investigated. The Cu-Zn-Al catalysts supported by silica and titania were prepared by incipient wetness impregnation. The catalysts characterizations were identified by characterization tools such as N₂ adsorption-desorption, XRD, XRF, XAS, H₂-TPR, SEM, NH₃-TPD and TGA. The catalysts performance were tested by CO₂ hydrogenation reaction under condition of T= 250°C, P = 15 bars, H₂ : CO₂ = 3:1 (volume ratio) and GHSV = 1800 h⁻¹. The composition variation of Cu and Zn catalysts exhibited a high methanol production for the higher composition Cu catalysts because this catalyst gave the higher copper which was the active site for CO₂ activation. For the metal quantity of catalysts, 10wt% of co metal (Cu-Zn-Al) showed the highest methanol selectivity when compared with 20wt% and 30wt% of co metal as 10wt% of co metal was the highest surface area. The last part, impregnation sequence did not obviously affect to methanol synthesis reaction.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงกาญจนาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รองศาสตราจารย์ ดร.มานพ เจริญไชยตระกูล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.ชลิดา เนียมนุ้ย และรองศาสตราจารย์ ดร.พัชรินทร์ ธนวรสกุล ที่ให้ความดูแลเอาใจใส่ ให้คำแนะนำ คำปรึกษาในการแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นตลอดการศึกษาวิจัย และช่วยตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน รวมถึง เพื่อน พี่และน้องในภาควิชาวิศวกรรมเคมี โดยเฉพาะในห้องปฏิบัติการของรองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงกาญจนาย ที่ให้กำลังใจ และสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยี เพื่ออุตสาหกรรมเคมีอาหารและการเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้การสนับสนุนในด้านทุนการศึกษาและการทำวิจัย พร้อมทั้งส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแด่ บิดา มารดาและคณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่างๆ สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

จิตวัต ศิวาวุธ

เมษายน 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	31
อุปกรณ์	31
วิธีการ	38
ผลการทดลองและวิจารณ์	43
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	62
สรุปผลการทดลอง	62
ข้อเสนอแนะ	63
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	64
ภาคผนวก	71
ภาคผนวก ก จำนวนปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	72
ภาคผนวก ข XRD pattern มาตรฐาน	78
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณจาก GAS CHROMATOGRAPHY	82
ภาคผนวก ง การคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	89
ภาคผนวก จ การคำนวณร้อยละของผลได้ของสารผลิตภัณฑ์	91
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	93

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	การใช้งานวัสดุพูนแบบต่าง ๆ	11
2	การจัดแบ่งประเภทของวัสดุพูนตามชนิดของวัสดุ	12
3	ข้อมูลเทอร์โมไคนามิกส์สำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารไฮโดรคาร์บอน	15
4	ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับจุ่มชุบทองแดงก่อน	40
5	ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับจุ่มชุบสังกะสีก่อน	40
6	สัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยา	43
7	ปริมาณของโลหะร่วมแต่ละชนิดที่มีอยู่จริงและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	44
8	ค่าของอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา	49
9	ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ conversion) ร้อยละผลได้ของเมทานอล (methanol yield) และร้อยละการเลือกเกิดของแต่ละผลิตภัณฑ์ (product selectivity)	59
ตารางผนวกที่		
ก1	มวลโมเลกุล และปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับ SiO ₂ -TiO ₂	73
ก2	มวลโมเลกุล ปริมาณตัวรองรับ อัตราส่วน โลหะร่วม ปริมาณที่ใช้ ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	74

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศของโลกในแต่ละเดือน	9
2	แสดงปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศของโลกในแต่ละปี	10
3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์	14
4	Optimized geometries for reactants, transition states, intermediates and products	23
5	ตู้อบ (Oven)	31
6	เครื่องให้ความร้อน และกวนแบบแท่งแม่เหล็ก	32
7	เครื่องเตาเผา	32
8	เครื่อง X-ray-diffraction	34
9	เครื่อง X-Ray Fluorescence	34
10	เครื่อง N ₂ Physisorption	35
11	เครื่อง Thermogravimetric Analysis	35
12	GC-8A	36
13	GC-2014	36
14	ชุดทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	42
15	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ของโลหะร่วม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ SiO ₂ -TiO ₂	46
16	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 20 เปอร์เซ็นต์ของโลหะร่วม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ SiO ₂ -TiO ₂ (○ ZnO)	47
17	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 30 เปอร์เซ็นต์ของโลหะร่วม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ SiO ₂ -TiO ₂ (● CuO , ○ ZnO)	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	XRD pattern ของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ ของโลหะร่วม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ โดยวิธีการสังเคราะห์แบบมีลำดับการจุ่มชุบ (sequence impregnation) และแบบการจุ่มชุบร่วม (co-impregnation)	48
19	TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วน 60 : 30 : 10 ที่เปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะร่วม และลำดับการจุ่มชุบที่แตกต่างกัน	50
20	TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วน 45 : 45 : 10 ที่เปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะร่วม และลำดับการจุ่มชุบที่แตกต่างกัน	50
21	ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 1500 เท่า A)10% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}$ B)10% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$ C)10% $\text{Zn}_{45}\text{Cu}_{45}$ D)20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$	52
22	Derivative XANES profiles ของสารมาตรฐาน Cu foil, Cu_2O และ CuO	53
23	XANES profiles ของสารมาตรฐาน (Cu foil, Cu_2O และ CuO) และ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน (10% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 10% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 10% $\text{Zn}_{45}\text{Cu}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ และ 20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)	54
24	NH_3 -TPD profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 10% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 10% $\text{Zn}_{45}\text{Cu}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ และ 20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	56
25	เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำหนัที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	57
26	เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำหนัที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}$ $\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	58

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ข1 XRD pattern มาตรฐานของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (a) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (b) 2wt.% $\text{SiO}_2/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (c) 2wt.% $\text{TiO}_2/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (d) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	79
ข2 XRD pattern มาตรฐานของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ บนตัวรองรับ ZSM-5	80
ข3 XRD pattern มาตรฐานของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ อัตราส่วนโดยมวล 50 : 40 : 10 (● CuO , ○ ZnO)	81
ค1 ก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)	83
ค2 Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)	85
ค3 Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)	86
ค4 Calibration Curve สำหรับมีเทน (CH_4)	86
ค5 Calibration Curve สำหรับเมทานอล (CH_3OH)	88

**ผลของปริมาณ อัตราส่วน และลำดับการจุ่มชุบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม (ทองแดง
สังกะสี และ อะลูมิเนียม) บนตัวรองรับซิลิกาไททาเนียสำหรับการผลิตเมทานอลจาก
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์**

**Effect of Quantity, Ratio and Impregnation Sequence on Co-metal Catalysts (Cu,
Zn and Al) Supported on SiO₂-TiO₂ for Methanol Production via CO₂
Hydrogenation Reaction**

คำนำ

จากอัตราการเพิ่มของประชากรของโลกเรานั้นเพิ่มขึ้นมาอย่างรวดเร็ว จนปัจจุบันเพิ่มขึ้นมา
มากกว่า 7,000 ล้านคน และในอนาคตคาดการณ์ว่าโลกจะมีประชากรถึง 10,500 ล้านคน ในปี ค.ศ.
2050 เมื่อประชากรกำลังขยายตัวมากขึ้น ทรัพยากรก็ถูกนำมาใช้มากมายเพื่อสนองความต้องการ
ของเรา ทั้งการตัดไม้เพื่อมาสร้างที่อยู่อาศัยหรือเครื่องใช้ต่างๆ รวมไปถึงน้ำมัน ก๊าซ และถ่าน
หิน อีกทั้งเกิดอุตสาหกรรมการผลิตอาหารและสินค้ามากมาย ผลกระทบของการเผาผลาญพลังงาน
เหล่านี้ก็คือก๊าซเรือนกระจกที่ค่อยๆ จับตัวกันบนชั้นบรรยากาศของโลก ในขณะที่ป่าไม้ก็ลดลงไป
อย่างรวดเร็ว นำไปสู่ปัญหาภาวะโลกร้อน

ภาวะโลกร้อน (Global Warming) ที่ เป็นปัญหาใหญ่ของโลกในปัจจุบัน หมายถึง การที่
อุณหภูมิเฉลี่ยของอากาศบนโลกสูงขึ้น สาเหตุหลักมาจาก ก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse Gases)
เช่น มีเทน (CH₄) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และ
สารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) เป็นต้น ซึ่งส่งผลกระทบต่อสถานะของโลก คือ สภาพลมฟ้า
อากาศไม่เป็นไปตามฤดูกาล ภัยธรรมชาติมีให้เห็นมากขึ้นและส่งผลกระทบรุนแรงขึ้น เช่น น้ำท่วม
แผ่นดินไหว พายุ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศเป็นสาเหตุหนึ่งของ
ภาวะเรือนกระจก และการสลายตัวของโอโซน ที่มีผลกระทบต่อภาวะโลกร้อนมากกว่าก๊าซเรือน
กระจกชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีปริมาณมากและมีเวลาชีวิตในบรรยากาศที่ผันแปร ไม่สามารถบ่ง
บอกได้อย่างแน่นอนและชัดเจน ผลงานวิจัยเมื่อเร็วๆ นี้บ่งชี้ว่าการฟื้นฟูสภาพจากการเพิ่มของก๊าซ
คาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้าสู่บรรยากาศโดยการเผาผลาญเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์นั้นมีผลทำให้
“เวลาชีวิตในบรรยากาศ” ต้องใช้เวลานานนับหมื่นปี (Solomon *et al.*, 2007) ในปัจจุบันประเทศ
ต่างๆ ได้มีการตื่นตัวจากปัญหานี้ และสืบเนื่องจากพิธีสารเกียวโตที่ประเทศสมาชิกวางเป้าหมายที่

จะลดปริมาณการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือ ก๊าซเรือนกระจก จึงทำให้ภาคอุตสาหกรรมมีการพัฒนากระบวนการผลิตเพื่อลดปริมาณการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้มากที่สุด

การนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ มาเป็นแหล่งวัตถุดิบในการสังเคราะห์สารอื่นๆ ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ เช่น เมทานอล เอทานอล ไฮโดรคาร์บอนต่างๆ

(Zhang *et al.*, 2012b) โดยผ่านปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 hydrogenation reaction) เป็นแนวทางหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการแก้ปัญหาภาวะโลกร้อนจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งทำให้เกิดงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมากมายเช่น การใช้โลหะอัลคาไลน์ (Alkali) เป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยให้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์มวลโมเลกุลสูงที่อุณหภูมิและความดันสูง หรือการใช้โลหะโรเดียม (Rh) บนตัวรองรับซีเรียมและเซอร์โคเนีย (Ce-ZrO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มร้อยละการแปลงผันและการเลือกเข้าทำปฏิกิริยาของเอทานอล (Liu *et al.*, 2011) แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนใหญ่ต้องใช้ อุณหภูมิและความดันสูงจึงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวเช่น โรเดียม (Rh) จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและความดันต่ำ แต่เนื่องจากโลหะโรเดียมมีราคาแพง ดังนั้นโครงการงานวิจัยนี้จึงต้องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและความดันต่ำ โดยเลือกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตสารเคมีอื่นๆ ที่มีมูลค่าสูงกว่า มีประโยชน์มากกว่าเพื่อลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สะสมในบรรยากาศ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะร่วมทองแดง สังกะสี อะลูมิเนียม บนตัวรองรับซิลิกาและไททาเนีย ($\text{Cu-Zn-Al/SiO}_2\text{-TiO}_2$) เพราะโลหะร่วมทองแดง สังกะสี อะลูมิเนียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์ได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ (Surisetty *et al.*, 2011) และตัวรองรับผสมซิลิกาและไททาเนีย ด้วยความที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวมาก จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในด้านการกระจายตัว และพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการเกิดสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำได้โดยการศึกษา ปริมาณโลหะทองแดง สังกะสี อะลูมิเนียม บนตัวรองรับซิลิกาและไททาเนีย อัตราส่วนองค์ประกอบของโลหะทองแดง สังกะสี และอะลูมิเนียม ลำดับในกระบวนการจุ่มชุบของโลหะทองแดงและสังกะสี

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ จากสารตั้งต้นคือ TTIP (Titanium(IV) isopropoxide) และ TEOS (Tetraethyl orthosilicate) ด้วยกระบวนการ โซล-เจล (Sol-gel method)
2. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Zn-Al/SiO}_2\text{-TiO}_2$ ด้วยการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation)
3. เพื่อศึกษาปริมาณและอัตราส่วนของโลหะ Cu-Zn-Al บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 Hydrogenation)
4. เพื่อศึกษาลำดับการจุ่มชุบของโลหะ Cu และ Zn บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 Hydrogenation reaction)

ขอบเขตของงานวิจัย

1. ใช้วิธีจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้กระบวนการ sol-gel ในการสังเคราะห์ตัวรองรับ
2. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (pack bed) โดยสารป้อนเป็นก๊าซผสม CO_2/H_2 ในอัตราส่วน 1:3 ที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตร/นาที
3. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ถูกศึกษาที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 15 บรรยากาศ
4. ศึกษาปฏิกิริยาด้วยการหาการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละการเลือกเกิดของแต่ละผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มมูลค่าเพิ่มและลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ

การตรวจเอกสาร

1. ก๊าซเรือนกระจกกับภาวะโลกร้อน

ก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gas) คือก๊าซที่มีอยู่ในบรรยากาศที่ทำให้การถ่ายเทความร้อนสู่อวกาศลดลง จึงมีผลต่ออุณหภูมิในบรรยากาศผ่านปรากฏการณ์เรือนกระจก ก๊าซเรือนกระจกมีความจำเป็นและมีความสำคัญต่อการรักษาระดับอุณหภูมิของโลก หากปราศจากก๊าซเรือนกระจกโลกจะหนาวเย็นจนสิ่งมีชีวิตอยู่อาศัยไม่ได้ แต่การมีก๊าซเรือนกระจกมากเกินไปก็เป็นเหตุให้อุณหภูมิสูงขึ้นถึงระดับเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ก๊าซเรือนกระจกเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยคือ ไอน้ำ (H_2O) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) มีเทน (CH_4) ไนตรัสออกไซด์ (NO_x) โอโซน (O_3) และคลอโรฟลูโอโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbon) ก๊าซเรือนกระจกเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและจากกระบวนการอุตสาหกรรม

การเกิดภาวะเรือนกระจกเกิดจาก เมื่อดวงอาทิตย์แผ่รังสีความร้อนคลื่นสั้นมาสู่ผิวโลก รังสีส่วนที่ถูกดูดกลืนไว้บนผิวโลกได้แผ่กระจายพลังงานที่มีช่วงความยาวคลื่นยาวกว่าของดวงอาทิตย์ โดยมีช่วงยาวที่สุดที่ อินฟราเรด หรือที่ประมาณ 10 ไมโครเมตร ซึ่งชั้นบรรยากาศของโลกจะดูดซับพลังงานที่มีช่วงความยาวคลื่นมากที่แผ่กระจายมาจากโลกได้ดี การที่รังสีคลื่นสั้นของดวงอาทิตย์ผ่านชั้นบรรยากาศของโลกเข้ามาสู่ผิวโลก และรังสีคลื่นสั้นถูกผิวโลกสะท้อนเปลี่ยนเป็นรังสีคลื่นยาว ซึ่งรังสีคลื่นยาวจะไม่สามารถผ่านชั้นบรรยากาศออกสู่อวกาศได้ เนื่องจากถูกดูดกลืนด้วยก๊าซเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศของโลก ทำให้โลกมีอุณหภูมิที่สูงขึ้นและส่งผลกระทบในด้านต่างๆ เช่น

1.1 ผลกระทบต่อสภาพภูมิอากาศ

สภาวะโลกร้อนที่มนุษย์สร้างขึ้นได้ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นตลอดศตวรรษที่ผ่านมา โดยนักวิทยาศาสตร์สามารถพิสูจน์ให้เห็นได้ว่าสภาวะโลกร้อนได้ส่งผลกระทบถึงความดันบรรยากาศ และการเปลี่ยนแปลงในความดันบรรยากาศนี้เองที่มีอิทธิพลต่อภูมิอากาศโลก เพราะความดันอากาศจะควบคุมการไหลเวียนบรรยากาศ ดังนั้นจึงมีอิทธิพลต่อการเคลื่อนไหวของความชื้น โดยการเปลี่ยนแปลงนี้จะส่งผลกระทบต่อปริมาณของฝนที่ตก อุณหภูมิ ลม และพายุ

1.2 ผลกระทบต่อแหล่งน้ำ

เมื่อมีฝนตกหนักขึ้น จนเกิดอุทกภัยและแผ่นดินถล่ม ดินอันอุดมสมบูรณ์จะถูกพัดพาไปตามลำน้ำเกิดเป็นความขุ่นของสายน้ำ ที่เมื่อตกตะกอนจะสร้างความตื้นเขินให้แก่แหล่งน้ำ เมื่อสายน้ำขุ่นไหลออกสู่ชายฝั่งจะทำลายแนวปะการัง แหล่งอาศัยและอนุบาลสัตว์น้ำ นอกจากนั้นแล้วตะกอนดินที่มีปริมาณธาตุไนโตรเจนสูง ยังช่วยเร่งการเจริญเติบโตของสาหร่ายตามชายฝั่ง เมื่อสาหร่ายเหล่านี้ตายลง จะเกิดการเน่าเสีย ที่ลดปริมาณออกซิเจนในน้ำจนเป็นอันตรายต่อสัตว์น้ำ

1.3 ผลกระทบต่อแหล่งพลังงาน

ผลกระทบที่อาจเกิดขึ้นต่อแหล่งพลังงาน เกิดขึ้นกับกิจกรรมขุดเจาะน้ำมันในมหาสมุทรที่อยู่ใต้อิทธิพลของสภาพภูมิอากาศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดพายุหมุนที่รุนแรงข่มเป็นอุปสรรคในการขุดเจาะน้ำมันในทะเลและมหาสมุทร วาตภัยอาจกระหน่ำแท่นขุดเจาะน้ำมันในทะเลจนอัปปาง การผลิตไฟฟ้าด้วยพลังงานน้ำ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานลม ก็อยู่ในข่ายที่จะได้รับผลกระทบจากความแปรปรวนของสภาพภูมิอากาศมากกว่าการผลิตพลังงานรูปแบบอื่นๆ โดยเฉพาะระดับน้ำที่ลดลงอย่างมากของเขื่อนในหน้าแล้ง ทำให้มีปริมาณน้ำไม่พอต่อการผลิตไฟฟ้า

1.4 ผลกระทบต่อระดับน้ำทะเลและที่อยู่อาศัยของมนุษย์

นักวิทยาศาสตร์คาดว่าถ้าอุณหภูมิโดยเฉลี่ยของโลกเพิ่มขึ้นอีก 0.3°C จะทำให้ธารน้ำแข็ง (glacier) เกิดการละลายจนระดับน้ำในมหาสมุทรเพิ่มขึ้นอีก 100 เมตร การขยายตัวของมหาสมุทรทำให้เมืองที่อยู่บริเวณชายฝั่งทะเลและที่ราบลุ่มปากแม่น้ำ ที่อยู่สูงจากระดับน้ำทะเลไม่มาก จะถูกน้ำท่วม จนมนุษย์ต้องมีการย้ายถิ่นฐานใหม่ ซึ่งมีผลกระทบต่อสภาพความเป็นอยู่และสภาพสังคม

1.5 ผลกระทบต่อการเกษตรกรรม

ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มสูงขึ้นจะเร่งการเจริญเติบโตของพืช แต่ในบริเวณที่มีการจัดสรรน้ำในการชลประทานได้ไม่เพียงพอต่อความต้องการในการเกษตรกรรม อากาศที่ร้อนขึ้นจะเร่งการระเหยและการคายน้ำของพืช ทำให้พืชเกิดอาการเหี่ยวแห้งตาย ในขณะที่เดียวกันอากาศร้อนยังเร่งการเจริญเติบโตของแมลงและจุลินทรีย์บางชนิดที่ทำลายพืช

1.6 ผลกระทบต่อระบบนิเวศวิทยาของโลก

ระดับน้ำทะเลที่สูงและอุ่นขึ้น ทำให้สัตว์และพืชต่างๆต้องปรับตัวอย่างหนักเพื่อความอยู่รอด และถ้าปรับตัวไม่ได้ก็จะล้มตายลง เช่นในปี 1998 อุณหภูมิที่สูงขึ้นของน้ำทะเลได้ทำลายปะการังของโลกไป ร้อยละ 10 และส่งผลกระทบต่อการสืบพันธุ์ของสัตว์และปลาน้ำเย็น นอกจากนี้ระดับน้ำที่สูงขึ้นยังทำให้เกิดการสูญพันธุ์ของกบ 50 ชนิดในป่าของคอสตาริกา (Coata Rica) ในมหาสมุทรอาร์กติกแมวน้ำและหมีขาว กำลังเผชิญชะตากรรมที่เลวร้ายจากช่วงฤดูหนาวที่สั้นลง ส่วนดินแดนในเขตร้อนจะมีพายุฤดูร้อนเกิดบ่อยและรุนแรงขึ้น โดยระดับน้ำทะเลที่สูงขึ้นทำให้เกิดการสูญเสียของผลิตผลทางการเกษตรและมีการระบาดของแมลงและเชื้อโรคหลายชนิด นอกจากนี้การระบาดนี้ยังค่อยๆลามขึ้นไปในดินแดนทางขั้วโลกและที่สูงตามยอดเขาที่เคหหนาวเย็น

1.7 การสะท้อนรังสีดวงอาทิตย์ที่ผิดปกติบนผิวโลก

นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบว่าความผิดปกติในการสะท้อนรังสีดวงอาทิตย์ของโลกในฤดูกาลต่างๆ มีสาเหตุมาจากการตัดไม้ทำลายป่าในเขตร้อนชื้น และการหายไปของน้ำแข็งที่ขั้วโลก เนื่องจากแถบเส้นศูนย์สูตรเป็นบริเวณที่ได้รับแสงอาทิตย์มากที่สุด ดังนั้นการหายไปของป่าในเขตร้อนชื้น จึงทำให้การสะท้อนรังสีของโลกผิดปกติไป ซึ่งจะสัมพันธ์กับความผิดปกติของปริมาณน้ำฝนที่ตก

1.8 ผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์

การเพิ่มอุณหภูมิของอากาศทำให้เกิดผลกระทบด้านสุขภาพและอนามัยของมนุษย์ทั้งโดยตรงและโดยอ้อม อากาศที่ร้อนและมีความชื้นสูงจะบั่นทอนสุขภาพในการทำงานของมนุษย์ ก่อให้เกิดความกดดันต่อสภาพร่างกายและจิตใจ ร่างกายจึงมีภูมิคุ้มกันที่ต่ำลงจนง่ายต่อการรับเชื้อโรคที่แพร่กระจายอยู่ในอากาศ โดยอุณหภูมิและความชื้นที่สูงเกินไปอาจทำให้ร่างกายปรับตัวไม่ทันจนเกิดการเสียชีวิตได้ เช่นกรณีคลื่นความร้อน (heat wave) ที่แผ่ขยายสู่ เมืองชิคาโก ประเทศสหรัฐอเมริกา ในปี 1995 ทำให้มีผู้สูงอายุ เด็กและคนป่วย เสียชีวิต 739 คนภายในเวลา 1 สัปดาห์ เมื่ออุณหภูมิสูง 37°C ที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 และในเดือนสิงหาคม ปี ค.ศ 2003 คลื่นความร้อนได้ทำให้คนยุโรปเสียชีวิตประมาณ 35,000 คน โดยเฉพาะที่ฝรั่งเศสแห่งเดียวมีคนเสียชีวิตถึง 14,802 คน โดยอากาศอุ่นขึ้นที่รุนแรงของคลื่นความร้อน ทำให้ร่างกายของมนุษย์สูญเสียน้ำอย่างมาก จนจิตใจเกิดความสับสน มีปัญหาต่อระบบการหายใจ อากาศร้อนทำให้เลือดสูญเสียความสามารถในการจับตัวเป็นก้อน เกิดเลือดออกตามทวารและอวัยวะต่างๆเช่น หู ตา จมูก ปาก เป็นต้น

2. ชนิดของก๊าซเรือนกระจก

แม้ว่าก๊าซไนโตรเจน และออกซิเจนจะเป็นองค์ประกอบหลักในชั้นบรรยากาศของโลก แต่ไม่มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิของโลกเนื่องจากมีลักษณะโมเลกุลเป็น โมเลกุลอะตอมคู่ชนิดนิวเคลียสเอกพันธ์ (homonuclear diatomic molecules) ซึ่งไม่ดูดกลืนหรือปล่อยรังสีอินฟราเรด ในทางตรงข้าม ก๊าซโมเลกุลใหญ่ เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน แม้จะอยู่ในบรรยากาศเพียงเล็กน้อย แต่มีความสามารถในการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ทำให้อุณหภูมิของโลกร้อนขึ้น ก๊าซเรือนกระจกที่สำคัญ คือ

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในชั้นบรรยากาศเกิดจากธรรมชาติและเกิดจากฝีมือมนุษย์เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ของรถยนต์ หรือเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ การตัดไม้ทำลายป่าเพื่อใช้เป็นที่อยู่อาศัย แม้กระทั่งการหายใจของมนุษย์ ทั้งหมดนับเป็นการเพิ่มปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศให้มากขึ้น โดยนักวิทยาศาสตร์คาดการณ์ว่า ในอีก 100 ปีข้างหน้า ถ้าไม่มีการแก้ไขหรือชะลอการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเป็น 1000 ppm

ก๊าซมีเทน เป็นก๊าซที่เกิดจากการปลูกข้าว การเลี้ยงสัตว์ และการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล แม้ว่าก๊าซมีเทนในบรรยากาศจะมีเพียงเล็กน้อย แต่โมเลกุลของก๊าซมีเทนสามารถดูดกลืนรังสีความร้อนได้มากกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ถึง 25 เท่า

ก๊าซโอโซนระดับผิวโลก เมื่ออยู่ในชั้นบรรยากาศสูงๆ ก๊าซโอโซนจะช่วยปกป้องโลกจากรังสีอัลตราไวโอเล็ต แต่โอโซนที่อยู่ในระดับผิวโลก จะทำหน้าที่เป็นสารออกซิแดนท์ และมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเช่นกัน

ก๊าซไนตรัสออกไซด์ โรงงานอุตสาหกรรมที่ผลิตเส้นใยในลอน อุตสาหกรรมเคมี และพลาสติก จะใช้กรดไนตริกที่เป็นสารตั้งต้นในการเกิดก๊าซไนตรัสออกไซด์ในกระบวนการผลิต รวมไปถึงการใช้ปุ๋ยในทางเกษตรกรรม เนื่องด้วยการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของโรงงานอุตสาหกรรม ทำให้เกิดการปล่อยก๊าซไนตรัสออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้ความร้อนในชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้น

ก๊าซซีเอฟ₄ เป็นก๊าซที่มีสารประกอบคลอโรฟลูออโรคาร์บอน มีอยู่ในเครื่องปรับอากาศ ตู้เย็น สเปร์ย น้ำยาดับเพลิง เป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดช่องว่างของโอโซนในบรรยากาศ ทำให้รังสีอุตราไวโอเลตส่องลงมาถึงพื้นโลกได้มากขึ้น แม้ว่าปัจจุบันทั่วโลกจะมีการณรงค์การลดการปล่อยก๊าซซีเอฟ₄ ลงถึง 40% แต่ก็ยังมีก๊าซซีเอฟ₄ สะสมอยู่มากในชั้นบรรยากาศ

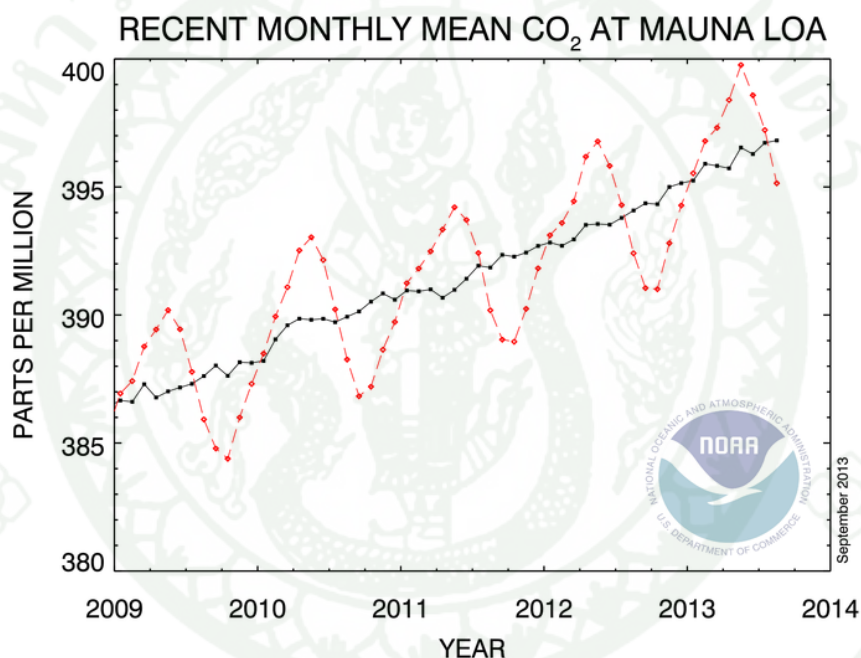
3. คาร์บอนไดออกไซด์

คาร์บอนไดออกไซด์ คือ สารประกอบคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ ลอยตัวอยู่ในชั้นบรรยากาศของโลก ประกอบด้วย คาร์บอน 1 อะตอม และออกซิเจน 2 อะตอม ในหนึ่งโมเลกุล ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ CO₂ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1630 โดย Jean Baptista van Helmont จากการหมักเบียร์ และตั้งชื่อว่า “ก๊าซซิลเวสเตอร์” (Sylvestre gas) หรือหมายถึงก๊าซที่ได้จากต้นไม้ ต่อมาอีก 124 ปี Joseph Black ได้ศึกษาและสามารถเตรียมก๊าซชนิดนี้ขึ้นมาได้จากการผสมระหว่างขอล์กกับกรดเจือจาง หรือถ่านกับออกซิเจน ต่อมาในปี ค.ศ. 1781 Lavoisier พบธาตุที่เป็นส่วนประกอบจึงตั้งชื่อใหม่ว่า “กรดคาร์บอนิก”

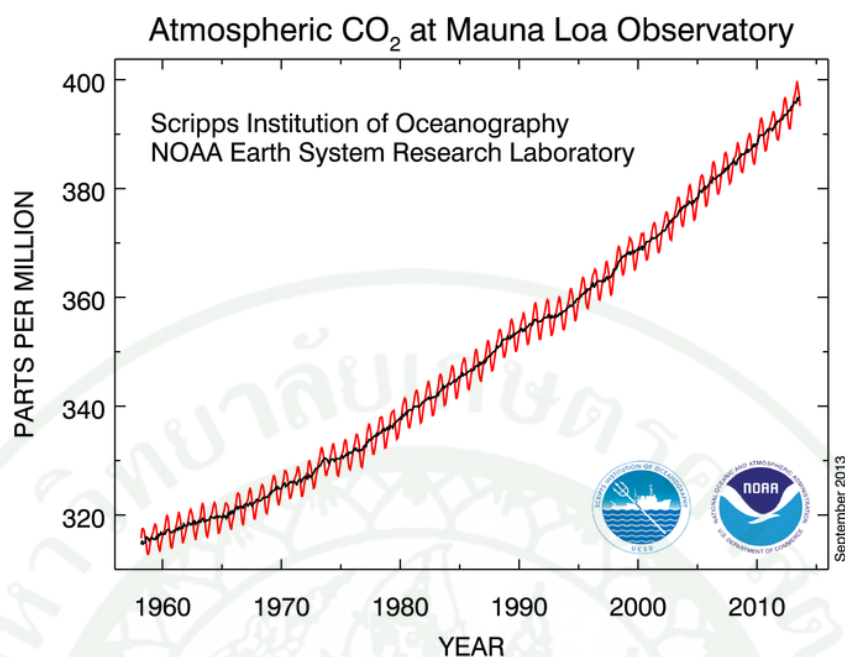
คาร์บอนไดออกไซด์นั้นอยู่ในรูปของสารประกอบทางเคมีที่มาจากธาตุคาร์บอน ซึ่งเป็นธาตุที่มีความสำคัญในองค์ประกอบทางเคมีของสิ่งมีชีวิตทุกชนิด ตั้งแต่สิ่งมีชีวิตเซลล์เดียวไปจนถึงสิ่งมีชีวิตหลายเซลล์ที่มีระบบการทำงานของอวัยวะที่ซับซ้อน โดยคาร์บอนจะอยู่ในรูปของสารประกอบคาร์บอนที่สิ่งมีชีวิตเหล่านั้นเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพความสำคัญภายในองค์ประกอบนั้นๆ โดยสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดจะต้องมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ แหล่งที่มาของคาร์บอนจึงมีอยู่ทั้งที่อยู่ในพื้นดิน ชั้นหิน แหล่งน้ำ และชั้นบรรยากาศ คาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นได้หลายลักษณะ เช่น ภูเขาไฟระเบิด การหายใจของ สิ่งมีชีวิต หรือการเผาไหม้และถ่านหิน ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืช เพื่อใช้คาร์บอนในการสังเคราะห์คาร์โบไฮเดรต จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงนี้ พืชจะปลดปล่อยก๊าซออกซิเจนออกมาสู่บรรยากาศ การนำคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชจึงเป็นการลดก๊าซเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศลงได้

การศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ กับอุณหภูมิเฉลี่ยของโลก พบว่าการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก จะทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น นักวิทยาศาสตร์จึงทำการสำรวจเพื่อวัดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของโลกย้อนกลับไปที่เมื่อ 650,000 ปีก่อน โดยทำการวิเคราะห์แท่งน้ำแข็ง Vostok ice core

ที่ขุดเจาะจากทวีปแอนตาร์กติกา โดยทำการวิเคราะห์ฟองอากาศที่กักเก็บอยู่ในแท่งน้ำแข็ง ทำให้เข้าใจถึงปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ช่วงเวลานั้น เรื่องที่น่าสนใจก็คือ ตลอดระยะเวลา 650,000 ปีที่ผ่านมา ไม่มีช่วงเวลาใดเลยที่ชั้นบรรยากาศโลกมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูงเกินระดับ 300 ppm เหมือนในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ทำนายว่า ถ้าปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศสูงถึง 450 ppm เมื่อใดจะก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ต่อสภาพอากาศอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ คาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซเรือนกระจกที่มีปริมาณการเพิ่มขึ้นสูงกว่าบรรดาก๊าซเรือนกระจกอื่น ๆ อย่างเห็นได้ชัดเจน และก็มีแนวโน้มว่าจะสูงขึ้นอีกในปริมาณมหาศาลในอนาคต ตามภาพที่ 1 และ 2



ภาพที่ 1 ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศของโลกในแต่ละเดือน



ภาพที่ 2 ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศของโลกในแต่ละปี

4. วัสดุรูพรุน

วัสดุรูพรุน คือ ของแข็งที่มีรูพรุน โดยทั่วไปวัสดุรูพรุนมีสัดส่วนปริมาตรของรูพรุนต่อปริมาตรทั้งหมด (Porosity) อยู่ในช่วง 0.2 - 0.95 ซึ่งวัสดุรูพรุนถูกนำมาใช้ในปัจจุบัน เช่น การทำน้ำดื่มให้สะอาดโดยถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) หรือวัสดุเซรามิกที่มีรูพรุน

รูพรุนที่เกิดขึ้นในวัสดุสามารถจำแนกออกได้เป็น 2 ชนิด

1. รูพรุนแบบเปิด คือ รูพรุนที่เชื่อมต่อกับภายนอกวัสดุ
2. รูพรุนแบบปิด คือ รูพรุนที่ไม่เชื่อมต่อกับภายนอก ซึ่งอาจมีของไหลบรรจุอยู่ โดยส่วนใหญ่ใช้สำหรับการป้องกันความร้อนหรือเสียง

ในการนำวัสดุรูพรุนไปใช้งานต้องคำนึงถึงขนาดของรูพรุน ในกรณีรูพรุนมีขนาดระดับอะตอมจะใช้สำหรับการแยกก๊าซหรือการเร่งปฏิกิริยาเคมี เช่น ซีโอไลต์ (Zeolite) ซิลิกาเจล (Silica Gel)

ตารางที่ 1 การใช้งานวัสดุพอร์นแบบต่างๆ

	Filter	Catalyst	Bioreactor	Gas distributor
Open porosity (%)	>30	>30	>30	>30
Pore size	Appropriate size, depending on applications	Appropriate size, depending on applications	For bacteria: 5-30 μm For enzymes: 10-100 nm	> μm
PSD^a	Narrow	Narrow (depending on applications, bimodal)	Narrow (depending on applications, bimodal)	Narrow
SSA^b	Depending on applications	1-2000 m^2/g	>1 m^2/g	Depending on pore size
Permeability	High	Depending on applications	Depending on applications	High
Mechanical strength	High	Depending on applications	High	High, depending on applications

^a PSD = pore size distribution, ^b SSA = specific surface area per unit volume

ที่มา: Kozo *et al.* (1998)

การจัดแบ่งประเภทวัสดุพูน

การจัดแบ่งประเภทวัสดุพูนสามารถทำได้หลายชนิด เช่น แบ่งตามขนาดของรูพูน แบ่งตามลักษณะรูปร่างของรูพูน วัสดุ และวิธีการผลิต ซึ่งการแบ่งประเภทโดยขนาดและรูปร่างของรูพูนมีประโยชน์ในการพิจารณาเพื่อนำวัสดุพูนไปใช้งาน

การจัดแบ่งประเภทของวัสดุพูนตามวัสดุจะขึ้นกับคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ เช่น ความแข็งแรง การทนความร้อน คุณสมบัติทางเคมีของวัสดุ เป็นต้น

ตารางที่ 2 การจัดแบ่งประเภทของวัสดุพูนตามชนิดของวัสดุ

	Polymer	Metal	Glass	Ceramic
Density	Low	High	Medium	Medium
Permeability	Low	High	High	High
Strength	Medium	String	Strong	Strong
Pore size	Controllable	Controllable	Controllable	Controllable
Thermal resistance	Low	High	High	Very high
Chemical resistance	Medium	High	High	Very high
Life time	Short	Long	Long	Long
Machinability	Very good	Good	Poor	Poor
Cost	Low	Medium	High	Medium

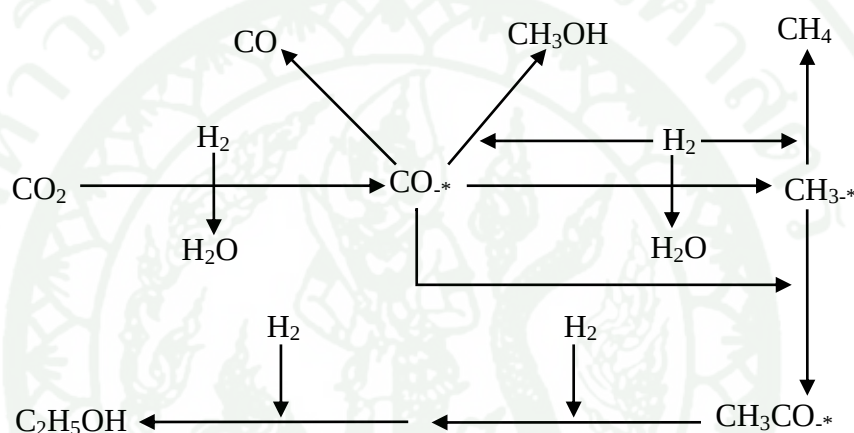
ที่มา: Kozo *et al.* (1998)

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ได้จัดแบ่งประเภทของวัสดุมีรูพรุนตามขนาดของรูพรุน ดังนี้

1. วัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous Material) คือ วัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ได้แก่ Metal Organic Framework (MOF) นิยมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ และการแลกเปลี่ยนไอออน
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)

5. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation reaction)

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนหมายถึง การเพิ่มไฮโดรเจน ให้กับโมเลกุล เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวในสารอินทรีย์ คือมีพันธะคู่ที่อะตอมของคาร์บอน โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปทำพันธะกับอะตอมของคาร์บอนจนเกิดพันธะเดี่ยวรอบๆ คาร์บอนครบ 4 พันธะ ซึ่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้ส่วนใหญ่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา (Hudlicky and Milos, 1996)



ภาพที่ 3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์

ที่มา : Kusama *et al.* (1997)

หรืออาจแสดงได้ดังข้อมูลในตารางที่ 3 ซึ่งแสดงปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy)

ตารางที่ 3 ข้อมูลเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารไฮโดรคาร์บอน

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในคาร์บอนไดออกไซด์	ΔG^0 , (kJ)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	257.15
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	58.66
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	55.73
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	28.49
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.9
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-113.9

ที่มา: Aresta *et al.* (1992)

กระบวนการนี้มีประโยชน์ในด้านเกษตรศาสตร์และในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ได้แก่ โรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม โดยเริ่มจากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่ คือ คอปเปอร์ (Cu) นิกเกิล (Ni) รองลงมาคือ แพลตินัม (Pt) และแพลลาเดียม (Pd) ซึ่งเป็นตัวเร่งที่มีความว่องไวและความสามารถในการเลือกเข้าทำปฏิกิริยาสูง อย่างไรก็ตามตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพส่วนใหญ่มีราคาสูง

6. การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch synthesis)

กระบวนการฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Process) ถูกค้นพบโดย Franz Fischer และ Hans Tropsch ในปี ค.ศ.1922 ซึ่งจะเป็กระบวนการหนึ่งที่ใช้ในสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารอินทรีย์ที่ประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ยังอาจพบผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเช่น แอลกอฮอล์ (alcohol) หรือ อัลดีไฮด์ (aldehyde) กระบวนการฟิชเชอร์โทรปสามารถเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) ซึ่งเป็นก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิด เช่น ก๊าซโซลีน (Gasoline) แวกซ์ (Waxes) และน้ำ (Davis, 2001) กระบวนการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปนิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ให้ได้เชื้อเพลิงซึ่งสามารถนำมาเป็นพลังงานทดแทนได้ (Takeshita and Yamaji, 2008) ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมคือ ก๊าซธรรมชาติ (Natural Gas) ที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซ

มีเทนเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงที่ได้จากการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรมีคุณภาพสูง เนื่องจากมีความเป็นอะโรมาติก (aromaticity) ต่ำ และไม่มีส่วนประกอบของซัลเฟอร์ (sulfur) เชื้อเพลิงที่ได้จะประกอบด้วย แอลฟิจี แก๊สโซลีน น้ำมันดีเซล และน้ำมันเจ็ท

7. แอลกอฮอล์

คำว่า “แอลกอฮอล์” มาจากภาษาอารบิกในยุคแรกคือคำว่า “al – huhl” ตามรากศัพท์เดิม แปลว่า “กำลัง (The Power)” แต่ภายหลังหมายถึง “สารที่มีกลิ่นหอม (The Essence)” แอลกอฮอล์ (Alcohol) คือ สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เป็นหมู่ฟังก์ชันต่อกับอะตอมของคาร์บอนในหมู่แอลคิล หรือเอริล มีสูตรทั่วไป คือ R-OH ตัวอย่างเช่น CH_3OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ เป็นต้น

7.1 สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ประกอบด้วยหมู่ R-O-H ทำให้แอลกอฮอล์เป็นโมเลกุลมีขั้ว เนื่องจากการเหนี่ยวนำของออกซิเจนที่มีสภาพไฟฟ้าเป็นลบสูงกว่าคาร์บอนและไฮโดรเจน ทำให้ออกซิเจนมีประจุเป็นลบเล็กน้อย ส่วนคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นบวกเล็กน้อย เมื่ออยู่ในภาวะที่เป็นแอลกอฮอล์สัมบูรณ์ (Absolute Alcohol) แอลกอฮอล์สามารถก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ โดยเกิดแรงดึงดูดกันระหว่างประจุที่เป็นลบเล็กน้อยของออกซิเจนกับประจุที่เป็นบวกเล็กน้อยของไฮโดรเจนอีกโมเลกุลหนึ่ง และแอลกอฮอล์ยังสามารถก่อพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ จึงทำให้ละลายน้ำได้ เมื่อแอลกอฮอล์ละลายน้ำหมู่ไฮดรอกซิลในแอลกอฮอล์จะไม่แตกตัวเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เนื่องจากพันธะระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่แอลคิลในแอลกอฮอล์เป็นพันธะโคเวเลนต์ โมเลกุลของแอลกอฮอล์มีทั้งส่วนที่มีขั้ว คือ หมู่ไฮดรอกซิล และส่วนที่ไม่มีขั้ว คือ หมู่แอลคิล

จุดเดือดของแอลกอฮอล์จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่ม ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มแรงกระจาย (Dispersion Force) เกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของกลุ่มอิเล็กตรอน ของอะตอมหรือโมเลกุล ที่มีหรือไม่มีโมเมนต์ขั้วคู่ก็ได้ ทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ชั่วคราขึ้นเรียกแรงดึงดูดระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่ชั่วคราระหว่างอะตอม หรือโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันว่าแรงกระจายระหว่างส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุล เช่น เอทานอล (78 องศาเซลเซียส) 1-โพรพานอล (97 องศาเซลเซียส) และ 1-บิวทานอล (117 องศาเซลเซียส)

แอลกอฮอล์ที่โมเลกุลมีคาร์บอน 1 ถึง 3 อะตอม ละลายน้ำได้ดี เพราะแอลกอฮอล์มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นส่วนที่มีขั้วในโมเลกุลเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ทำให้แอลกอฮอล์ละลายน้ำ แต่เมื่อมีจำนวนคาร์บอนอะตอมมากขึ้น จะละลายน้ำได้น้อยลง เนื่องจากขนาดของโมเลกุลใหญ่ขึ้น ส่วนที่ไม่มีขั้วมีมากขึ้น สภาพขั้วของโมเลกุลจะอ่อนลง ส่งผลให้ละลายน้ำได้น้อยลง การละลายน้ำของแอลกอฮอล์ยังขึ้นอยู่กับรูปร่างโมเลกุล ตำแหน่ง และจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลด้วย

7.2 สมบัติทางเคมีของแอลกอฮอล์

1. ทำปฏิกิริยากับ ออกซิเจน ดัดไฟง่ายเมื่อมีเปลวไฟได้ และความร้อนไม่มีเขม่า
2. ทำหน้าที่ได้ทั้งกรดและเบส แต่เป็นกรดและเบสที่อ่อน ซึ่งทำหน้าที่คล้ายกัน คือ ทำปฏิกิริยากับโลหะบางชนิด เช่น โซเดียมและโพแทสเซียมได้ก๊าซทำปฏิกิริยากับเบสได้เกลือไอออน
3. ทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ได้สารประกอบเอสเทอร์
4. ทำให้ร้อนโดยมีเข้มข้นเป็นตัวเร่งจะเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำ (Dehydration) ได้สารอีเทอร์ หรือ แอลคีน แล้วแต่อุณหภูมิที่ใช้

7.3 การจำแนกประเภทของแอลกอฮอล์

ในการแบ่งประเภทของแอลกอฮอล์จะแบ่งตามจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล ได้ดังนี้

1. โมโนไฮดริกแอลกอฮอล์ (Monohydric Alcohol) คือ แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหมู่เดียว แบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ

1.1 แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ คือ หมู่ไฮดรอกซิลเกาะที่คาร์บอนปฐมภูมิ หรือคาร์บอน 2 อะตอมที่มีไฮโดรเจน 2 อะตอม

1.2 แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ คือ หมู่ไฮดรอกซิลเกาะที่คาร์บอนทุติยภูมิ หรือคาร์บอน 2 อะตอมที่มีไฮโดรเจน 1 อะตอม

1.3 แอลกอฮอล์ตติยภูมิ คือ หมู่ไฮดรอกซิลเกาะที่คาร์บอนตติยภูมิ หรือคาร์บอน 2 อะตอมที่ไม่มีไฮโดรเจน อยู่เลย

2. โพลีไฮดริกแอลกอฮอล์ (Polyhydric Alcohol) คือ มีหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า 1 หมู่ แบ่งออกเป็น

2.1 ไดไฮดริก (Dihydric Alcohol) คือ มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่

2.2 ไตรไฮดริก (Trihydric Alcohol) คือ มีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่

7.4 การสังเคราะห์แอลกอฮอล์ในอุตสาหกรรม

แอลกอฮอล์หลายชนิดมีความสำคัญต่อการอุตสาหกรรมโดยอาจใช้เป็นตัวทำละลาย หรือเป็นสารมัธยฐานในการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆ ในที่นี้จะกล่าวถึงกระบวนการผลิตเมทานอลและเอทานอล

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

ในอดีตการเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการกลั่นไม้ (Wood Spirit) ซึ่งมีปริมาณน้อยมากไม่สามารถนำมาผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้ การผลิตเมทานอลในวงการอุตสาหกรรมเริ่มต้นโดยบริษัทบาฟ (BASF) ประเทศเยอรมันโดยใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320 ถึง 380 องศาเซลเซียส และความดัน 350 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งรู้จักกันดีในชื่อ กระบวนการความดันสูง ในปัจจุบันการผลิตในอุตสาหกรรมนั้นจะใช้เทคโนโลยีของบริษัท ไอซีไอ (ICI) ซึ่งเป็นกระบวนการความดันต่ำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม ที่ความดัน 50 ถึง 80 บาร์ และอุณหภูมิ 250 ถึง 280 องศาเซลเซียส

เมทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งรู้จักกันดีในชื่อ ก๊าซสังเคราะห์ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ($\text{CO}:\text{H}_2$ เท่ากับ 1:2) ดังแสดงในปฏิกิริยา โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 250 ถึง 280 องศาเซลเซียส และความดัน 60 ถึง 80 บรรยากาศ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง และสังกะสี โดยอาจมีออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



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



ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ที่มีการออกแบบระบบระบายความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนมาก จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ หากไม่มีการระบายความร้อนจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้

2. เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol or Ethyl Alcohol) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ต่ออยู่กับสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอน มีสูตรโมเลกุล คือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 46.07 จุดเดือดประมาณ 78 องศาเซลเซียส ติดไฟง่าย ให้เปลวไฟสีเงิน ไม่มีควัน มีคุณสมบัติดูดความชื้นและผสมกับน้ำได้ทุกส่วน เกิดจากการหมักพืชที่มีสารประเภทแป้งและน้ำตาล อ้อย บัทรูป แป้ง มันสำปะหลัง ข้าว ข้าวสาลี ข้าวบาร์เลย์ ข้าวฟ่าง เพื่อเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล แล้วเปลี่ยนน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ เมื่อทำให้เป็นแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ 95 เปอร์เซ็นต์ โดยการกลั่นจะเรียกว่า เอทานอล

เอทานอล สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. Anhydrous Ethanol เอทานอลที่มีน้ำอยู่น้อยมาก หรือเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ตั้งแต่ 99 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป ซึ่งสามารถใช้ผสมกับเชื้อเพลิงเบนซินได้ เอทานอลชนิดนี้ยังแบ่งย่อยได้อีก 2 ชนิด
 - 1.1 Denatured anhydrous ethanol เอทานอลที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยเติมสารปนเปื้อนลงในเอทานอลบริสุทธิ์เพื่อให้เอทานอลนั้นไม่สามารถดื่มได้
 - 1.2 Indentured anhydrous Ethanol เอทานอลบริสุทธิ์ที่ไม่มีสิ่งเจือปนลงไป สามารถใช้บริโภคได้

2. Hydrrous Ethanol การเอาเอทานอลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้งานเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันเป็นแบบ 95 เปอร์เซ็นต์ หรือ 99.5 เปอร์เซ็นต์ โดย แบบ 95 เปอร์เซ็นต์ จะใช้จากขบวนการกลั่นแบบธรรมดา มีน้ำผสมอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนแบบ 99.5 เปอร์เซ็นต์ มีน้ำผสมอยู่ 0.5 เปอร์เซ็นต์ และมีขบวนการเพิ่มเติมขึ้นมา 2 วิธี และการใช้สารดูดความชื้น

กระบวนการผลิตเอทานอล แบ่งได้เป็น 2 วิธี

1. การใช้กระบวนการทางเคมีเป็นการสังเคราะห์เอทานอล เอทานอลที่ได้เรียกว่า เอทานอลสังเคราะห์ (synthetic ethanol)
2. การใช้วิธีการทางชีวเคมีเพื่อผลิตเอทานอลเอทานอลที่ได้เรียกว่า ไบโอเอทานอล (Bio-Ethanol) โดยการใช้วัสดุการเกษตรที่มีองค์ประกอบประเภท แป้ง น้ำตาล หรือเซลลูโลสเป็นวัตถุดิบ

การผลิตเอทานอล สามารถแบ่งเป็น 4 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมวัตถุดิบ (Preparation of Feedstock) ถ้าเป็นมันสำปะหลัง จะแยกเหง้านำไปล้างให้ สะอาดแล้วคั้นให้ละเอียดเป็นแป้ง ได้วัตถุดิบแป้งมันสำปะหลัง

ขั้นตอนที่ 2 การย่อยแป้ง เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนแป้งให้เป็นน้ำตาลกลูโคส เพื่อให้มีสภาพเหมาะสมกับการหมักเอทานอลด้วยยีสต์ในขั้นต่อไป โดยวิธีการย่อยแป้งอาจใช้กรดย่อยแป้ง (Acid Hydrolysis) หรือใช้เอนไซม์ (Enzymatic Hydrolysis) ซึ่งวิธีการที่ใช้เอนไซม์เพื่อย่อยแป้งนั้น จะได้รับความนิยมมากกว่าเนื่องจากสะดวกและประหยัดต้นทุน โดยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน

ย่อยแป้งเพื่อให้แป้งมีโมเลกุลเล็กหรือทำให้เหลว (Liquefaction) เป็นการเตรียมแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้วิธีการต้มเคี่ยวน้ำแป้งสำปะหลังด้วยเอนไซม์ตัวที่ 1 คือ เอนไซม์ แอลฟาอะไมเลส (Alfa-Amylase) โดยเคี่ยว และรักษาอุณหภูมิที่ประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ย่อยแป้งให้ได้กลูโคสหรือย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาล (Saccharification) โดยทำให้น้ำแป้งสุกก่อนนำไปผสมเอนไซม์ตัวที่ 2 คือ กลูโคอะไมเลส (Glucoamylase) หรือเบต้าอะไมเลส (Beta-Amylase) เพื่อย่อยแป้งสุกให้เป็นน้ำตาลก่อนเข้าสู่กระบวนการการหมัก

ขั้นตอนที่ 3 กระบวนการเตรียมหัวเชื้อและการหมัก การเตรียมหัวเชื้อ (Inoculum) เพื่อให้ได้เชื้อจุลินทรีย์ที่แข็งแรง และมีปริมาณมากเพียงพอสำหรับการหมัก เมื่อเตรียมหัวเชื้อพร้อมแล้ว ก็เข้าสู่ขั้นตอนการหมัก โดยใช้เชื้อยีสต์ *Saccharomyces Cerevisiae* จากนั้นทำการปรับและควบคุมสภาวะของการหมัก เช่น อัตราการให้อากาศ อัตราการกวน ค่าพีเอช (pH) และอุณหภูมิ ใช้ระยะเวลาการหมัก ประมาณ 48 ชั่วโมง ที่พีเอช 4 ถึง 5 โดยทำการหมักในถังหมักที่ได้เตรียมไว้และใช้เครื่องควบคุมการหมัก (Biostat B) ยีสต์สายพันธุ์นี้ สามารถผลิตเอทานอลได้สูงและสามารถทนสภาพแวดล้อมที่มีเอทานอลได้ดีกว่าสายพันธุ์อื่น

ขั้นตอนที่ 4 การกลั่น (Distillation) ขั้นตอนนี้เป็นการกลั่นเพื่อผลิตเอทานอลและทำให้บริสุทธิ์ เป็นการแยกเอทานอลที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8 ถึง 12 โดยปริมาตร ออกจากน้ำหมักและน้ำสา โดยการกลั่นลำดับส่วนซึ่งสามารถแยกเอทานอลให้บริสุทธิ์ร้อยละ 95.6 โดยปริมาตร แต่การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

8. การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มชุบ (Impregnation)

วิธีการจุ่มชุบเป็นเทคนิคหนึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสัมผัสกันของของแข็งและของเหลวที่มีสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ไปเกาะที่พื้นผิวของตัวรองรับ

วิธีการทำได้แบ่งได้ 2 วิธี ใหญ่ ๆ คือ

1. การจุ่มชุบแบบแห้ง (Dry-Impregnation) จะทำการหยดสารละลายจนเต็มรูพรุนของสารตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจนพอดี โดยจะเกิดกระบวนการ 3 ขั้นตอน คือ

1. เกิดการถ่ายเทตัวถูกละลายเข้าสู่พื้นผิวภายในของตัวรองรับ
2. เกิดการแพร่ตัวถูกละลายเข้าสู่รูพรุนของตัวรองรับ
3. ตัวทำละลายถูกดูดซึมอยู่ที่บริเวณผนังของรูพรุน

2. การจุ่มชุบแบบเปียก (Wet-Impregnation) จะทำการจุ่มตัวรองรับลงในสารละลายที่มีโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดกระบวนการ 4 ขั้นตอน คือ

1. เกิดการถ่ายเทตัวถูกละลายที่บริเวณพื้นผิวภายนอกของตัวรองรับ
2. เกิดการถ่ายเทตัวถูกละลายเข้าสู่พื้นผิวภายในของตัวรองรับ
3. เกิดการแพร่ตัวถูกละลายเข้าสู่รูพรุนของตัวรองรับ
4. ตัวทำละลายถูกดูดซึมอยู่ที่บริเวณผนังของรูพรุน

9. วัสดุนาโน

วัสดุนาโน เป็นวัสดุที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร เนื่องจากขนาดเล็ก ทำให้มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักของสารสูงมาก ซึ่งได้มีการศึกษาสมบัติและพฤติกรรมต่างๆ เช่น สมบัติการนำไฟฟ้า สมบัติเชิงกล สมบัติทางแม่เหล็ก ที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาระบบอุตสาหกรรมในปัจจุบันเป็นอย่างมาก

9.1 สารประกอบออกไซด์ขนาดนาโน

ปัจจุบันมีการใช้งานสารประกอบโลหะออกไซด์อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเคมี ไม่ว่าจะเป็นใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้น ใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เพื่อเพิ่มคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีความเป็นไปได้สูงที่จะเกิดการพัฒนา เพื่อเพิ่มคุณสมบัติให้สารประกอบโลหะออกไซด์

ซิลิกา (SiO_2) เป็นสารประกอบกึ่งโลหะที่เป็นที่นิยมในกระบวนการอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก ซิลิกา สามารถใช้งานในรูปแบบของสารเติมแต่งในพลาสติก หรือยางเพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกล ความยืดหยุ่น รวมไปถึงมีความสามารถในการต่อต้านแบคทีเรีย

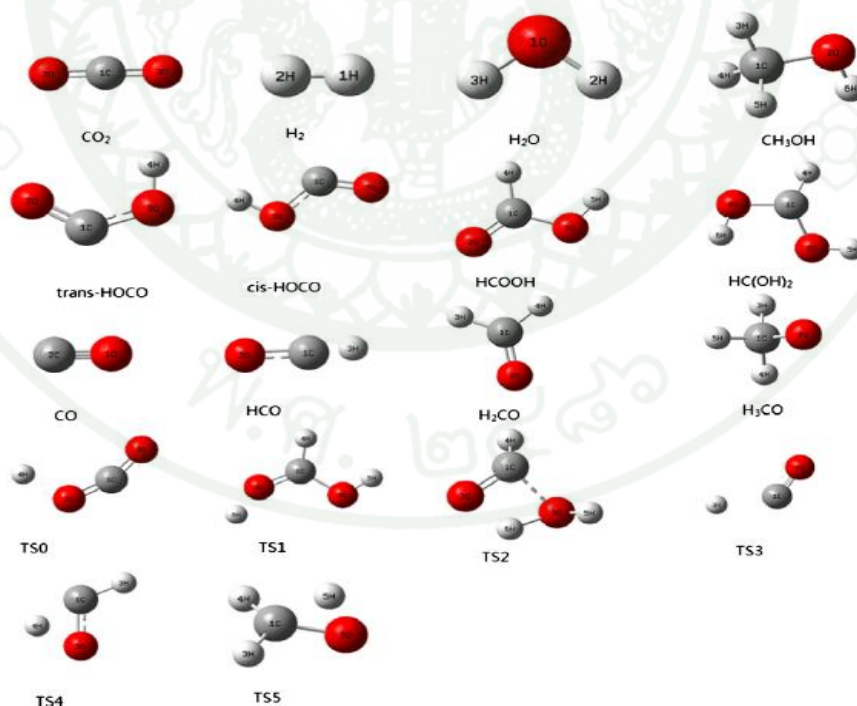
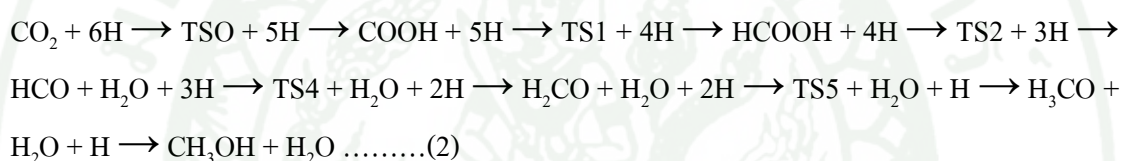
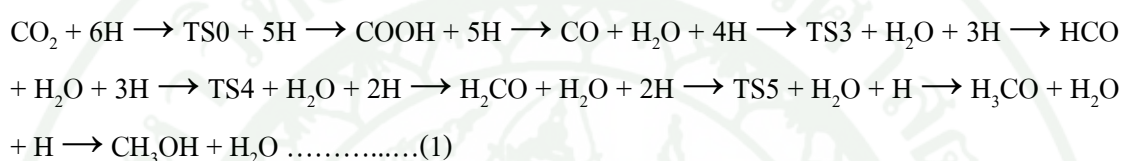
อะลูมินา (Al_2O_3) มีโครงสร้างหลากหลายรูปแบบ คือ γ -, δ - และ θ - Al_2O_3 คือทรานซิชั่นอะลูมินา ที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการทำปฏิกิริยา นำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ หรือเคลือบผิวได้ ขณะที่ α - Al_2O_3 สามารถนำมาใช้ในทางเซรามิกได้เนื่องจาก มีความทนทานต่ออุณหภูมิ การกัดกร่อนจากการเสียดสี มีความแข็งแรงสูง

ไททาเนีย (TiO_2) การใช้งานของสารไททาเนียขึ้นอยู่กับโครงสร้าง คือ ไททาเนียที่มีโครงสร้างแบบ Rutile จะถูกใช้ในอุตสาหกรรมสี ส่วนไททาเนียที่มีโครงสร้างแบบ Anatase เป็นที่ทราบกันดีว่านิยมใช้ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับแสง (photocatalytic reaction) และเนื่องจากมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้เป็นอย่างดี ไททาเนียยังถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมน้ำดื่ม และเครื่องสำอางอีกด้วย

10. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

10.1 ศักยภาพการเกิดเมทานอล

การศึกษากลไกการเกิดเมทานอลจากกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ hydrogenation) โดย (Tao *et al.*, 2013) ได้ใช้ Density functional theory (DFT) ในการศึกษาการเกิดเมทานอลในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจากการศึกษาพบเส้นทางกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ 2 เส้นทางที่ถูกลำเสนอ คือ



ภาพที่ 4 Optimized geometries for reactants, transition states, intermediates and products

ที่มา: Tao *et al.* (2013)

10.2 ศึกษาผลของการเติมโปรโมเตอร์ต่อการเกิดปฏิกิริยา

Zhang *et al.* (2012) ได้ศึกษาการใช้ SiO_2 และหรือ TiO_2 เป็นโปรโมเตอร์ในปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นำมาทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 533 เคลวิน ความดัน 26 บรรยากาศ ใช้อัตราส่วนเชิงปริมาตรของ $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ การทดลองให้ผลว่าการใช้ SiO_2 และหรือ TiO_2 เป็นโปรโมเตอร์ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งการใช้ SiO_2 และ TiO_2 ร่วมกันเป็นโปรโมเตอร์จะทำให้ค่าการแปลงผันของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มจาก 15.81 เปอร์เซ็นต์ เป็น 40.70 เปอร์เซ็นต์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอลเพิ่มจาก 23.31 เปอร์เซ็นต์ เป็น 41.17 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้โปรโมเตอร์ ซึ่งทั้งค่าการแปลงผันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของเมทานอลในปฏิกิริยาที่ใช้ SiO_2 และ TiO_2 เป็นโปรโมเตอร์ เป็นค่าที่มากที่สุดสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก SiO_2 และ TiO_2 จะเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Surisetty *et al.* (2011) ได้รายงานการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งส่วนใหญ่ต้องการความดันและอุณหภูมิที่สูง จึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มร้อยละผลได้ของเมทานอลให้สูงขึ้นโดยใช้อุณหภูมิและความดันต่ำ ซึ่ง $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์ได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ต่อมาได้มีการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์โดยการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 270-310 องศาเซลเซียส ความดัน 76 บรรยากาศ อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.45 ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเมทานอลพร้อมกับแอลกอฮอล์มวลโมเลกุลสูงบางส่วน มีผู้ที่สนใจการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิและความดันต่ำมากมาย เช่น ใช้ $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ความดัน 76 บรรยากาศ ให้ space time yield (STY) ของเมทานอลเป็น 0.200 $\text{g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{hr.}$ ใช้ 0.4 โมลเปอร์เซ็นต์ของซีเซียม(Cs) เป็นโปรโมเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn ที่อัตราส่วน 30:70 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 76 บรรยากาศ ให้ space time yield (STY) ของเมทานอลเป็น 0.234 $\text{g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{hr.}$ และใช้ 3 โมลเปอร์เซ็นต์ของซีเซียม (Cs) เป็นโปรโมเตอร์ของ $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ความดัน 75 บรรยากาศ ให้ space time yield(STY) ของเมทานอลเป็น 0.570 $\text{g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{hr.}$

Heracleous *et al.* (2013) ได้ศึกษาผลกระทบของปริมาณองค์ประกอบ Cu, Zn และ Al ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ที่มีโพแทสเซียมเป็นโปรโมเตอร์ เพื่อหาอัตราส่วนของ Cu, Zn และ Al ที่ให้ประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีที่สุด โดยใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ $\text{K-Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}$, $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ และ $\text{K-Cu}_{33}\text{Zn}_{33}\text{Al}_{33}$ ซึ่ง $\text{K-Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยให้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล และแอลกอฮอล์มวลโมเลกุลสูงมากที่สุด ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บรรยากาศ หลังจากนั้นทำการแทนที่โลหะ Cu และหรือ Zn ด้วย Mn และหรือ Cr ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{K-Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ เพื่อศึกษาผลของการแทนที่ต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีจากการแทนที่ โดยใช้ X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) และ Temperature programmed reduction (TPR) และศึกษาผลของการแทนที่ของโลหะที่มีต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{K-Cu}_{45}\text{Mn}_{45}\text{Al}_{10}$ เป็นตัวเร่งที่มีความเป็นกรดลดลง ทำให้ช่วยเพิ่มการเลือกเกิดของแอลกอฮอล์มวลโมเลกุลสูงในปฏิกิริยา

การเพิ่มโลหะหมู่ 1,2 และ 3 เพื่อเป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์เป็นเมทานอลสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดผลิตภัณฑ์ได้ โดยได้มีการศึกษาการใช้ K, Ca และ Mg ในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรร่วมกับตัวรองรับ mesoporous silica เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกับที่ไม่ใช้โปรโมเตอร์ ได้ผลคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd บนตัวรองรับ mesoporous silica ที่ไม่ใช้โปรโมเตอร์ ให้ผลการเกิดเมทานอลน้อย (Weak activities for CH_3OH formation) ขณะที่การเพิ่มโปรโมเตอร์ K, Ca หรือ Mg ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เมทานอลประมาณ 2-5 เท่า (Koizumi *et al.*, 2012) ในการศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ Ga เป็นโปรโมเตอร์ร่วมกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂ ซึ่งการเพิ่ม Ga ทำให้ปริมาณของ Cu⁰ ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂ โดยการเพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มขึ้นแบบแปรผันตรง ซึ่งช่วยเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทานอล (Ladera *et al.*, 2013)

Kitamura Bando *et al.* (1998) ได้ปรับปรุงเกี่ยวกับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเพิ่ม ลิเทียม (Li) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา โรเดียม บนตัวรองรับซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange zeolite) ซึ่งอัตราส่วนของ ลิเทียมต่อโรเดียมมีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ ที่อัตราส่วนของลิเทียมต่อโรเดียมเป็นศูนย์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแต่ มีเทน และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของลิเทียมต่อโรเดียมเป็น เจ็ด และ สิบ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนจะลดลง และมีคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นโดยปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์แปรผันตรงกับอัตราส่วนของโลหะลิเทียมและโรเดียม อีกทั้งการเพิ่มลิเทียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยายังมีผลต่อการเกิด เมทานอลและเอทานอลด้วย

10.3 การศึกษาคุณสมบัติของตัวรองรับต่อปฏิกิริยา

คาร์บอนชนิดมีรูพรุนถูกใช้อย่างกว้างขวางในปฏิกิริยาสังเคราะห์สารเคมีต่างๆ มาอย่างยาวนานทำให้ มีความสนใจศึกษาวัสดุคาร์บอนกราฟิตชนิดมีรูพรุน (Graphitic mesoporous carbon, GMC) ในการใช้เป็นตัวรองรับโลหะ แมงกานีส (Mg), ลิเทียม (Li) หรือ เหล็ก (Fe) ที่มีโรเดียม (Rh) เป็นโปรโมเตอร์ และ เปรียบเทียบการเลือกเกิดเอทานอล ของตัวรองรับคาร์บอนกราฟิตชนิดมีรูพรุนกับตัวรองรับซิลิกาที่ไม่มีรูพรุนในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนกราฟิตชนิดมีรูพรุนจะช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเช่น มีเทน อีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ และยังสามารเพิ่มการเลือกเกิดของเอทานอลได้ด้วยการนำ คาร์บอนกราฟิตชนิดมีรูพรุน ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก (Wet oxidation) (Chai *et al.*, 2012)

Wang *et al.* (2013) ได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิดคือ Cu-Co บนตัวรองรับ อะลูมินา (Al_2O_3) ซิลิกา (SiO_2) หรือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes) ที่เตรียมโดยกระบวนการจุ่มชุบและ Cu-Co-Al ซึ่งใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมในการสังเคราะห์ โดยประสิทธิภาพในการเลือกเกิดของแอลกอฮอล์มีค่าสูงสุดเมื่อใช้ Cu-Co ร่วมกับตัวรองรับอะลูมินา เนื่องจากโลหะ Cu และ Co กระจายตัวได้ดีและมีการเกิดพันธะโลหะร่วมระหว่าง Cu และ Co บนตัวรองรับอะลูมินา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความว่องไวมากขึ้น จากนั้นได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Co บนตัวรองรับอะลูมินามาศึกษาเพิ่มเติม โดยการเติม โพแทสเซียม (K), แมงกานีส (Mg), เซอร์โคเนียม (Zr) หรือ เหล็ก (Fe) เพื่อเป็นโปรโมเตอร์ และศึกษาการกระจายตัวของโลหะ การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และผลต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเมื่อใช้

เหล็ก หรือ เซอร์โคเนียม เป็นโปรโมเตอร์จะเพิ่มการเลือกเกิดของแอลกอฮอล์มากขึ้น และในทางตรงข้ามการใช้ โพแทสเซียม หรือ แมงกานีส จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์น้อยลง

Studt *et al.* (2012) นำเสนอการพัฒนาการสังเคราะห์เมทานอลโดยเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมคือ $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ เป็น Cu-Ni/SiO_2 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni ถูกโหลดลงบนตัวรองรับ SiO_2 โดยกระบวนการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) และทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed) ที่ความดันสูง 100 บรรยากาศ และที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส ด้วยเงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SiO_2 สามารถให้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดเมทานอลสูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์ เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งทำปฏิกิริยาของอะตอมคอปเปอร์

10.4 ศึกษาผลของลำดับการจุ่มชุบ หรือวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาลำดับการจุ่มชุบของโลหะ Pt และ Sn บนตัวเร่งปฏิกิริยา PtSnNa/ZSM-5 ซึ่งใช้ในปฏิกิริยา Propane dehydrogenation ที่ (Hui *et al.*, 2013) ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มชุบร่วม จุ่มชุบด้วย Pt ก่อน และจุ่มชุบด้วย Sn ก่อน ซึ่งวิธีการสังเคราะห์สำหรับการจุ่มชุบร่วมคือ ทำการผสมสารละลายโลหะ Pt และ Sn เข้าด้วยกันจากนั้นนำไปจุ่มชุบบน Na/ZSM-5 ต่อด้วยการอบแห้งและแคลไซน์ ส่วนการสังเคราะห์แบบมีลำดับการจุ่มชุบนั้นจะ จุ่มชุบสารละลายโลหะชนิดใดชนิดหนึ่งลงไปจากนั้นนำไปอบแห้ง แล้วนำมาจุ่มชุบด้วยโลหะอีกชนิด ถัดมาจึงนำไปอบแห้งอีกครั้งแล้วนำไปแคลไซน์ ซึ่งพบว่า ลำดับการจุ่มชุบของ Pt และ Sn มีผลอย่างมากต่อการกระจายตัว การรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน อีกทั้งยังมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา Propane dehydrogenation โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการจุ่มชุบด้วย Pt เป็นลำดับแรกจะให้การย่อยสลายการแปรผัน และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุด

Deng *et al.* (2008) ได้ศึกษาลำดับการจุ่มชุบของโลหะ คอปเปอร์ (Cu) และโคบอลต์ (Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuCo/SiO_2 เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบคอปเปอร์เป็นลำดับแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบโคบอลต์เป็นลำดับแรก และตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบโลหะทั้งสองพร้อมกัน (Co-pregnation) ซึ่งจะนำตัวอย่างทั้งสามชนิดไปทดสอบหาพื้นที่ผิวด้วย Nitrogen adsorption isotherm หาขนาดของอนุภาคและการเกิด

ผลึกด้วย X-ray diffraction (XRD) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์กับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 573 เคลวิน ความดัน 50 บรรยากาศ เพื่อหาการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ จุ่มชุบโลหะคอปเปอร์และ โคบอลต์พร้อมกันจะให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์มากที่สุดเนื่องจากพื้นที่ผิวของโลหะที่ทำงานประสานกันมีมากที่สุด แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบคอปเปอร์เป็นลำดับแรกให้ค่าการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด

Betti *et al.* (2012) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสไตรีนและความสามารถในการต้านทานซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ni บนตัวรองรับอะลูมินา โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารตั้งต้นของ Ni ที่แตกต่างกัน และใช้ลำดับการจุ่มชุบของ Pt และ Ni แตกต่างกัน สารตั้งต้นที่แตกต่างกันคือ NiCl_2 และ $\text{Ni(NO}_3)_2$ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ NiCl_2 เป็นสารตั้งต้นของ Ni และมีลำดับการจุ่มชุบที่ต่างกันมีดังนี้ PtNiCl และ NiClPt สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ $\text{Ni(NO}_3)_2$ เป็นสารตั้งต้นของ Ni และมีลำดับการจุ่มชุบที่ต่างกันมีดังนี้ PtNiNO และ NiNOPt พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีประสิทธิภาพต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสไตรีนโดยเรียงลำดับดังนี้ $\text{PtNiNO} > \text{PtNiCl} > \text{NiNOPt} > \text{NiClPt}$ และความสามารถในการต้านทานซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับดังนี้ $\text{NiNOPt} = \text{NiClPt} = \text{PtNiNO} > \text{PtNiCl}$

Liu *et al.* (2013) ได้เปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) กับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการจุ่มชุบ (impregnation method) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/CuO₂ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาสังเคราะห์แอลกอฮอล์ โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมจะให้นาอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่า จึงทำให้ค่าการแปลงผันของปฏิกิริยาสังเคราะห์แอลกอฮอล์มีค่าสูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีการจุ่มชุบ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/CuO₂ ได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมคือ Cu/ZnO แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะให้ผลิตภัณฑ์หลักในปฏิกิริยาเป็น เมทานอล เหมือนกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/CuO₂ สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์มวลโมเลกุลสูงมากกว่า

Zhuang *et al.* (2010) ได้ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ที่เตรียมด้วยกระบวนการต่างๆ คือ กระบวนการตกตะกอนร่วม กระบวนการจุ่มชุบ กระบวนการการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction) จากนั้นนำไปศึกษาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย N₂ sorption การเกิดผลึกของโลหะด้วย XRD การเกิดพันธะและปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์และเซอร์โคเนียด้วย in-situ IR และความสามารถในการรีดิวของโลหะด้วย TPR โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการจุ่มชุบมีการกระจายตัวของคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียดีที่สุด และมีอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์และเซอร์โคเนียสูงสุด แสดงถึงการมีประสิทธิผลในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งดูได้จากค่าการแปลงผัน 13.6 เปอร์เซ็นต์ และร้อยละผลได้ของเมทานอล 83.48 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ที่เตรียมด้วยกระบวนการอื่นๆ

10.5 การศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม Noble metals ต่อการเกิดปฏิกิริยา

Gogate and Davis (2010) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และของคาร์บอนไดออกไซด์ผสม คาร์บอนมอนอกไซด์ กับตัวเร่งปฏิกิริยา โรเดียม (Rh) และหรือ เหล็ก (Fe) บนตัวรองรับไททาเนีย (TiO₂) ที่ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed) ด้วยความดัน 20 บรรยากาศ อุณหภูมิ 543 เคลวิน จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะโรเดียมบนตัวรองรับไททาเนีย และ โลหะผสมโรเดียมกับเหล็กบนตัวรองรับไททาเนีย ให้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดเป็นเอทานอลมากกว่าในปฏิกิริยากระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และของคาร์บอนไดออกไซด์ผสม คาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนในปฏิกิริยากระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้โดยส่วนมากคือเมทานอล การเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำให้มีเทนเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น อีกทั้งยังช่วยเร่งการผันกลับของปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (Water gas shift reaction) มากขึ้น และการเปลี่ยนแปลงความดันบรรยากาศในการทำปฏิกิริยาที่ 10 และ 20 บรรยากาศไม่มีผลมากนักต่อปฏิกิริยา

Abdelsayed *et al.* (2013) ตัวเร่งปฏิกิริยา โรเดียม (Rh) ถูกเพิ่มเข้าไปในตัวรองรับ แลนทานัม (La) เซอร์โคเนีย (ZrO_2) ที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีของ Pechini และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยการเติมโลหะโรเดียมใช้กระบวนการแทนที่ (Substitution method) และกระบวนการจุ่มชุบ ได้ทำการทดสอบการใช้ไฮโดรเจนในการรีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดผ่านเครื่อง TPR โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กระบวนการแทนที่ในการเติมโรเดียมมีการใช้ไฮโดรเจนในกระบวนการรีดักชันมากกว่าคือ 0.28 มิลลิกรัมไฮโดรเจน/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กระบวนการจุ่มชุบในการเติมโลหะโรเดียมใช้ไฮโดรเจน 0.07 มิลลิกรัมไฮโดรเจน/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโครงสร้างแบบ perovskite phase (LaRhO_3) ที่ยืนยันด้วยเครื่อง XRD ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กระบวนการแทนที่มีความสามารถในการรีดักชันมากกว่า แต่สำหรับประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เอทานอลในกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กระบวนการจุ่มชุบให้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดเป็นเอทานอลมากกว่าเนื่องจาก แรงกระทำภายในระหว่าง โรเดียม และ แลนทานัมมีมาก รวมทั้งค่า Rh^+/Rh^0 มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยใช้กระบวนการแทนที่เนื่องจาก Rh^+ มีคุณสมบัติในการเพิ่มการเลือกเกิดเป็นแอลกอฮอล์

Rodriguez *et al.* (2013) อนุภาคนาโนเล็กของโลหะ ทอง (Au) ทองแดง (Cu) และ นิกเกิล (Ni) มีประสิทธิภาพอย่างมากในกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์โดยผ่านปฏิกิริยา reverse water-gas shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) เมื่อใช้งานร่วมกับตัวรองรับ TiC โดยจากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiC, Cu/TiC และ Ni/TiC ที่อุณหภูมิ 550 K และความดัน 5 bar ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiC และ Cu/TiC จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทานอลเป็นหลัก แต่ไม่พบมีเทน (CH_4) เป็นผลิตภัณฑ์ ส่วน Ni/TiC ให้ผลิตภัณฑ์ผสมของ เมทานอล มีเทน มี คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1.1 เครื่องชั่งสาร 4 ตำแหน่ง รุ่น PM 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
- 1.2 เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH Meter) ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
- 1.3 เครื่องให้ความร้อน และกวนแบบแม่เหล็ก (Magnetic hot plate) รุ่น C-MAG HS7 ผลิตโดยบริษัท IKA[®]
- 1.4 ตู้อบ (Hot Air Oven) รุ่น Model UNB 400
- 1.5 เครื่องเตาเผา 1200 องศาเซลเซียส รุ่น 2416 EUROTHERM ผลิตโดยบริษัท VECSTAR
- 1.6 ตู้เก็บความชื้น และโอเก็บความชื้น



ภาพที่ 5 ตู้อบ (Oven)



ภาพที่ 6 เครื่องให้ความร้อน และกวนแบบแท่งแม่เหล็ก



ภาพที่ 7 เครื่องเตาเผา

2. อุปกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยา

- 2.1 ชุดอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ
- 2.2 อุปกรณ์วัดความดัน (Pressure regulator)
- 2.3 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (Mass flow controller) รุ่น GFC17 ยี่ห้อ Aalborg
- 2.4 เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟอง (Bubble flow meter)
- 2.5 เตาให้ความร้อนชนิดท่อ (Tube furnace) รุ่น VCTF 3 Vecstar furnace
- 2.6 เข็มเก็บผลิตภัณฑ์แบบของเหลว (Liquid syringes) รุ่น 701SNR ยี่ห้อ Hamilton
- 2.7 เข็มเก็บผลิตภัณฑ์แบบก๊าซ (Gas syringes) รุ่น Series A-2 ยี่ห้อ VICI
- 2.8 ชุดท่อปฏิกิริยา (Stainless steel tube set)

3. เครื่องมือวิเคราะห์

- 3.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD, SAXS, JEOL JDX-3530)
- 3.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของสาร (X-Ray Fluorescence, XRF)
- 3.3 เครื่องดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 Physisorption, BET, Autosorb®-1-C, Quantachrome)
- 3.4 เครื่องศึกษาปริมาณโปรตอนในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายออก (Temperature - Programmed - Desorption, TPD, Micromeritics, ChemiSorb 2720)
- 3.5 เครื่องศึกษาการรีดักชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature - Programmed - Reduction, TPR)
- 3.6 เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) ในโหมด XANES
- 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM Jeol, JSM 5600 LV)
- 3.8 เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น STD 2960
- 3.9 เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph Shimadzu รุ่น GC 8A) ประกอบด้วย ดีเทกเตอร์ชนิด FID (Flame Ionization Detector) และคอลัมน์ชนิดพอลิเอทิลีน (Porapak Q Column) เพื่อวิเคราะห์ เมทานอลและมีเทน

3.10 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC) รุ่น Shimadzu GC-2014 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector) และคอลัมน์ชนิดยูนิบีค-ซี (Unibead C Column) เพื่อวิเคราะห์คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์



ภาพที่ 8 เครื่อง X-ray-diffraction



ภาพที่ 9 เครื่อง X-Ray Fluorescence



ภาพที่ 10 เครื่อง N₂ Physisorption



ภาพที่ 11 เครื่อง Thermogravimetric Analysis



ภาพที่ 12 GC-8A



ภาพที่ 13 GC-2014

วัตถุดิบและสารเคมี

1. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1.1 Tetraethyl orthosilicate (TEOS: 98%, Fluka)
- 1.2 Ethanol, C_2H_6O : 99.9% (Qrec)
- 1.3 Copper nitrate, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Ajax Finechem)
- 1.4 Zinc nitrate, $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$: 98% (Lobachemie)
- 1.5 Aluminum nitrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: 98%, APS Ajax Finechem)
- 1.6 Sodium hydroxide, NaOH (Merck; Purity, 99 %)
- 1.7 Hydrochloric acid, HCl (J.T. Baker; Purity, 36.5 -38.0 wt. %)
- 1.8 Distilled water and Deionized water

2. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์

- 2.1 ไฮโดรเจน (H_2 : 99.99 % Purity, TIG)
- 2.2 ใยแก้ว (Quartz Wool, บริษัท Alltech)
- 2.3 ซิลิกา (Silicon dioxide, บริษัท Sigma)
- 2.4 คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 : 99.99 % Purity, TIG)
- 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับ SiO_2 - TiO_2

วิธีการ

1. การสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

- เตรียมสารประกอบ Titanium(IV) isopropoxide (TTIP) จำนวน 28.4 กรัม ผสมด้วยเอทานอล จำนวน 18.4 กรัม กวนให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- เตรียมสารประกอบ Tetraethyl orthosilicate (TEOS) จำนวน 20.8 กรัม ผสมด้วยเอทานอล จำนวน 18.4 กรัม กวนให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- นำสารละลาย Titanium(IV) isopropoxide (TTIP) และ Tetraethyl orthosilicate (TEOS) ในเอทานอลมาผสมให้เข้ากัน จากนั้นเติมน้ำกลั่นอีก 90 กรัม กวนให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- ตรวจสอบค่า pH และปรับค่า pH = 3 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นกวนต่ออีก 3 ชั่วโมง
- นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่อบแห้งแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

2. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Zn-Al/SiO}_2\text{-TiO}_2$ ด้วยกระบวนการจุ่มชุบ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ (Cu) สังกะสี (Zn) อะลูมิเนียม (Al) บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ปริมาณ 5 กรัม โดยเทคนิคการจุ่มชุบ (Incipient wetness Impregnation) อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำมาเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 3.5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 1.140 กรัม ซึ่งไนเตรต ($\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 0.682 กรัม อะลูมิเนียมไนเตรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 0.695 กรัม เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ สังกะสี อะลูมิเนียม ปริมาณร้อยละ 10 (โดยน้ำหนัก) ลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ โดยโลหะรวมมีอัตราส่วนของ Cu:Zn:Al เป็น 60:30:10 มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

- ทดสอบปริมาณน้ำกำจัดไอออนที่สามารถอ้อมตัวพอลิ ในตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ปริมาณ 1.00 กรัม ซึ่งปริมาณน้ำที่อ้อมตัวพอลิเป็น 2.00 กรัม

- คำนวณหาปริมาณของคอปเปอร์ในเตรต (ปริมาณ 1.140 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ ปริมาณร้อยละ 10 (โดยน้ำหนัก) เติมน้ำกำจัดไอออน 9 กรัม เพื่อใช้ในการละลายคอปเปอร์ในเตรต ในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ จะได้สารละลายคอปเปอร์ในเตรตสีฟ้า
- หยดสารละลายคอปเปอร์ในเตรตลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง
- นำสารละลายไปอบแห้งด้วยเครื่องอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- คำนวณหาปริมาณของซิงค์ในเตรต (ปริมาณ 0.682 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะสังกะสี ปริมาณร้อยละ 10 (โดยน้ำหนัก) เติมน้ำกำจัดไอออน 7.5 กรัม เพื่อใช้ในการละลายซิงค์ในเตรต ในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ จะได้สารละลายไม่มีสีของซิงค์ในเตรต
- หยดสารละลายซิงค์ในเตรตลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Cu/SiO}_2\text{-TiO}_2$ พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง
- นำสารละลายไปอบแห้งด้วยเครื่องอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- คำนวณหาปริมาณของอะลูมิเนียมในเตรต (ปริมาณ 0.695 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะอะลูมิเนียม ปริมาณร้อยละ 10 (โดยน้ำหนัก) เติมน้ำกลั่น 6 กรัม เพื่อใช้ในการละลายอะลูมิเนียมในเตรต ในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ จะได้สารละลายไม่มีสีของอะลูมิเนียมในเตรต
- หยดสารละลายคอปเปอร์ในเตรตลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Cu-Zn/SiO}_2\text{-TiO}_2$ พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง
- นำสารละลายไปอบแห้งด้วยเครื่องอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- นำของแข็งที่ได้ไปเผาโดยใช้เตาเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 3.5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้อง
- หลังจากการเผาแล้วจะได้ของแข็งสีเขียวฟ้าของ 10% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$
- วิธีการข้างต้นนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโลหะรวม 60 : 30 : 10 ปริมาณที่โหลด 10 เปอร์เซ็นต์ โดยที่จุ่มชุบโลหะรวมพร้อมกับ ก่อนนำไปอบให้แห้งและเผา จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา co-10% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลง อัตราส่วนของ โลหะรวม ปริมาณของ โลหะรวมบนตัวรองรับ และลำดับการจุ่มชุบสามารถทำได้ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวข้างต้น โดยคำนวณปริมาณของคอปเปอร์ในเตรต ซิงค์ในเตรต อะลูมิเนียมในเตรต ให้เป็นไปตามปริมาณและอัตราส่วนที่ต้องการ เพื่อให้เข้าใจวิธีการทดลองได้ง่ายขึ้น จึงสรุปปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองทั้งหมดดังแสดงในตารางที่

ตารางที่ 4 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับจุ่มชุบทองแดงก่อน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบโลหะคอปเปอร์เป็นอันดับแรก				
	คอปเปอร์ไน เตรต (กรัม)	ซิงค์ไนเตรต (กรัม)	อะลูมิเนียม ไนเตรต (กรัม)	ซิลิกาและไท ทานี (กรัม)	น้ำกำจัด ไอออน (กรัม)
10%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	0.855	1.024	0.695	4.50	9
20%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	1.710	2.048	1.390	4.00	8
30%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	2.565	3.071	2.085	3.50	7
5%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	0.570	0.341	0.347	4.75	9
10%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	1.140	0.682	0.695	4.50	9
20%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	2.280	1.364	1.390	4.00	8
30%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	3.421	2.047	2.085	3.50	7

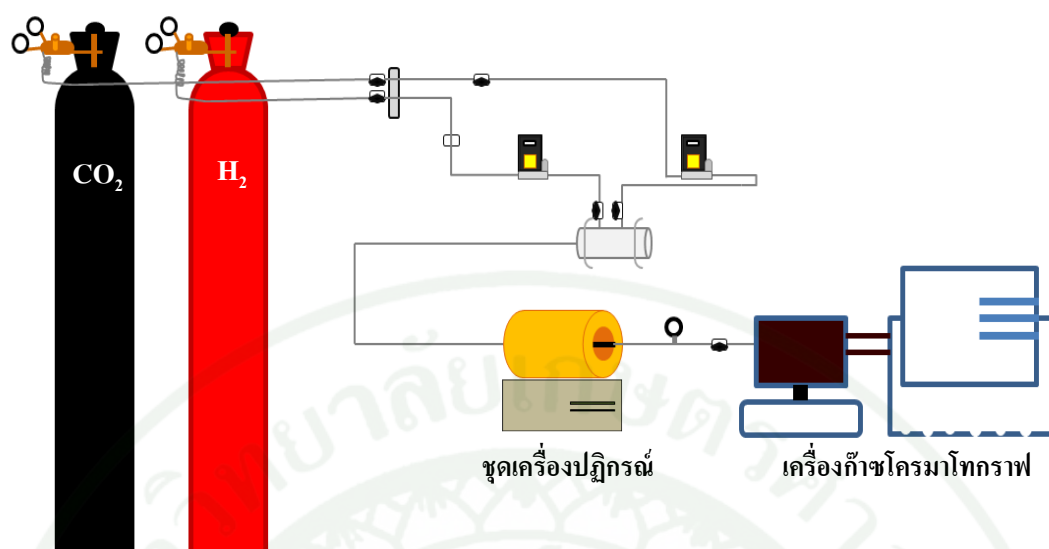
ตารางที่ 5 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับจุ่มชุบสังกะสีก่อน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบโลหะสังกะสีเป็นอันดับแรก				
	ซิงค์ไนเตรต (กรัม)	คอปเปอร์ไน เตรต (กรัม)	อะลูมิเนียม ไนเตรต (กรัม)	ซิลิกาและไท ทานี (กรัม)	น้ำกำจัด ไอออน (กรัม)
10%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	1.024	0.855	0.695	4.50	9
20%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	2.048	1.710	1.390	4.00	8
30%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	3.071	2.565	2.085	3.50	7
10%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	0.682	1.140	0.695	4.50	9
20%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	1.364	2.280	1.390	4.00	8
30%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	2.047	3.421	2.085	3.50	7

3. การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา (Testing Catalysts for CO₂ hydrogenation reaction)

ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บรรยากาศ โดยใช้อัตราส่วนของ CO₂:H₂ เป็น 1:3 ด้วยอัตราการไหลของก๊าซผสม 40 มิลลิลิตร/นาที่ ในระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งตามภาพที่ 2 ซึ่งมีวิธีการดังนี้

- บรรจุใยแก้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งให้มีความยาว 2 เซนติเมตร จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 กรัมบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาสลับกับทรายที่อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นปิดส่วนท้ายของเครื่องปฏิกรณ์ด้วยใยแก้ว
- ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยด้วยไฮโดรเจน ที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตร/นาที่ อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- ขั้นตอนถัดไปเป็นการเพิ่มความดันในระบบ โดยการบรรจุไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในระบบ ด้วยอัตราส่วน CO₂:H₂ เป็น 1:3 ที่อัตราการไหล 160 มิลลิลิตร/นาที่ ของก๊าซผสม ในระบบปิดจนความดันเพิ่มขึ้นเป็น 15 บรรยากาศ
- เมื่อได้ความดันที่ต้องการ ทำการปรับอัตราการไหลของก๊าซผสมเป็น 40 มิลลิลิตร/นาที่ โดยยังคงที่อัตราส่วนของ CO₂:H₂ เป็น 1:3 ดังเดิม พร้อมกับปรับอัตราการไหลขาออกของก๊าซผสมออกจากระบบด้วยวาล์วให้มีอัตราการไหลออกเป็น 40 มิลลิลิตร/นาที่
- ตรวจวิเคราะห์ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี
- ทำการเพิ่มอุณหภูมิของระบบเป็น 250 องศาเซลเซียส จากนั้นเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่เวลาต่างๆ ไปวัดปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี



ภาพที่ 14 ชุดทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ผลการทดลองและวิจารณ์

การทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อสังเคราะห์เมทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Cu Zn และ Al ที่ถูกโหลดบนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ โดยการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในอัตราส่วนโดยมวลของโลหะร่วม Cu : Zn : Al คือ 60 : 30 : 10 และ 45 : 45 : 10 การโหลดโลหะร่วมบนตัวรองรับที่เปอร์เซ็นต์โดยมวล (wt%) ต่างๆ คือ 10wt% 20wt% 30wt% และลำดับก่อนหลังของการโหลดโลหะ Cu กับ Zn บนตัวรองรับโดยแสดงในตารางที่ 5 ได้ถูกศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเครื่องมือ ดังนี้ X-Ray Fluorescence (XRF), N_2 Physisorption, X-Ray Diffraction (XRD), Temperature-Programmed-Reduction (TPR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS), NH_3 Temperature-Programmed-Desorption (TPD) และ Thermogravimetric Analysis (TGA) สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อสังเคราะห์เมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกทดสอบที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 15 บรรยากาศ โดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟในการตรวจหาปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้อ้ามคำนวณค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละการเลือกเกิดของแต่ละผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 6 สัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalysts	Symbols	Catalysts	Symbols
10%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	10%Cu ₄₅ Zn ₄₅	10%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	10%Cu ₆₀ Zn ₃₀
10%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	10%Zn ₄₅ Cu ₄₅	10%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	10%Zn ₃₀ Cu ₆₀
20%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	20%Cu ₄₅ Zn ₄₅	20%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	20%Cu ₆₀ Zn ₃₀
20%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	20%Zn ₄₅ Cu ₄₅	20%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	20%Zn ₃₀ Cu ₆₀
30%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	30%Cu ₄₅ Zn ₄₅	30%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	30%Cu ₆₀ Zn ₃₀
30%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	30%Zn ₄₅ Cu ₄₅	30%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	30%Zn ₃₀ Cu ₆₀
5%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	5%Cu ₆₀ Zn ₃₀	co-impregnation method	co10%Cu ₆₀ Zn ₃₀

1. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการโหลดโลหะร่วมและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence (XRF) และ N_2 Physisorption

ปริมาณของอัตราส่วนโดยมวลโลหะร่วมที่โหลดลงบนตัวรองรับตามทฤษฎีของ Cu : Zn : Al คือ 60 : 30 : 10 และ 45 : 45 : 10 ซึ่งสามารถใช้เครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF) ในการวัดความแม่นยำของกระบวนการโหลดโลหะลงบนตัวรองรับได้ ส่วนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้การวิเคราะห์แบบ Brunauer Emmett Teller method (BET) โดยใช้หลักการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ในเครื่อง N_2 Physisorption ค่าที่ได้จากเครื่องมือทั้งสองชนิดแสดงอยู่ในตารางที่ 6

ตารางที่ 7 ปริมาณของโลหะร่วมแต่ละชนิดที่มีอยู่จริงและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

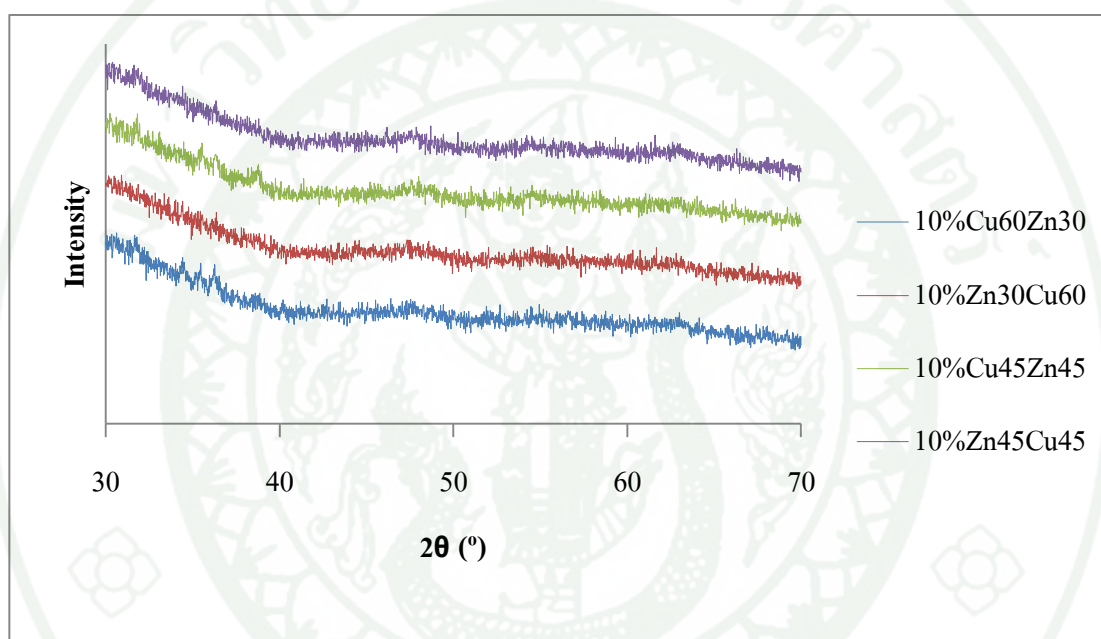
Samples	XRF composition (%wt)			Surface area
	Cu	Zn	Al	
10%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	49	41	10	201.9
10%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	48	42	10	206.7
20%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	43	48	9	128.0
20%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	43	42	15	106.5
30%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	43	45	12	44.6
30%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	48	40	12	46.6
10%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	57	33	10	196.9
10%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	58	29	13	197.9
20%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	58	31	11	119.5
20%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	59	30	11	100.0
30%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	58	30	12	57.0
30%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	55	32	13	51.0

เมื่อทำการเปรียบเทียบองค์ประกอบในอัตราส่วนโดยมวลของโลหะร่วมระหว่างค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎีกับค่าอัตราส่วนจริงที่ได้จากการทดลอง จะเห็นมีค่าที่ได้จากการทดลองมีการแกว่งร้อยละ 1-5 เมื่อเทียบกับอัตราส่วนของโลหะร่วมทั้งหมด ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการแคลไซน์ (Das *et al.*, 2013)

จากตารางที่ 6 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าอยู่ระหว่าง 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเพิ่มปริมาณการโหลดโลหะ จะส่งผลให้พื้นที่ผิวมีค่าลดลง โดย พื้นที่ผิวของตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ มีค่าประมาณ 300 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อโหลดโลหะร่วมลงไป 10 เปอร์เซ็นต์ ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือประมาณ 200 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อโหลดโลหะร่วมเพิ่มลงไปเป็น 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือประมาณ 100 และ 50 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการที่โลหะร่วมเมื่อมีปริมาณมากขึ้นทำให้มีโอกาสไปปิดทับรูพรุนของตัวรองรับมากขึ้น (Sreethawong and Yoshikawa, 2012) สำหรับอัตราส่วนของโลหะร่วมที่แตกต่างกันและลำดับการจุ่มชุบที่แตกต่างกันจะไม่ส่งผลต่อความเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Heracleous *et al.*, 2013) ซึ่งค่าได้จากการทดสอบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันในทุกคู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดของโลหะร่วมเท่ากัน ซึ่งค่าที่ได้แตกต่างกันเล็กน้อยอาจเป็นเพราะ ค่าความผิดพลาดในการตรวจของเครื่องมือ หรือการนำสารไปตรวจซึ่งใช้เนื้อสารเพียงบางส่วนไม่ได้ใช้เนื้อสารทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้

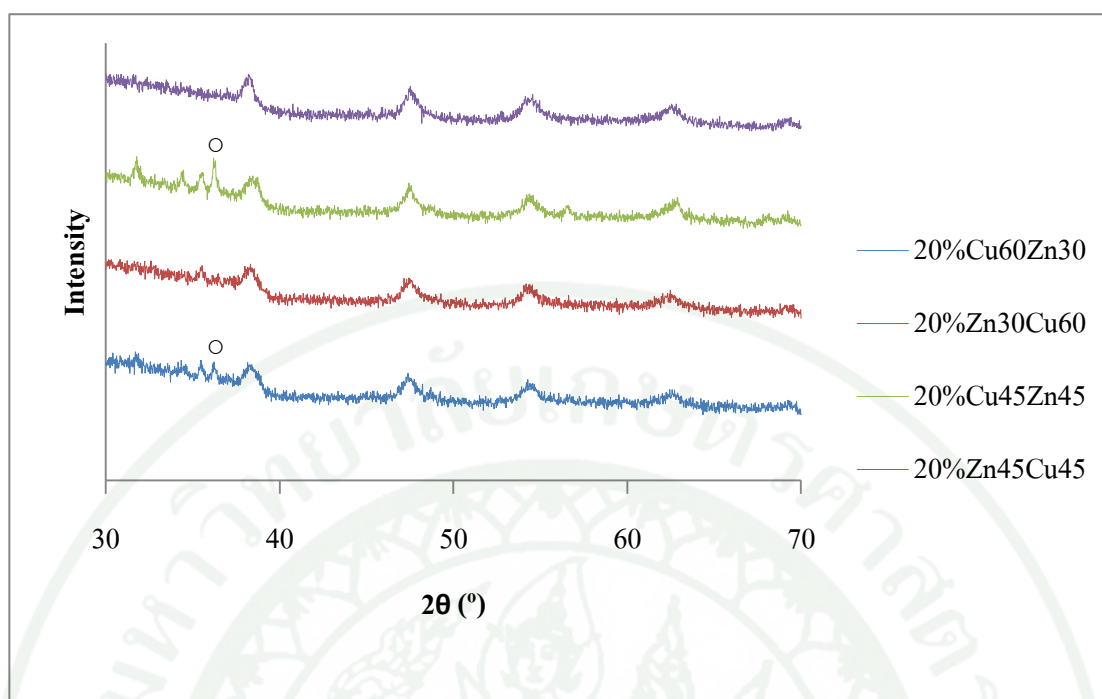
1.2 การวิเคราะห์ลักษณะของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

การศึกษาลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมที่อยู่ในรูปของออกไซด์ (CuO และ ZnO) หลังจากผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 4 ชั่วโมง ถูกแสดงในภาพที่ 15-18 ซึ่งโลหะชนิดอื่นในตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Al_2O_3 , SiO_2 และ TiO_2 ไม่พบพีคที่ 2θ ตั้งแต่ 30-70 องศา เนื่องจากองค์ประกอบของ Al_2O_3 , SiO_2 และ TiO_2 ในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นผลึกและอยู่ในรูปอสัณฐาน (Feng *et al.*, 2011; Wen *et al.*, 2013)

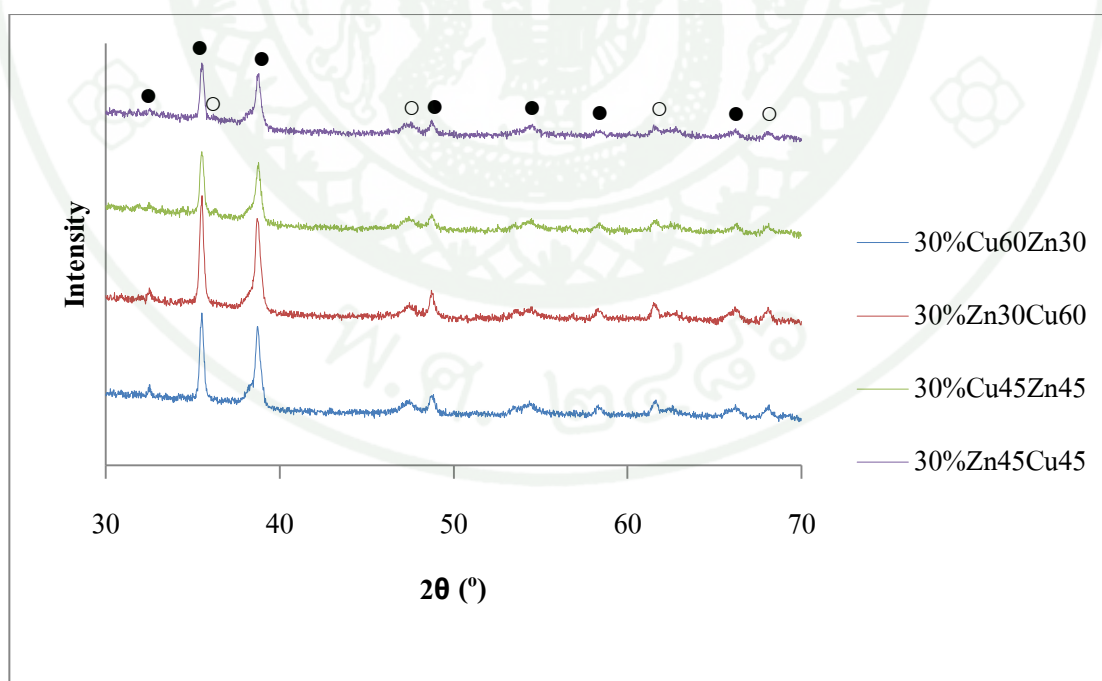


ภาพที่ 15 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ ของโลหะร่วม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

จากภาพที่ 15 ไม่พบพีคที่ชัดเจนของผลึก CuO และ ZnO เนื่องจากการโหลดโลหะร่วมเพียง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเมื่อจำแนกตามชนิดของโลหะแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี CuO อยู่เพียง 4.5-6 เปอร์เซ็นต์ และมี ZnO เพียง 3-4.5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ซึ่งทำให้พีคของผลึก CuO และ ZnO ถูกบดบังจากโครงสร้างอสัณฐานของโลหะ Al_2O_3 , SiO_2 และ TiO_2 ที่มีปริมาณมากกว่ามาก แต่อย่างไรก็ตาม XRD pattern ลักษณะนี้แสดงถึงโลหะร่วมมีการกระจายตัวสูงบนตัวรองรับ (Zhang *et al.*, 2012a)

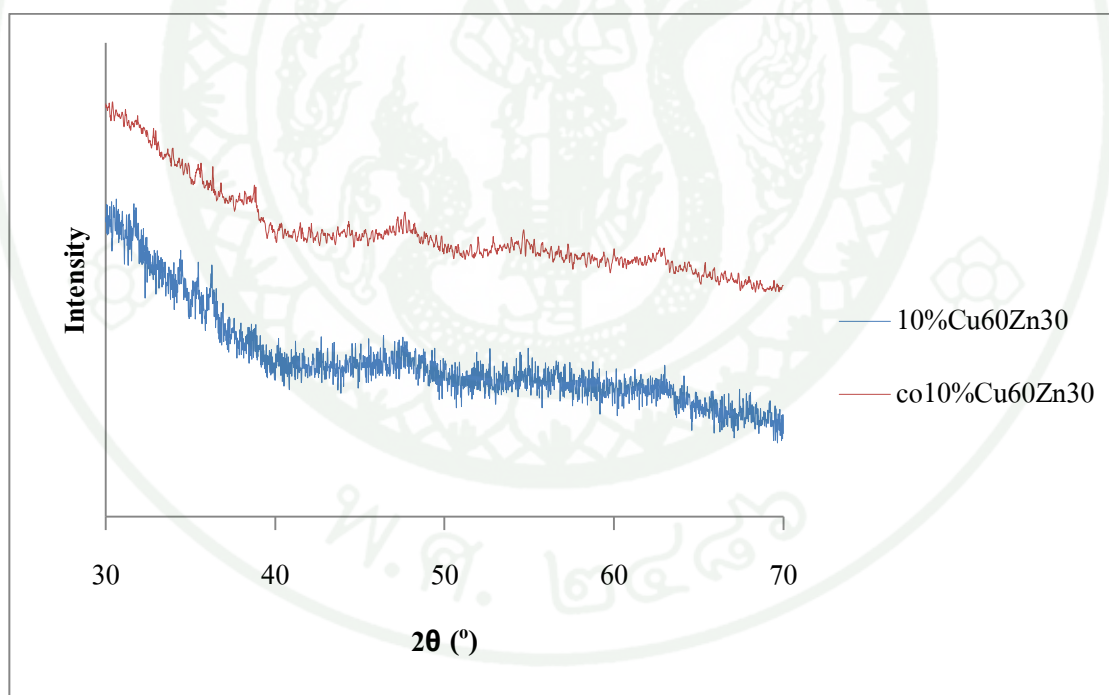


ภาพที่ 16 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 20 เปอร์เซ็นต์ ของโลหะ
รวม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (○ ZnO)



ภาพที่ 17 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 30 เปอร์เซ็นต์ ของโลหะ
รวม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (● CuO , ○ ZnO)

จากภาพที่ 16 และ 17 เมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะร่วมบนตัวรองรับในด้านของปริมาณการโหลดลงบนตัวรองรับและในด้านขององค์ประกอบในอัตราส่วนของโลหะร่วม คือ เมื่อปริมาณของ CuO และ ZnO เพิ่มขึ้นจากเพิ่มปริมาณการโหลดโลหะจาก 10 เปอร์เซ็นต์ เป็น 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ หรือ การเพิ่มขึ้นของ CuO ที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วนโดยมวล 60 : 30 : 10 เมื่อเทียบกับ CuO ที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วนโดยมวล 45 : 45 : 10 มีผลทำให้พิกที่แสดงความเป็นผลึกสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนมากยิ่งขึ้น และที่เปอร์เซ็นต์การโหลดสูงสุดที่ 30 เปอร์เซ็นต์ จะให้พิกของ CuO และ ZnO ใน XRD pattern ชัดเจนที่สุด ซึ่งในภาพที่ 17 จะปรากฏพิกที่ชัดเจนของ CuO ที่ $2\theta = 35.2^\circ$ และ 37.6° (Zhu and Shi, 2013) และมีพิกที่ต่ำกว่า ที่ $2\theta = 32.5^\circ, 48.52^\circ, 53.7^\circ, 58.16^\circ$ และ 66.29° สำหรับ ZnO มีพิกปรากฏที่ $2\theta = 36.25^\circ, 47.54^\circ, 62.86^\circ$ และ 67.96° ในส่วนของลำดับการจุ่มชุบ XRD pattern มีความแตกต่างที่เปอร์เซ็นต์การโหลด 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบ Zn เป็นลำดับที่สอง โดยจะสังเกตเห็น peak ของ ZnO ที่ $2\theta = 36.25^\circ$ ได้ชัดเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบ Zn เป็นลำดับแรก



ภาพที่ 18 XRD pattern ของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ ของโลหะร่วม Cu Zn และ Al บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ โดยวิธีการสังเคราะห์แบบมีลำดับ การจุ่มชุบ (sequence impregnation) และแบบการจุ่มชุบร่วม (co-impregnation)

ภาพที่ 18 แสดงการเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธีการจุ่มชุบ คือ แบบจุ่มชุบร่วม และแบบมีลำดับการจุ่มชุบ ที่มีความแตกต่างกันในเรื่องความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่เล็กน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้การจุ่มชุบร่วมจะมีความเป็นผลึกของ CuO และ ZnO มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลำดับการจุ่มชุบ มีความเป็นไปได้ว่าการไหลของโลหะร่วมแบบมีลำดับการจุ่มชุบอาจเกิดการบดบังของโลหะแต่ละตัวที่โดนซ้อนทับทำให้สังเกตความเป็นผลึกได้ยากขึ้น แต่ให้ผลดีกว่าในด้านการกระจายตัวของโลหะเมื่อเทียบกับการไหลของโลหะแบบจุ่มชุบร่วม

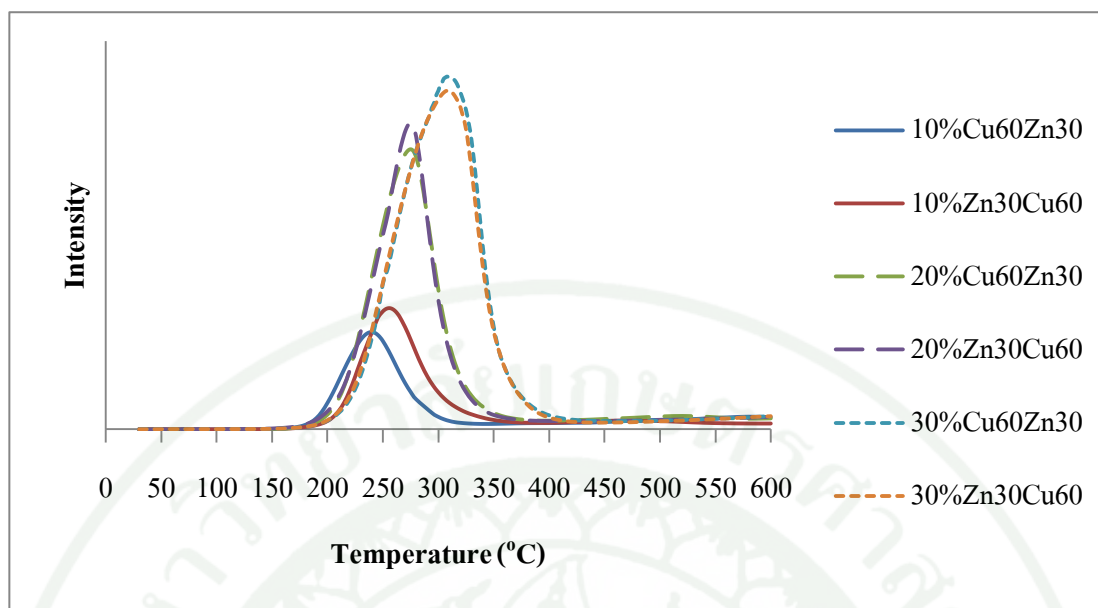
1.3 การวิเคราะห์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนโดยใช้ Temperature-Programmed-Reduction (TPR)

การวิเคราะห์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนถูกศึกษาที่อุณหภูมิ 25-600 องศาเซลเซียส โดยป้อนก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและอาร์กอนที่อัตราส่วน 9.6 เปอร์เซ็นต์ สู่อุปกรณ์อินโคเนลที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นดูการใช้ไฮโดรเจนในปฏิกิริยาด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

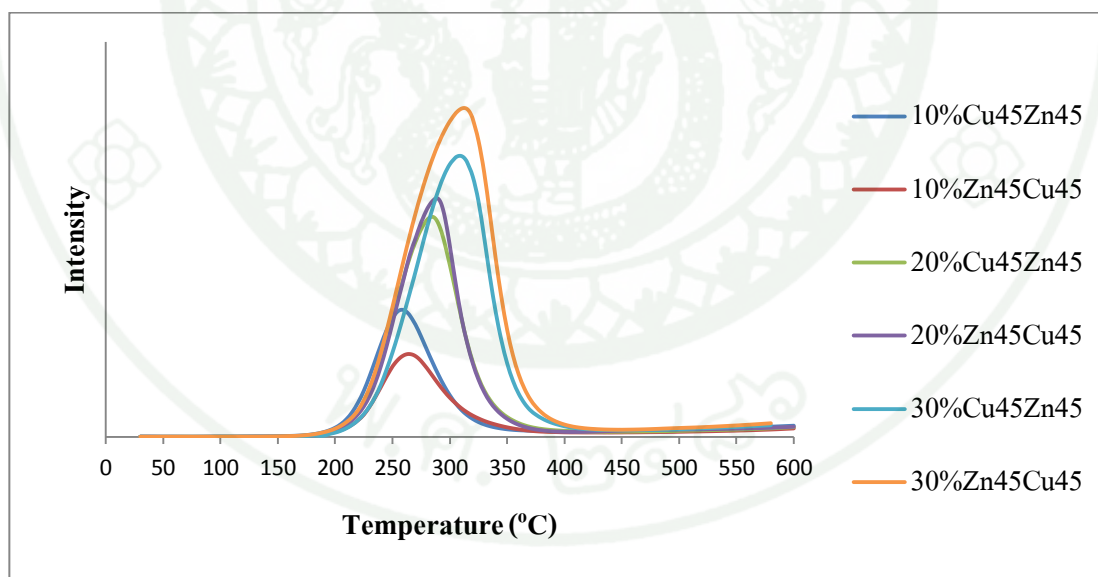
ตารางที่ 8 ค่าของอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

Samples	T _{max} (°C)	Samples	T _{max} (°C)
10%Cu ₄₅ Zn ₄₅	258	10%Cu ₆₀ Zn ₃₀	240
10%Zn ₄₅ Cu ₄₅	264	10%Zn ₃₀ Cu ₆₀	256
20%Cu ₄₅ Zn ₄₅	284	20%Cu ₆₀ Zn ₃₀	275
20%Zn ₄₅ Cu ₄₅	289	20%Zn ₃₀ Cu ₆₀	275
30%Cu ₄₅ Zn ₄₅	309	30%Cu ₆₀ Zn ₃₀	308
30%Zn ₄₅ Cu ₄₅	312	30%Zn ₃₀ Cu ₆₀	309

อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันถูกแสดงค่าไว้ในตารางที่ 7 ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 240°C ถึง 312°C โดยค่าของอุณหภูมิสูงสุดในการรีดักชันแสดงถึงความสามารถในการรีดิวซ์ CuO และ ZnO ด้วยไฮโดรเจนให้เป็น Cu และ Zn สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิในการรีดักชันสูง หมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยาดัชนีรีดิวซ์ยาก เพราะโลหะมีแรงยึดเหนี่ยวกับตัวรองรับสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิในการรีดักชันต่ำหมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยาดัชนีรีดิวซ์ง่ายกว่า เพราะการยึดเหนี่ยวระหว่างตัวรองรับกับโลหะมีน้อยกว่า



ภาพที่ 19 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วน 60 : 30 : 10 ที่เปอร์เซ็นต์การไหลดโลหะร่วม และลำดับการจุ่มชุบที่แตกต่างกัน

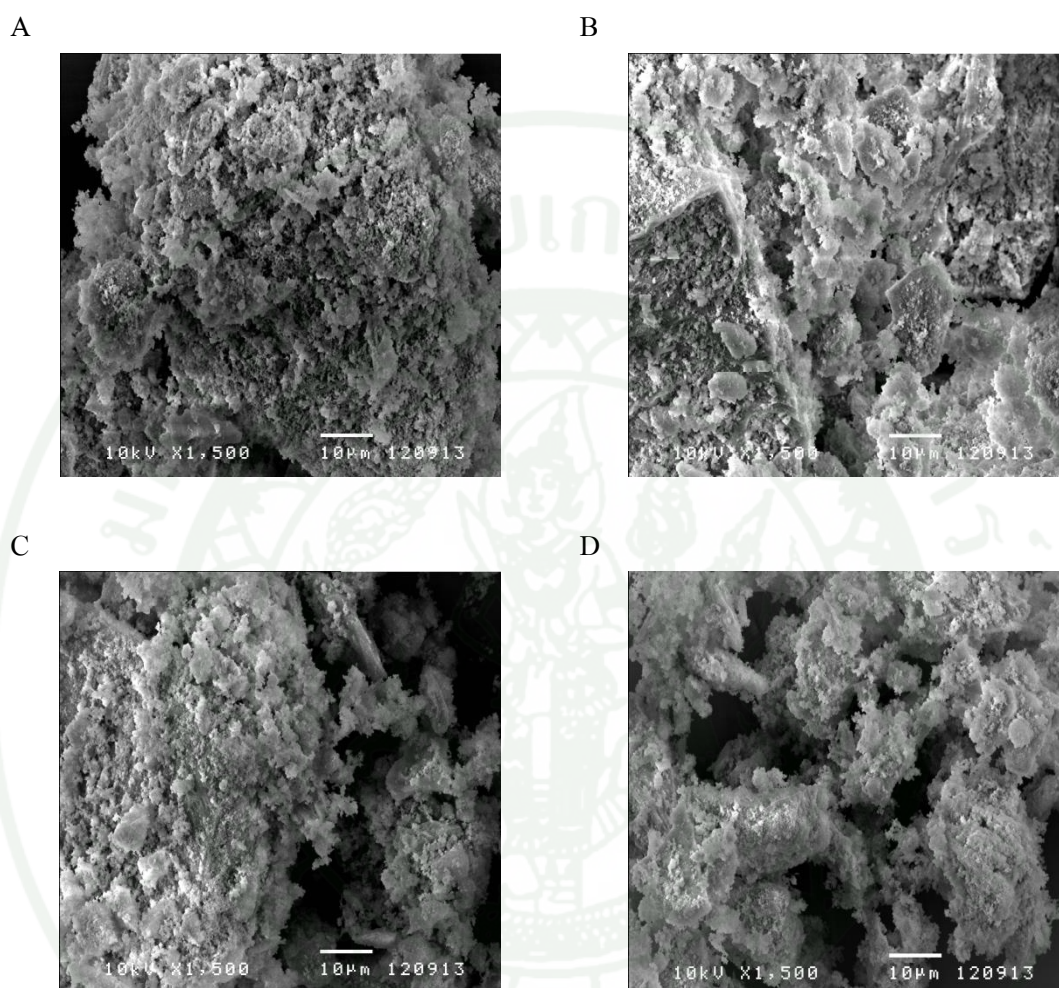


ภาพที่ 20 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วน 45 : 45 : 10 ที่เปอร์เซ็นต์การไหลดโลหะร่วม และลำดับการจุ่มชุบที่แตกต่างกัน

จากภาพที่ 19 และ 20 แสดง TPR profiles ที่มีลักษณะเป็นพีกเดี่ยวซึ่งเป็นลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะร่วม CuO และ ZnO เมื่อทำการเพิ่มเปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะลงบนตัวรองรับจะทำให้พีกเคลื่อนไปทางอุณหภูมิที่สูงขึ้น เช่น $30\%Cu_{60}Zn_{30}$ จะให้ TPR profile ที่เคลื่อนมาทางอุณหภูมิสูงมากกว่า $20\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ และ $10\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ ตามลำดับ (Lin *et al.*, 2011) ซึ่งให้ผลไปในทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะลงบนตัวรองรับ เพราะเมื่อเพิ่มปริมาณของ CuO และ ZnO จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคของ CuO และ ZnO ใหญ่ขึ้น ซึ่งอนุภาคขนาดใหญ่จะส่งผลให้กระบวนการรีดักชันเกิดได้ยากขึ้น และการที่อนุภาคมีขนาดใหญ่จะทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับไฮโดรเจนมีน้อยลงจึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า ในการทำให้ CuO และ ZnO เปลี่ยนสภาพเป็น Cu และ Zn ทั้งหมด (Pérez-Hernández *et al.*, 2011) สำหรับองค์ประกอบที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ Cu : Zn น้อยกว่าจะสามารถรีดักชันที่อุณหภูมิสูงกว่าเนื่องจาก การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนของ Cu : Zn น้อยแสดงถึงการมี ZnO ในตัวเร่งปฏิกิริยามาก และการเกิดสารประกอบระหว่าง CuZnO มีมาก ทั้งนี้เพราะ สารประกอบระหว่าง CuZnO มีแรงดึงดูดระหว่างกันสูงทำให้เกิดการรีดักชันยาก อีกทั้ง ZnO ก็เป็นสารที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า CuO ในการรีดักชันอีกด้วย (Heracleous *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2012)

การที่ ZnO เป็นสารที่รีดักชันได้ยากกว่า CuO นั้นทำให้ในลำดับการจุ่มชุบที่แตกต่างกันในปริมาณการโหลดที่น้อยมีความแตกต่างกันของอุณหภูมิสูงสุดในการรีดักชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบ Zn เป็นลำดับแรก ($10\%Zn_{30}Cu_{60}Al_{10}/SiO_2-TiO_2$, $10\%Zn_{45}Cu_{45}Al_{10}/SiO_2-TiO_2$) มีตำแหน่งของ ZnO อยู่ลึกกว่า CuO อีกทั้ง ZnO ยังถูกรีดิวซ์ได้ยากกว่าจึงทำให้ อุณหภูมิสูงสุดในการรีดักชันของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุ่มชุบ Zn เป็นลำดับแรกที่เปอร์เซ็นต์การโหลดต่ำ ($10\%Zn_{30}Cu_{60}Al_{10}/SiO_2-TiO_2$, $10\%Zn_{45}Cu_{45}Al_{10}/SiO_2-TiO_2$) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลำดับการจุ่มชุบ Cu ก่อน

1.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM)



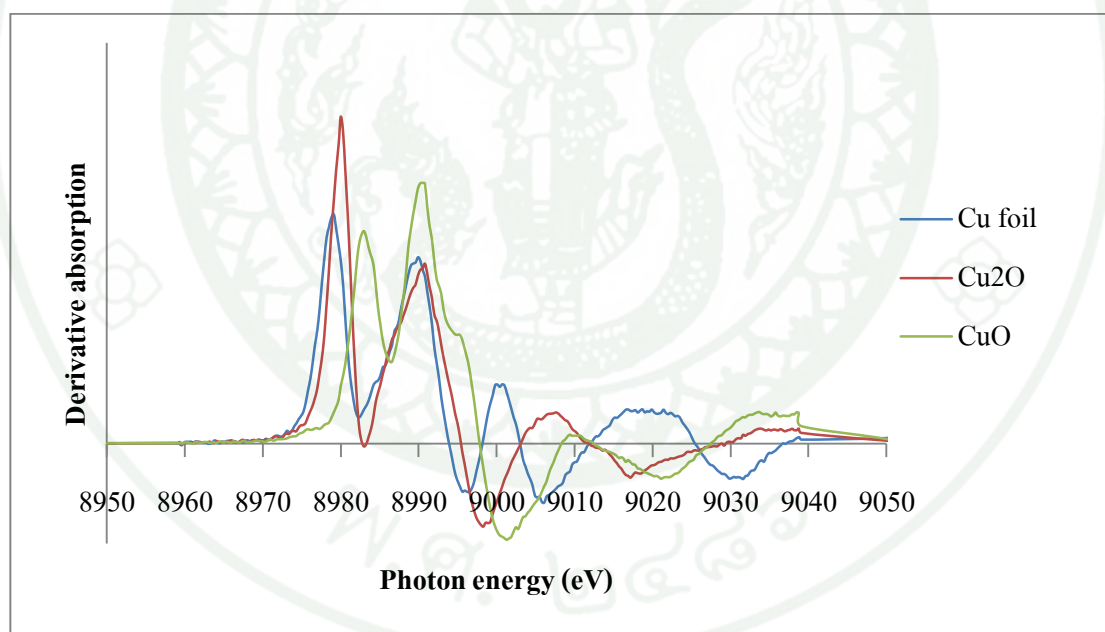
ภาพที่ 21 ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 1500 เท่า A) 10%Cu₆₀Zn₃₀ B) 10%Cu₄₅Zn₄₅ C) 10%Zn₄₅Cu₄₅ D) 20%Cu₄₅Zn₄₅

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ศึกษาโดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ตัวจากทั้งหมด ซึ่งการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาให้ครอบคลุมในแง่ของ เปอร์เซ็นต์การไหลลดลงบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน องค์ประกอบของโลหะรวมในอัตราส่วนที่ต่างกัน รวมถึงลำดับการจุ่มชุบที่ต่างกัน จากการใช้กำลังขยายของกล้องที่ 1500 เท่า ไม่สามารถเห็นความแตกต่างของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวได้ จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีลักษณะพื้นผิวที่เหมือนกันคือ มีลักษณะ

เป็นกลุ่มก้อนของโลหะรวมแต่ละชนิด (Cu, Zn และ Al) ที่กระจายตัวซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ อย่างไม่มีรูปแบบบนตัวรองรับ

1.5 การวิเคราะห์ระดับพลังงานเพื่อหาประจุทางไฟฟ้าของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray absorption spectroscopy (XAS)

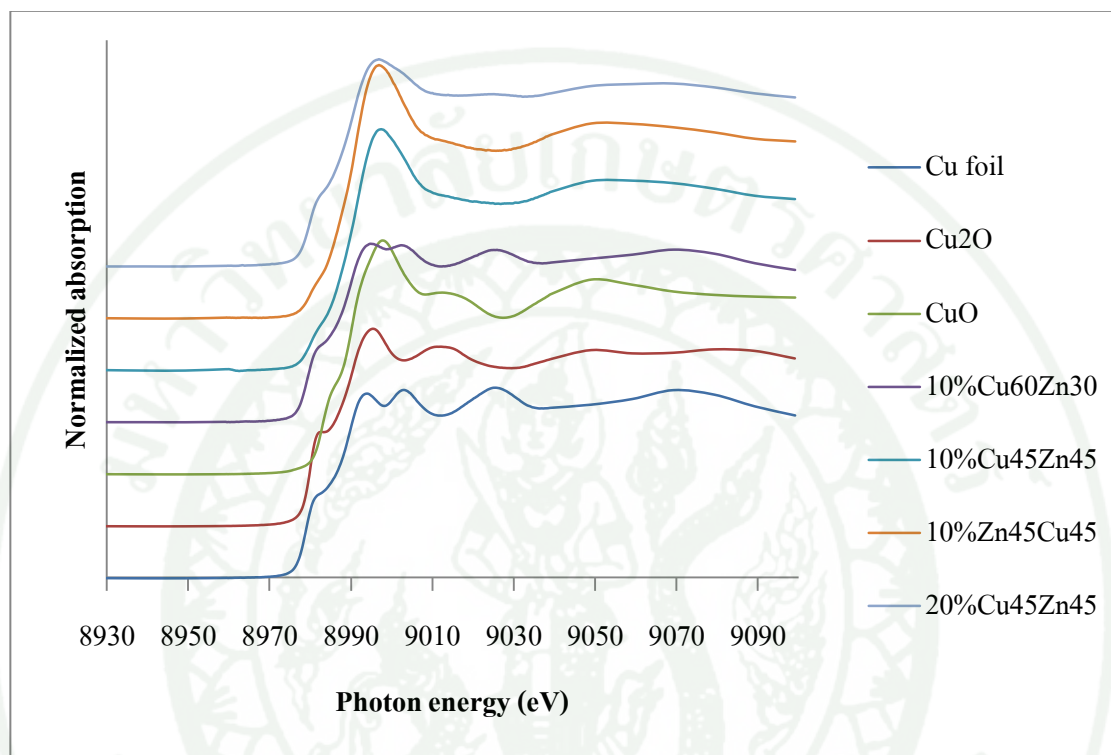
ความเป็นประจุของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกหาโดย การนำตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันแล้ว มาทดสอบกับเครื่อง X-ray absorption spectroscopy (XAS) ในโหมด X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) จะได้ XANES profile ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว จากนั้นนำมาเปรียบเทียบกับ XANES profile ของสารมาตรฐาน ในที่นี้คือ Cu foil, Cu₂O และ CuO



ภาพที่ 22 Derivative XANES profiles ของสารมาตรฐาน Cu foil, Cu₂O และ CuO

จาก Derivative XANES profiles ของสารมาตรฐาน Cu foil ปรากฏฟิสิกส์ที่ดูดซับพลังฟิสิกส์แรกที่ 8979 eV (Haider *et al.*, 2007) ของสารมาตรฐาน Cu₂O ปรากฏฟิสิกส์ที่ดูดซับพลังฟิสิกส์แรกที่ 8980 eV และของสารมาตรฐาน CuO ปรากฏฟิสิกส์ที่ดูดซับพลังฟิสิกส์แรกที่ 8982 eV เมื่อเปรียบเทียบพลังงานที่ดูดซับฟิสิกส์แรกของสารมาตรฐานกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัวโดยใช้ภาพที่ 23 ทำให้ทราบ

ได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฟิล์มแรกตรงกับ Cu foil คือ $10\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ ส่วน $10\%Cu_{45}Zn_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$, $10\%Zn_{45}Cu_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ และ $20\%Cu_{45}Zn_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ จะมีฟิล์มแรกตรงกับ Cu_2O



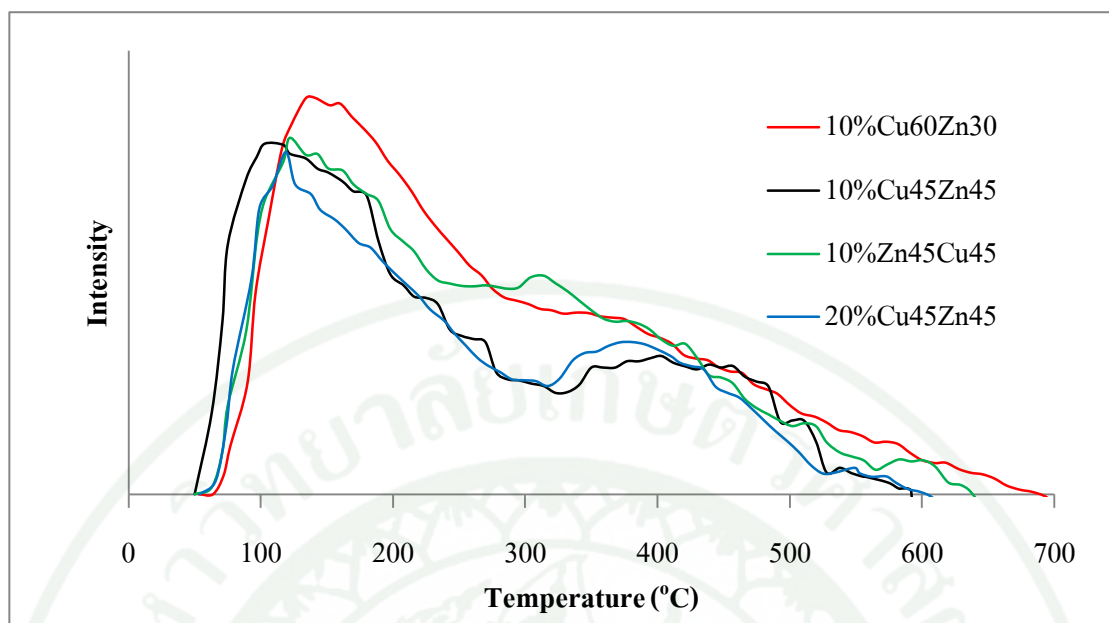
ภาพที่ 23 XANES profiles ของสารมาตรฐาน (Cu foil, Cu_2O และ CuO) และ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน ($10\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$, $10\%Cu_{45}Zn_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$, $10\%Zn_{45}Cu_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ และ $20\%Cu_{45}Zn_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$)

เมื่อพิจารณา XANES profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ ตั้งแต่พลังงานต่ำไปสูง XANES profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ มีความใกล้เคียงจนสามารถซ้อนทับเป็นเส้นเดียวกันกับ XANES profiles ของสารมาตรฐาน Cu foil จึงสรุปได้ว่าประจุทางไฟฟ้าของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Cu_{60}Zn_{30} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ หลังผ่านการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนมีประจุเป็นศูนย์ ในทำนองเดียวกันประจุทางไฟฟ้าของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Cu_{45}Zn_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$, $10\%Zn_{45}Cu_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ และ $20\%Cu_{45}Zn_{45} Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ หลังผ่านการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนมีประจุเป็นหนึ่ง เนื่องจาก XANES profile ที่พลังงานตั้งแต่ 8,930-9,090 eV ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัว มีความคล้ายคลึงกับ XANES profiles ของสาร

มาตรฐาน Cu_2O แต่มีพีคแรกที่ไม่ชัดเจนเหมือนกับสารมาตรฐาน Cu_2O เนื่องจากการมีอยู่ของ Al ในตัวเร่งปฏิกิริยา (Sun *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตามมีความแตกต่างของ XANES profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu : Zn เป็น 45/45 และ 20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ อยู่เล็กน้อยที่ตำแหน่งพีคแรก คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu : Zn เป็น 45/45 มีพีคแรกที่ไม่เด่นชัดเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยา 20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ เพราะ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา 20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ มีความเป็นผลึกและมีขนาดของอนุภาค Cu มากกว่า Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu : Zn เป็น 45 : 45 ซึ่งสามารถสังเกตความสอดคล้องได้จากการวิเคราะห์ X-Ray Diffraction (XRD) จากผลของประจุของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ตัวอย่าง สรุปได้ว่า มีความเป็นไปได้ที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 10% $\text{Zn}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ และ 20% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ หลังผ่านการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน มีความเสถียรต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ หลังถูกรีดิวซ์จึงมีการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันได้ง่ายกว่า ซึ่งการเปลี่ยนประจุเป็นหนึ่งในของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ประสิทธิภาพระหว่างการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลลดลง

1.6 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก NH_3 Temperature-Programmed-Desorption (TPD)

NH_3 Temperature-Programmed-Desorption ถูกใช้ในการเปรียบเทียบปริมาณ acid sites ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว โดยใช้ก๊าซฮีเลียมไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 100 mg ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเพื่อขจัดความชื้นหรือสิ่งเจือปนบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงลดอุณหภูมิของระบบลงจนถึง 30 องศาเซลเซียส จึงเริ่มป้อนก๊าซแอมโมเนีย เพื่อเริ่มกระบวนการศึกษา acid sites โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสจึงสิ้นสุดกระบวนการทำ NH_3 Temperature-Programmed-Desorption



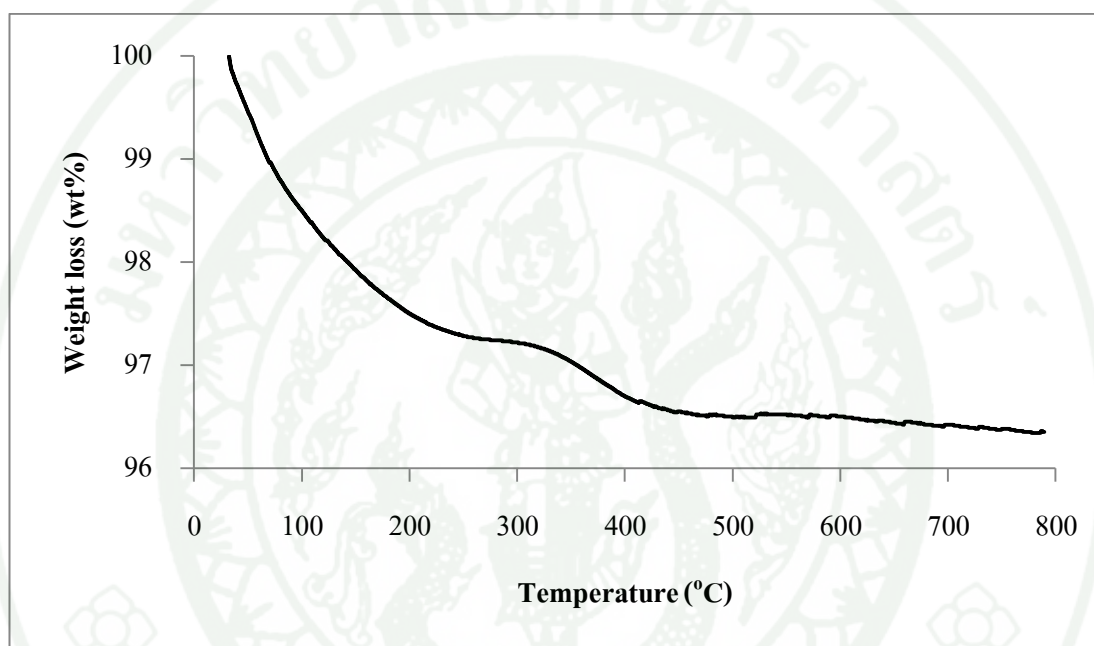
ภาพที่ 24 NH_3 -TPD profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu₆₀Zn₃₀ Al₁₀/SiO₂-TiO₂, 10%Cu₄₅Zn₄₅ Al₁₀/SiO₂-TiO₂, 10%Zn₄₅Cu₄₅ Al₁₀/SiO₂-TiO₂ และ 20%Cu₄₅Zn₄₅ Al₁₀/SiO₂-TiO₂

เมื่อเปรียบเทียบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ในภาพที่ 24 ซึ่งสนใจความเป็นกรดของโลหะรวม 3 ชนิดคือ Cu, Zn และ Al โดยจากการงานวิจัยที่มีการศึกษาค่าความเป็นกรดของโลหะ Cu, Zn และ Al มาก่อนหน้านี้ สามารถใช้อ้างได้ว่า CuO มีความแข็งแรงของ acid sites อยู่ในระดับกลาง (medium strength acid sites) จัดเป็นชนิด Lewis มีการคายซับที่อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส สำหรับ ZnO และ Al₂O₃ มีการคายซับที่อุณหภูมิต่ำและสูง คือมี acid sites มีความแข็งแรงทั้งแบบ อ่อน (weak acid sites) และแข็ง (strong acid sites) ซึ่ง weak acid sites ของ Al₂O₃ นั้นเกิดระหว่าง OH ใน Al₂O₃ กับ NH₃ ที่จับตัวกับเป็นพันธะไฮโดรเจน ส่วน strong acid sites ของทั้ง ZnO และ Al₂O₃ เป็นชนิด Lewis ที่มีความสัมพันธ์กับไอออน Al³⁺ และ Zn²⁺ (Chupas and Grey, 2004; Morterra and Magnacca, 1996; Turco *et al.*, 2007; Turco *et al.*, 2004) เมื่อเปรียบเทียบความเป็นกรดของโลหะทั้งสามชนิดจะพบว่า Al นั้นให้ความเป็นกรดสูงสุดทั้งในด้านของความแข็งแรงและปริมาณ ของ acid sites

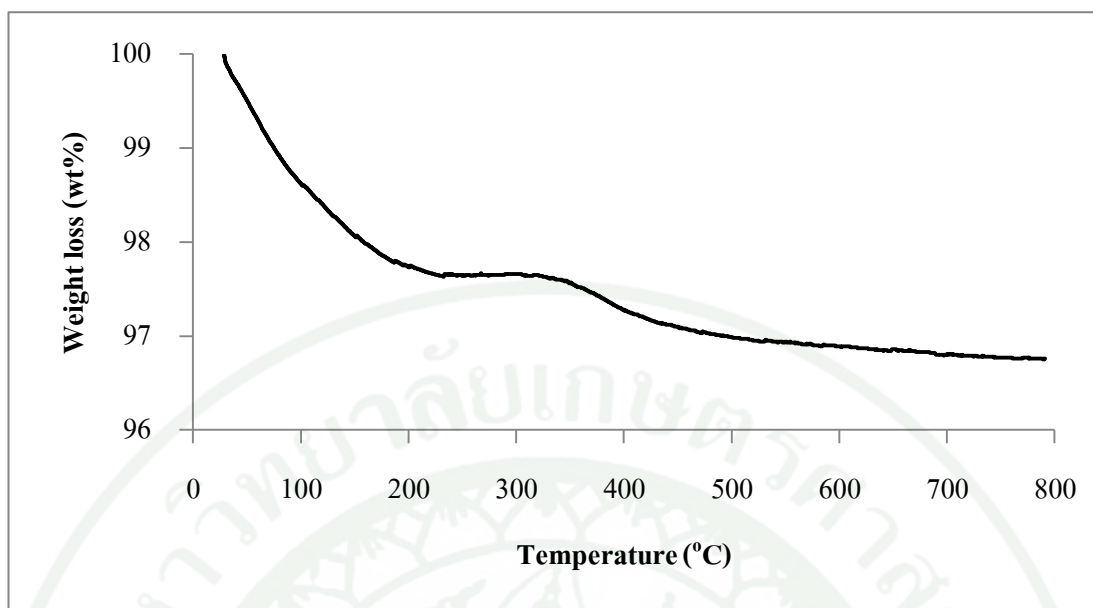
จากภาพที่ 24 ที่แสดง TPD profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดให้ TPD profiles ที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน คือ ส่วนหัว (head) ส่วนลำตัว (body) และส่วนหาง (tail) ส่วนหัวของ TPD profiles ที่อุณหภูมิในช่วง 50-200 องศาเซลเซียส เป็นบริเวณที่พบ weak acid sites ของ ZnO และ Al₂O₃ ส่วนลำตัวเป็นบริเวณที่เกิดการคายซับจาก CuO ที่เป็น medium strength acid sites เป็นส่วนใหญ่ซึ่ง บริเวณนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม

อัตราส่วนของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา สังเกตจากเส้นสีแดงของ $10\% \text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30} \text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ขณะที่ส่วนหางในช่วงอุณหภูมิ 300-700 องศาเซลเซียส จะแสดง strong acid sites ชนิด Lewis

1.7 การวิเคราะห์การเกิดคาร์บอน (coke) บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากนำไปใช้ในปฏิกิริยา ด้วย Thermogravimetric Analysis (TGA)



ภาพที่ 25 เปร้เซ็นต์โดยมวลของน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยา $30\% \text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30} \text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$



ภาพที่ 26 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ และ 30% $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ เป็นตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะ 30 เปอร์เซ็นต์ทั้งหมด เพื่อทดสอบการก่อตัวของโค้ก (coke formation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งาน ที่เป็นสาเหตุให้การเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์มีประสิทธิภาพต่ำลง จากภาพที่ 26 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 30 องศาเซลเซียส ไปจนถึง 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมีการสูญเสียน้ำหนัก สามารถอธิบายได้ว่า การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกที่ประมาณ 30-200 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำหนักจากความชื้นที่มีอยู่บนผิวและอยู่ภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา (Yang *et al.*, 2004a) ส่วนการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิประมาณ 350-430 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำหนักจากโค้กที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว ซึ่งโค้กนั้นเกิดจากกระบวนการ Methane cracking ตามสมการเคมีคือ $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2$ (Li and Zhang, 2005; Mathur *et al.*, 2008; Scheibe *et al.*, 2010)

2. การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับ SiO₂-TiO₂ ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ hydrogenation)

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับ SiO₂-TiO₂ เพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ความดัน 15 บาร์ภายใต้ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น ในอัตราส่วนโดยปริมาตร CO₂ : H₂ = 1 : 3 มีค่า GHSV = 1800 h⁻¹ ประสิทธิภาพที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ได้จาก ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละผลได้ของแต่ละผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 9 ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ conversion) ร้อยละผลได้ของเมทานอล (methanol yield) และร้อยละการเลือกเกิดของแต่ละผลิตภัณฑ์ (product selectivity)

Samples	CO ₂ conversion (%)	Methanol yield (mol%)	Methanol Selectivity	Methane Selectivity	CO Selectivity
10%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	21	79	3.6	0.3	0.03
10%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	20	62	7.3	0.04	0.1
20%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	15	60	4.4	0.1	0.2
20%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	18	32	3.5	0.03	0.3
30%Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	25	25	8.3	0.06	0.1
30%Zn ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	23	33	6.2	0	0.3
10%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	21	83	11.1	0.1	0
10%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	23	78	5.1	0.4	0
20%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	18	53	2.9	0.2	0.1
20%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	16	61	2.0	0.15	0.3
30%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	24	36	2.5	0.36	0.4

ตารางที่ 9 (ต่อ)

Samples	CO ₂ conversion (%)	Methanol yield (mol%)	Methanol Selectivity	Methane Selectivity	CO Selectivity
30%Zn ₃₀ Cu ₆₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	23	39	2.2	0.17	0.2
5%Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ -TiO ₂	10	13	0.7	0.1	0.9
co-10% Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀ /SiO ₂ - TiO ₂	20	59	1.1	0.24	0.4

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดให้ ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ระหว่าง 10-25% ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดเป็นของ 30%Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀/SiO₂-TiO₂ และ น้อยที่สุดเป็นของ 5%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂ สำหรับร้อยละผลได้ของเมทานอล ค่าที่ได้อยู่ ระหว่าง 13-83% ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂ จะให้ร้อยละผลได้ของเมทานอล มากที่สุด และ 5%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂ จะให้ร้อยละผลได้ของเมทานอลน้อยที่สุด สามารถ สังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂ มีประสิทธิภาพต่ำในการเกิดปฏิกิริยาการ เติบโตไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพต่ำในการสังเคราะห์เมทานอล เพราะตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂ มีโลหะร่วมที่เป็นส่วนสำคัญในการดำเนินไปของ ปฏิกิริยาการเติบโตไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเฉพาะ Cu ต่ำที่สุด

เมื่อทำการเพิ่มเปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะร่วมลงบนตัวรองรับ ค่าการแปลงผันของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงแต่ไม่เป็นไปตามแนวโน้มทั้งหมด คือค่าการแปลงผันของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์การโหลดจาก 10 เปอร์เซ็นต์ เป็น 20 เปอร์เซ็นต์ แต่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์การโหลดจาก 20 เปอร์เซ็นต์เป็น 30 เปอร์เซ็นต์ การลดลงของค่า การแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเกิดจากเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะร่วมจะทำ ให้ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ปริมาณพื้นที่ที่มี active sites ลดลง ทำให้ ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง (Jeong *et al.*, 2014) สามารถดูได้จาก การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตารางที่ 6 แต่สำหรับเปอร์เซ็นต์การโหลดโลหะร่วม 30 เปอร์เซ็นต์ ที่มีพื้นที่ ฝิวน้อยที่สุดแต่กลับให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด เนื่องจากก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์บางส่วนได้มีการเปลี่ยนไปเป็นโค้ก ตามการวิเคราะห์ TGA ภาพที่ 25 และ 26

ถึงแม้ว่าสารประกอบ Cu-Zn นี้มีผลช่วยในการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล (Mierczynski *et al.*, 2011) แต่เมื่ออัตราส่วนของ Cu ต่อ Zn เป็น 1 ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วนเป็น 45 : 45 : 10 จะมีปริมาณของสารประกอบ Cu-Zn มากที่สุด แต่ร้อยละผลได้ของเมทานอลกลับลดลงเมื่อเทียบการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารประกอบ Cu-Zn น้อยกว่า ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบในอัตราส่วนเป็น 60 : 30 : 10 เนื่องจาก แสดงให้เห็นว่าตัวโลหะ Cu มีความสำคัญในการผลิตเมทานอลมากกว่าสารประกอบ Cu-Zn

วิธีการจุ่มซุบที่แตกต่างกันระหว่างการจุ่มซุบร่วม (co-10% Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂) และการจุ่มซุบแบบมีลำดับ (10% Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂) มีความแตกต่างให้การให้ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้วิธีจุ่มซุบร่วมในการสังเคราะห์นั้นในประสิทธิภาพต่ำกว่า คือ ค่าร้อยละผลได้ของเมทานอล (methanol yield) ต่ำกว่า อยู่ประมาณ 24 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้วิธีจุ่มซุบร่วมมีการกระจายตัวของโลหะร่วมต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลำดับการจุ่มซุบ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมในกลุ่ม Cu นั้นนอกจากต้องการพื้นที่ผิว และการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่สูงแล้ว โลหะ Cu ที่มีประจุเป็นศูนย์ยังมีความจำเป็นต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย (Shi *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2004b) สามารถยืนยัน Cu⁰ บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการวิเคราะห์ XANES ของ Cu ในภาพที่ 23 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/SiO₂-TiO₂ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เมทานอลมากที่สุดในแง่ของการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ (CO₂ conversion และ methanol yield)

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ แล้วนำไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ และการทดสอบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการเติมก๊าซไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์เมทานอลโดยตัวแปรที่ศึกษา คือ ปริมาณของโลหะร่วมบนตัวรองรับปฏิกิริยา อัตราส่วนของโลหะร่วมในตัวรองรับปฏิกิริยา และลำดับการจุ่มชุบของโลหะ Cu และ Zn ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความดัน 15 บรรยากาศ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1:3 อัตราการไหลของก๊าซรวม 40 มิลลิลิตร ต่อนาที ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

1. การเปลี่ยนแปลงปริมาณของโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับปฏิกิริยา $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ เมื่อมีโลหะร่วมมีปริมาณเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกมากขึ้น การกระจายตัวของโลหะร่วมบนตัวรองรับและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ความสามารถในการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนลดลง แต่ไม่ส่งผลต่อชนิดของประจุของโลหะ Cu บนตัวเร่งปฏิกิริยา และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนขององค์ประกอบในโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับปฏิกิริยา $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ที่อัตราส่วน Cu : Zn : Al คือ 60 : 30 : 10 และที่อัตราส่วน Cu : Zn : Al คือ 45 : 45 : 10 มีอิทธิพลชัดเจนต่อความเป็นผลึกของ CuO และ ZnO ที่มากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของโลหะแต่ละตัวในตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อมีอัตราส่วนของ Cu : Zn น้อย และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ medium strength acid sites ขึ้นกับอัตราส่วนของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา

3. วิธีการไหลของโลหะร่วมที่แตกต่างกัน และลำดับการไหลของ Cu กับ Zn ไม่มีความเด่นชัดในด้านความแตกต่างของลักษณะทางกายภาพและเคมี พบเฉพาะในส่วนของการเป็นผลึกและความสามารถในการรีดักชันเท่านั้นที่แตกต่างกันบ้างในบางตัวเร่งปฏิกิริยา

4. ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Cu, Zn และ Al บนตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ในกระบวนการเติมก๊าซไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวที่ดีของโลหะบนตัวรองรับ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง ซึ่ง $10\%\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ มีคุณสมบัติเหล่านี้มากที่สุด

ข้อเสนอแนะ

1. การทำปฏิกิริยาที่ความดันมีผลต่อสมดุลภายในระบบ ควรศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการป้องกันการเปลี่ยนแปลงความดันจากผลของปฏิกิริยา ที่มีผลกระทบต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา หรือมีผลต่อการคำนวณค่าต่างๆ เช่น ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) ร้อยละผลได้ของเมทานอล (methanol yield)
2. ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถสังเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ให้มูลค่าเพิ่มและเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมชนิดอื่นๆ ได้อีกมากมาย เช่น แอลกอฮอล์มวลโมเลกุลสูง สารประกอบอีเทอร์ เอสเทอร์
3. สามารถศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิ หรือเปลี่ยนแปลงความดันในการทำปฏิกิริยา เพื่อหาความสามารถในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอื่น
4. เนื่องจากผลของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา การศึกษาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงเช่น MCM-41 อาจจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- Abdelsayed, V., D. Shekhawat, J.A. Poston Jr and J.J. Spivey. 2013. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Rh-Based Lanthanum Zirconate Pyrochlores for Higher Alcohol Synthesis. **Catalysis Today** 207 (0): 65-73.
- Allahyari, S., M. Haghighi, A. Ebadi and S. Hosseinzadeh. 2014. Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured CuO–ZnO–Al₂O₃ over H₂sm-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to Dme. **Ultrasonics Sonochemistry** 21 (2): 663-673.
- Aresta, M., E. Quaranta and I. Tommasi. 1992. Prospects for the Utilization of Carbon Dioxide. **Energy Conversion and Management** 33 (5–8): 495-504.
- Betti, C., J. Badano, M.J. Maccarrone, V. Mazzieri, C. Vera and M. Quiroga. 2012. Effect of the Sequence of Impregnation on the Activity and Sulfur Resistance of Pt–Ni/Al₂O₃ Bimetallic Catalysts for the Selective Hydrogenation of Styrene. **Applied Catalysis A: General** 435–436 (0): 181-186.
- Chai, S.-H., J.Y. Howe, X. Wang, M. Kidder, V. Schwartz, M.L. Golden, S.H. Overbury, S. Dai and D.-e. Jiang. 2012. Graphitic Mesoporous Carbon as a Support of Promoted Rh Catalysts for Hydrogenation of Carbon Monoxide to Ethanol. **Carbon** 50 (4): 1574-1582.
- Chupas, P.J. and C.P. Grey. 2004. Surface Modification of Fluorinated Aluminas: Application of Solid State Nmr Spectroscopy to the Study of Acidity and Surface Structure. **Journal of Catalysis** 224 (1): 69-79.
- Das, S.K., P. Mohanty, S. Majhi and K.K. Pant. 2013. Co-Hydrogenation over Silica Supported Iron Based Catalysts: Influence of Potassium Loading. **Applied Energy** 111 (0): 267-276.

- Davis, B.H. 2001. Fischer–Tropsch Synthesis: Current Mechanism and Futuristic Needs. **Fuel Processing Technology** 71 (1–3): 157-166.
- Deng, S., W. Chu, H. Xu, L. Shi and L. Huang. 2008. Effects of Impregnation Sequence on the Microstructure and Performances of Cu-Co Based Catalysts for the Synthesis of Higher Alcohols. **Journal of Natural Gas Chemistry** 17 (4): 369-373.
- Feng, Y., H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu and T. Jiang. 2011. Gas Phase Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) Catalysts. **Chemical Engineering Journal** 168 (1): 403-412.
- Gogate, M.R. and R.J. Davis. 2010. Comparative Study of Co and Co₂ Hydrogenation over Supported Rh–Fe Catalysts. **Catalysis Communications** 11 (10): 901-906.
- Haider, P., J.-D. Grunwaldt, R. Seidel and A. Baiker. 2007. Gold Supported on Cu–Mg–Al and Cu–Ce Mixed Oxides: An in Situ Xanes Study on the State of Au During Aerobic Alcohol Oxidation. **Journal of Catalysis** 250 (2): 313-323.
- Heracleous, E., E.T. Liakakou, A.A. Lappas and A.A. Lemonidou. 2013. Investigation of K-Promoted Cu-Zn-Al, Cu-X-Al and Cu-Zn-X (Cr, Mn) Catalysts for Carbon Monoxide Hydrogenation to Higher Alcohols. **Applied Catalysis A: General** 455 (0): 145-154.
- Hudlicky and Milos .1996. Reductions in Organic Chemistry. Washington, D.C.: **American Chemical Society**. p. 429. ISBN 0-8412-3344-6.
- Hui, L., Y. Zhou, Y. Zhang, X. Sheng, Z. Zhang and S. Zhou. 2013. Effect of Impregnation Sequence on Propane Dehydrogenation Performance of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology** 15 (4): 54-62.

- Jeong, D.-W., W.-J. Jang, J.-O. Shim, W.-B. Han, H.-S. Roh, U.H. Jung and W.L. Yoon. 2014. Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction over Supported Cu Catalysts. **Renewable Energy** 65 (0): 102-107.
- Kitamura Bando, K., K. Soga, K. Kunimori and H. Arakawa. 1998. Effect of Li Additive on Co₂ Hydrogenation Reactivity of Zeolite Supported Rh Catalysts. **Applied Catalysis A: General** 175 (1–2): 67-81.
- 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 (1): 16-24.
- Kozo Ishizaki, Sridhar Komarneni and Makoto Nanko. 1998. Porous materials: process technology and applications. **Kluwer Academic Publishers**.
- Kusama, H., K. Okabe, K. Sayama and H. Arakawa. 1997. Ethanol Synthesis by Catalytic Hydrogenation of CO₂ over Rh/FeSiO₂ Catalysts. **Energy** 22 (2–3): 343-348.
- Ladera, R., F.J. Pérez-Alonso, J.M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas and J.L.G. Fierro. 2013. Catalytic Valorization of CO₂ Via Methanol Synthesis with Ga-Promoted Cu–Zn–ZrO₂ Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 142–143 (0): 241-248.
- Li, J. and Y. Zhang. 2005. A Simple Purification for Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 28 (3): 309-312.
- Lin, L., P. Pan, Z. Zhou, Z. Li, J. Yang, M. Sun and Y. Yao. 2011. Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. **Chinese Journal of Catalysis** 32 (6–8): 957-969.

- Liu, X., P. Guo, S. Xie, Y. Pei, M. Qiao and K. Fan. 2012. Effect of Cu Loading on Cu/ZnO Water–Gas Shift Catalysts for Shut-Down/Start-up Operation. **International Journal of Hydrogen Energy** 37 (8): 6381-6388.
- Liu, Y., K. Murata, M. Inaba, I. Takahara and K. Okabe. 2011. Synthesis of Ethanol from Syngas over Rh/Ce₁-Zr_xO₂ Catalysts. **Catalysis Today** 164 (1): 308-314.
- Liu, Y., K. Murata, M. Inaba, I. Takahara and K. Okabe. 2013. Mixed Alcohols Synthesis from Syngas over Cs- and Ni-Modified Cu/CeO₂ Catalysts. **Fuel** 104 (0): 62-69.
- Mathur, R.B., S. Chatterjee and B.P. Singh. 2008. Growth of Carbon Nanotubes on Carbon Fibre Substrates to Produce Hybrid/Phenolic Composites with Improved Mechanical Properties. **Composites Science and Technology** 68 (7–8): 1608-1615.
- Mierczynski, P., T.P. Maniecki, K. Chalupka, W. Maniukiewicz and W.K. Jozwiak. 2011. Cu/Zn Supported Catalysts (ZnO: Al₂O₃ = 1, 2, 4) for Methanol Synthesis. **Catalysis Today** 176 (1): 21-27.
- Morterra, C. and G. Magnacca. 1996. A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, as Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species. **Catalysis Today** 27 (3–4): 497-532.
- Pérez-Hernández, R., A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios, M. Vega-Hernández and V. Rodríguez-Lugo. 2011. Hydrogen Production by Oxidative Steam Reforming of Methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy** 36 (11): 6601-6608.
- Rodriguez, J.A., J. Evans, L. Feria, A.B. Vidal, P. Liu, K. Nakamura and F. Illas. 2013. CO₂ Hydrogenation on Au/Tic, Cu/Tic, and Ni/Tic Catalysts: Production of Co, Methanol, and Methane. **Journal of Catalysis** 307 (0): 162-169.

- Scheibe, B., E. Borowiak-Palen and R.J. Kalenczuk. 2010. Oxidation and Reduction of Multiwalled Carbon Nanotubes — Preparation and Characterization. **Materials Characterization** 61 (2): 185-191.
- Shi, L., R.-q. Yang, K. Tao, Y. Yoneyama, Y.-s. Tan and N. Tsubaki. 2012. Surface Impregnation Combustion Method to Prepare Nanostructured Metallic Catalysts without Further Reduction: As-Burnt Cu–ZnO/SiO₂ Catalyst for Low-Temperature Methanol Synthesis. **Catalysis Today** 185 (1): 54-60.
- Solomon, S., Q. Dahe, M. Martin, M. Melinda and A. Kristen. 2007. Frequently Asked Question 7.1 "Are the Increases in Atmospheric Carbon Dioxide and Other Greenhouse Gases During the Industrial Era Caused by Human Activities?". **The physical science basis**.
- Sreethawong, T. and S. Yoshikawa. 2012. Impact of Photochemically Deposited Monometallic Pt and Bimetallic Pt–Au Nanoparticles on Photocatalytic Dye-Sensitized H₂ Production Activity of Mesoporous-Assembled TiO₂–SiO₂ Mixed Oxide Nanocrystal. **Chemical Engineering Journal** 197 (0): 272-282.
- Studt, F., F. Abild-Pedersen, Q. Wu, A.D. Jensen, B. Temel, J.-D. Grunwaldt and J.K. Nørskov. 2012. Co Hydrogenation to Methanol on Cu–Ni Catalysts: Theory and Experiment. **Journal of Catalysis** 293 (0): 51-60.
- Sun, Z., M. Meng, L. Zhang, Y. Zha, X. Zhou, Z. Jiang, S. Zhang and Y. Huang. 2012. Highly Efficient Zr-Substituted Catalysts Cu/ZrO₂ Used for Hydrogen Production Via Dimethyl Ether Steam Reforming. **International Journal of Hydrogen Energy** 37 (24): 18860-18869.
- Surisetty, V.R., A.K. Dalai and J. Kozinski. 2011. Alcohols as Alternative Fuels: An Overview. **Applied Catalysis A: General** 404 (1–2): 1-11.

- Takeshita, T. and K. Yamaji. 2008. Important Roles of Fischer–Tropsch Synfuels in the Global Energy Future. **Energy Policy** 36 (8): 2773-2784.
- Tao, X., J. Wang, Z. Li and Q. Ye. 2013. Theoretical Study on the Reaction Mechanism of CO₂ Hydrogenation to Methanol. **Computational and Theoretical Chemistry** 1023 (0): 59-64.
- Turco, M., G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino and M. Sisani. 2007. Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Oxidative Steam Reforming of Methanol: The Role of Cu and the Dispersing Oxide Matrix. **Applied Catalysis B: Environmental** 77 (1–2): 46-57.
- Turco, M., G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis and G. Busca. 2004. Production of Hydrogen from Oxidative Steam Reforming of Methanol: I. Preparation and Characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts from a Hydrotalcite-Like Ldh Precursor. **Journal of Catalysis** 228 (1): 43-55.
- Wang, J., P.A. Chernavskii, Y. Wang and A.Y. Khodakov. 2013. Influence of the Support and Promotion on the Structure and Catalytic Performance of Copper–Cobalt Catalysts for Carbon Monoxide Hydrogenation. **Fuel** 103 (0): 1111-1122.
- Wang, Z., W. Wang and G. Lu. 2003. Studies on the Active Species and on Dispersion of Cu in Cu/SiO₂ and Cu/Zn/SiO₂ for Hydrogen Production Via Methanol Partial Oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy** 28 (2): 151-158.
- Wen, C., A. Yin, Y. Cui, X. Yang, W.-L. Dai and K. Fan. 2013. Enhanced Catalytic Performance for SiO₂–TiO₂ Binary Oxide Supported Cu-Based Catalyst in the Hydrogenation of Dimethyloxalate. **Applied Catalysis A: General** 458 (0): 82-89.

- Yang, J., H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, G.-W. Zhao, C.-H. Zhang, B.-T. Teng, H.-W. Xiang and Y. Li. 2004a. Effects of Calcination Temperature on Performance of Cu–Zn–Al Catalyst for Synthesizing γ -Butyrolactone and 2-Methylfuran through the Coupling of Dehydrogenation and Hydrogenation. **Catalysis Communications** 5 (9): 505-510.
- Yang, R., Y. Fu, Y. Zhang and N. Tsubaki. 2004b. In Situ Drift Study of Low-Temperature Methanol Synthesis Mechanism on Cu/ZnO Catalysts from CO₂-Containing Syngas Using Ethanol Promoter. **Journal of Catalysis** 228 (1): 23-35.
- Zhang, B., S. Hui, S. Zhang, Y. Ji, W. Li and D. Fang. 2012a. Effect of Copper Loading on Texture, Structure and Catalytic Performance of Cu/SiO₂ Catalyst for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. **Journal of Natural Gas Chemistry** 21 (5): 563-570.
- Zhang, L., Y. Zhang and S. Chen. 2012b. Effect of Promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the Performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **Applied Catalysis A: General** 415–416 (0): 118-123.
- Zhu, Y.-M. and L. Shi. 2013. Zn Promoted Cu–Al Catalyst for Hydrogenation of Ethyl Acetate to Alcohol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 20 (0): 2341-2347
- Zhuang, H.-d., S.-f. Bai, X.-m. Liu and Z.-f. Yan. 2010. Structure and Performance of Cu/ZrO₂ Catalyst for the Synthesis of Methanol from CO₂ Hydrogenation. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** 38 (4): 462-467.





ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ โดยอัตราส่วนโมล ของ SiO_2 ต่อ TiO_2 เท่ากับ 1 ซึ่งปริมาณของสารแต่ละชนิดกำหนดไว้ในตาราง

ตารางผนวกที่ ก1 มวลโมเลกุล และปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

สาร	มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)	ปริมาณที่ใช้ (โมล)	ปริมาณที่ใช้ (กรัม)
Titanium(IV) isopropoxide (TTIP)	284	0.1	28.4
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	208	0.1	20.8
Ethanol	46	0.4	18.4
Distillation water	18	5	90

วิธีคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

- Titanium(IV) isopropoxide (TTIP) = $284 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}} \times 0.1 \text{ โมล} = 28.4 \text{ กรัม}$
- Tetraethyl orthosilicate (TEOS) = $208 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}} \times 0.1 \text{ โมล} = 20.8 \text{ กรัม}$
- Ethanol = $46 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}} \times 0.4 \text{ โมล} = 18.4 \text{ กรัม}$
- Distillation water = $18 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}} \times 5 \text{ โมล} = 90 \text{ กรัม}$

2. การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 5 กรัม

ตารางผนวกที่ ก2 มวลโมเลกุล ปริมาณตัวรองรับ และอัตราส่วนโลหะร่วม

สาร	มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)	ปริมาณตัวรองรับ (กรัม)	อัตราส่วนของโลหะ ร่วม Cu : Zn : Al	ปริมาณที่ใช้ (กรัม)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.5	4.75	60 : 30 : 10	0.570
		4.5	60 : 30 : 10	1.140
			45 : 45 : 10	0.855
		4	60 : 30 : 10	2.280
			45 : 45 : 10	1.710
		3.5	60 : 30 : 10	3.421
			45 : 45 : 10	2.565
$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.5	4.75	60 : 30 : 10	0.341
		4.5	60 : 30 : 10	0.682
			45 : 45 : 10	1.024
		4	60 : 30 : 10	1.364
			45 : 45 : 10	2.048
		3.5	60 : 30 : 10	2.047
			45 : 45 : 10	3.071
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375	4.75	60 : 30 : 10	0.347
		4.5	60 : 30 : 10	0.695
			45 : 45 : 10	0.695
		4	60 : 30 : 10	1.390
			45 : 45 : 10	1.390
		3.5	60 : 30 : 10	2.085
			45 : 45 : 10	2.085

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/ SiO₂-TiO₂ ปริมาณ 5 กรัม

5%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/ SiO₂-TiO₂ ปริมาณ 5 กรัม มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล หมายถึง

มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 0.25 กรัม

มีตัวรองรับ SiO₂-TiO₂ 4.75 กรัม

อัตราส่วนโดยมวลของโลหะรวม Cu, Zn และ Al คือ 60 : 30 : 10 และมีน้ำหนักรวม 0.25 กรัม

มีโลหะ Cu $0.25 \times 0.6 = 0.15$ กรัม

มีโลหะ Zn $0.25 \times 0.3 = 0.075$ กรัม

มีโลหะ Al $0.25 \times 0.1 = 0.025$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Cu 0.15 กรัม จากสารประกอบ Cu(NO₃)₂·3H₂O ที่มีมวลโมเลกุล 241.5 กรัมต่อโมล

Cu 0.3 กรัม $0.15/63.5 = 0.00236$ โมล

Cu(NO₃)₂·3H₂O = 0.00236 โมล $0.00472 \times 241.5 = 0.570$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Zn 0.075 กรัม จากสารประกอบ N₂O₆Zn·6H₂O ที่มีมวลโมเลกุล 297.5 กรัมต่อโมล

Zn 0.075 กรัม $0.075/65.4 = 0.00114$ โมล

N₂O₆Zn·6H₂O = 0.00114 โมล $0.00114 \times 297.5 = 0.341$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Al 0.025 กรัม จากสารประกอบ Al(NO₃)₃·9H₂O ที่มีมวลโมเลกุล 375 กรัมต่อโมล

Al 0.025 กรัม $0.025/26.9 = 0.000929$ โมล

Al(NO₃)₃·9H₂O = 0.000929 โมล $0.00114 \times 297.5 = 0.347$ กรัม

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/ SiO₂-TiO₂ ปริมาณ 5 กรัม

10%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/ SiO₂-TiO₂ ปริมาณ 5 กรัม มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวล หมายถึง

มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 0.5 กรัม

มีตัวรองรับ SiO₂-TiO₂ 4.5 กรัม

อัตราส่วนโดยมวลของโลหะรวม Cu, Zn และ Al คือ 60 : 30 : 10 และมีน้ำหนักรวม 0.5 กรัม

มีโลหะ Cu $0.5 \times 0.6 = 0.3$ กรัม

มีโลหะ Zn $0.5 \times 0.3 = 0.15$ กรัม

มีโลหะ Al $0.5 \times 0.1 = 0.05$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Cu 0.3 กรัม จากสารประกอบ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่มีมวลโมเลกุล 241.5 กรัมต่อโมล

Cu 0.3 กรัม $0.3/63.5 = 0.00472$ โมล

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.00472$ โมล $0.00472 \times 241.5 = 1.14$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Zn 0.15 กรัม จากสารประกอบ $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่มีมวลโมเลกุล 297.5 กรัมต่อโมล

Zn 0.15 กรัม $0.15/65.4 = 0.00229$ โมล

$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.00229$ โมล $0.00229 \times 297.5 = 0.682$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Al 0.05 กรัม จากสารประกอบ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ที่มีมวลโมเลกุล 375 กรัมต่อโมล

Al 0.05 กรัม $0.05/26.9 = 0.00186$ โมล

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.00186$ โมล $0.00186 \times 297.5 = 0.695$ กรัม

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $20\%\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ปริมาณ 5 กรัม

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $20\%\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ปริมาณ 5 กรัม

$20\%\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ปริมาณ 5 กรัม มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยมวล หมายถึง

มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 1 กรัม

มีตัวรองรับ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 4 กรัม

อัตราส่วนโดยมวลของโลหะรวม Cu, Zn และ Al คือ 60 : 30 : 10 และมีน้ำหนักรวม 1 กรัม

มีโลหะ Cu $1 \times 0.6 = 0.6$ กรัม

มีโลหะ Zn $1 \times 0.3 = 0.3$ กรัม

มีโลหะ Al $1 \times 0.1 = 0.1$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Cu 0.6 กรัม จากสารประกอบ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่มีมวลโมเลกุล 241.5 กรัมต่อโมล

Cu 0.6 กรัม $0.6/63.5 = 0.00944$ โมล

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.00944$ โมล $0.00944 \times 241.5 = 2.28$ กรัม

ต้องการเตรียมโลหะ Zn 0.3 กรัม จากสารประกอบ $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ ที่มีมวลโมเลกุล 297.5 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned} \text{Zn 0.3 กรัม} & \quad 0.3/65.4 = 0.00458 \text{ โมล} \\ N_2O_6Zn \cdot 6H_2O & = 0.00458 \text{ โมล} \quad 0.00458 \times 297.5 = 1.364 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ต้องการเตรียมโลหะ Al 0.1 กรัม จากสารประกอบ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ที่มีมวลโมเลกุล 375 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned} \text{Al 0.1 กรัม} & \quad 0.1/26.9 = 0.00371 \text{ โมล} \\ Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O & = 0.00371 \text{ โมล} \quad 0.00371 \times 375 = 1.394 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Cu_{45}Zn_{45}Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ ปริมาณ 5 กรัม

$10\%Cu_{45}Zn_{45}Al_{10}/SiO_2-TiO_2$ ปริมาณ 5 กรัม มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวล หมายถึง

$$\text{มีโลหะรวม Cu, Zn และ Al รวมกันอยู่} \quad 0.5 \text{ กรัม}$$

$$\text{มีตัวรองรับ } SiO_2-TiO_2 \quad 4.5 \text{ กรัม}$$

อัตราส่วนโดยมวลของโลหะรวม Cu, Zn และ Al คือ 60 : 30 : 10 และมีน้ำหนักรวม 0.5 กรัม

$$\text{มีโลหะ Cu} \quad 0.5 \times 0.45 = 0.225 \text{ กรัม}$$

$$\text{มีโลหะ Zn} \quad 0.5 \times 0.45 = 0.225 \text{ กรัม}$$

$$\text{มีโลหะ Al} \quad 0.5 \times 0.1 = 0.05 \text{ กรัม}$$

ต้องการเตรียมโลหะ Cu 0.225 กรัม จากสารประกอบ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ที่มีมวลโมเลกุล 241.5 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned} \text{Cu 0.225 กรัม} & \quad 0.225/63.5 = 0.00354 \text{ โมล} \\ Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O & = 0.00354 \text{ โมล} \quad 0.00354 \times 241.5 = 0.855 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ต้องการเตรียมโลหะ Zn 0.225 กรัม จากสารประกอบ $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ ที่มีมวลโมเลกุล 297.5 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned} \text{Zn 0.225 กรัม} & \quad 0.225/65.4 = 0.00344 \text{ โมล} \\ N_2O_6Zn \cdot 6H_2O & = 0.00344 \text{ โมล} \quad 0.00344 \times 297.5 = 1.024 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

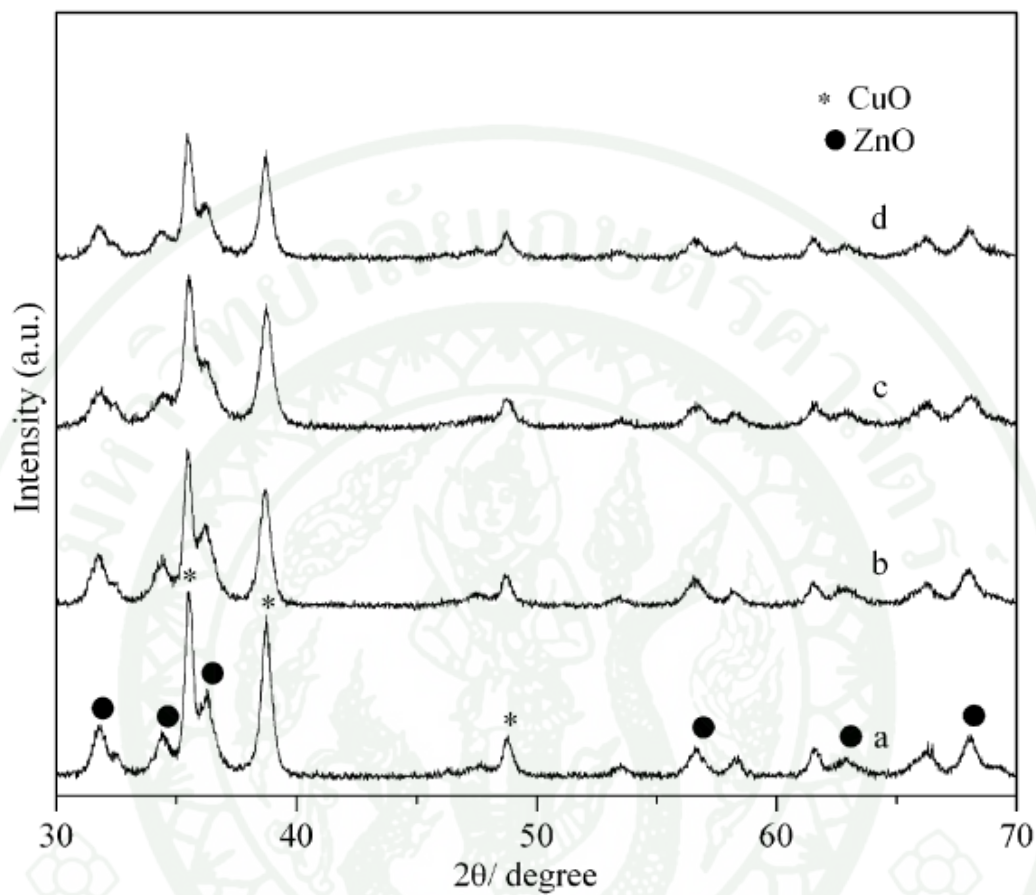
ต้องการเตรียมโลหะ Al 0.05 กรัม จากสารประกอบ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ที่มีมวลโมเลกุล 375 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned} \text{Al 0.05 กรัม} & \quad 0.05/26.9 = 0.00186 \text{ โมล} \\ Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O & = 0.00186 \text{ โมล} \quad 0.00186 \times 375 = 0.695 \text{ กรัม} \end{aligned}$$



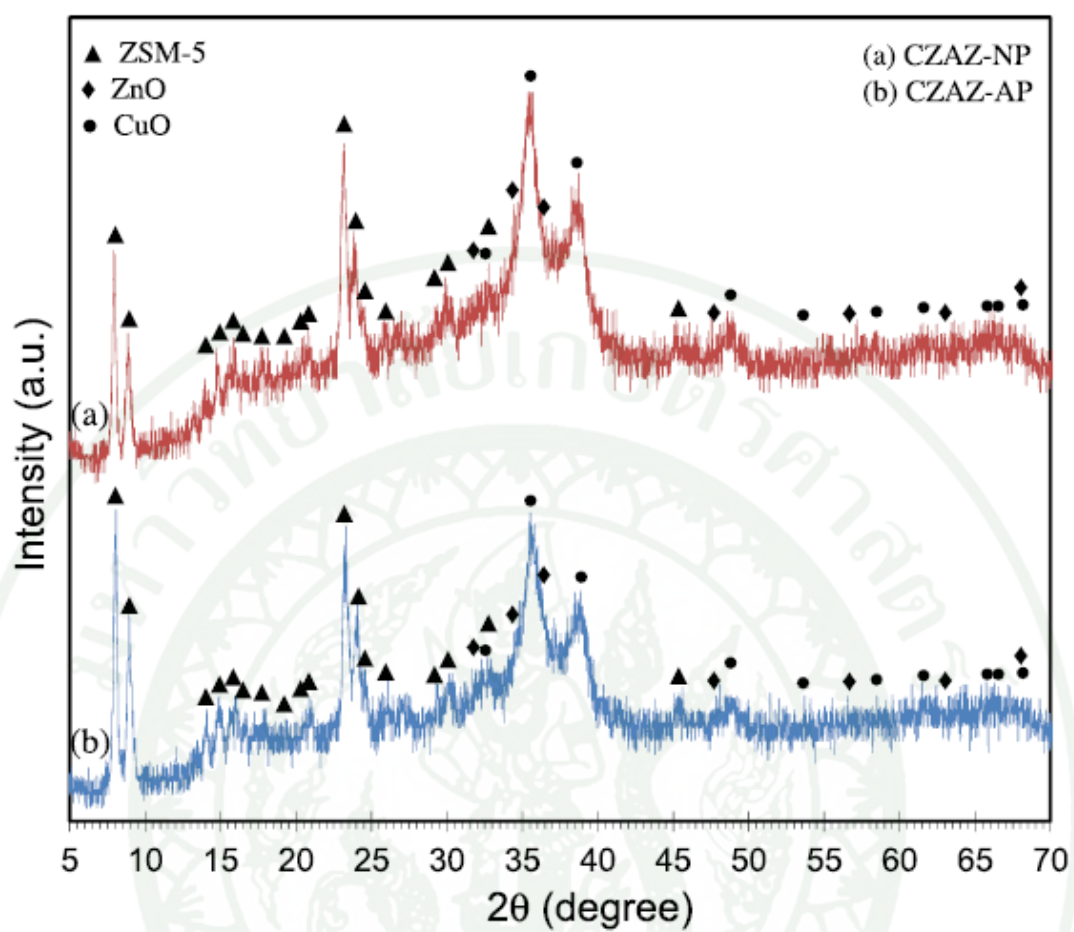
ภาคผนวก ข
XRD pattern มาตรฐาน

XRD pattern มาตรฐานของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$



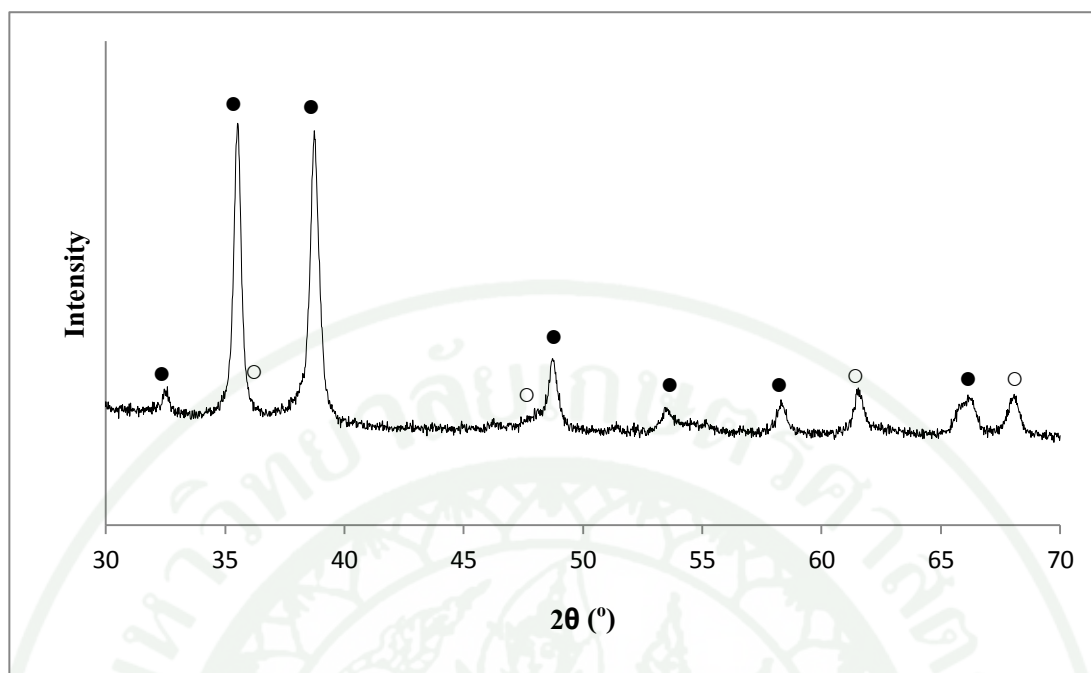
ภาพผนวกที่ ข1 XRD pattern มาตรฐานของ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (a) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$
 (b) 2wt.% $\text{SiO}_2/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (c) 2wt.% $\text{TiO}_2/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$
 (d) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

ที่มา: Zhang *et al.* (2012a)



ภาพผนวกที่ ข2 XRD pattern มาตรฐานของ CuO-ZnO-Al₂O₃ บนตัวรองรับ ZSM-5

ที่มา: Allahyari *et al.* (2014)



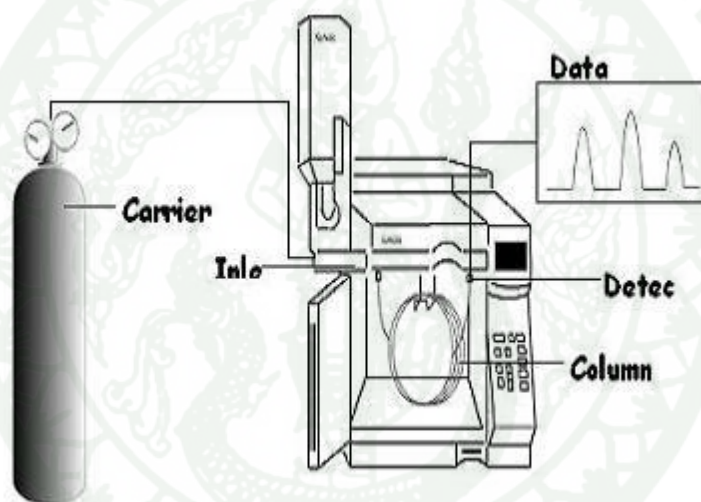
ภาพผนวกที่ ข3 XRD pattern มาตรฐานของ CuO-ZnO- Al_2O_3 อัตราส่วนโดยมวล 50 : 40 : 10
(● CuO , ○ ZnO)



ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณจาก GAS CHROMATOGRAPHY

ก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) เป็นเครื่องมือสำหรับแยก และวิเคราะห์หาปริมาณสารในสถานะก๊าซ โดยมีส่วนประกอบ คือ อินเจกเตอร์ (Injector) คอลัมน์ (column) และ ดีเทคเตอร์ (detector) ดังภาพภาคผนวกที่ 1 มีหลักการทำงาน คือ เมื่อนิดสารตัวอย่างผ่านเข้าอินเจกเตอร์ สารตัวอย่างจะถูกทำให้ระเหยกลายเป็นไอ หลังจากนั้นจะถูกพาไปด้วยก๊าซเฉื่อย (ในโครงการวิจัยนี้ใช้ก๊าซฮีเลียม) ผ่านคอลัมน์ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว เมื่อก๊าซตัวอย่างเดินทางผ่านคอลัมน์สารจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราที่ต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงสามารถแยกสารให้ออกมาเป็นสารบริสุทธิ์ ก่อนที่สารแต่ละชนิดจะออกจากอุปกรณ์ จะผ่านส่วนที่เรียกว่าดีเทคเตอร์ ซึ่งดีเทคเตอร์จะทำการส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังตัวเก็บข้อมูลและแสดงผลออกเป็นกราฟ เรียกว่าโครมาโทแกรม (Chromatogram)



ภาคผนวกที่ 1 ก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

การใช้ก๊าซโครมาโทกราฟีวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของก๊าซตัวอย่างนั้น ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ก๊าซตัวอย่างจะต้องวิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ สำหรับโครงการนี้วิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานซึ่งประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทน วิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-2014 ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด TCD และคอลัมน์ชนิดยูนิบีค-ซี (Unibead C) ส่วน อีเทน เมทานอล และเอทานอลวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี รุ่น Shimadzu GC-8A ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด FID และคอลัมน์ชนิด Porapack Q Column

สถานะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-2014

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

สถานะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-8A

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

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของก๊าซสามารถวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซที่ถูกฉีดเข้าเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี กับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโทแกรม การคำนวณปริมาณสารแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้ดังนี้

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 = ปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสถานะมาตรฐาน (ml, cm^3)

การหาปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสถานะมาตรฐาน (V_C)

สมมติฐาน ก๊าซมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ

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

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

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

$$= 22450 \text{ ml}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซผสม (V_I) เท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์

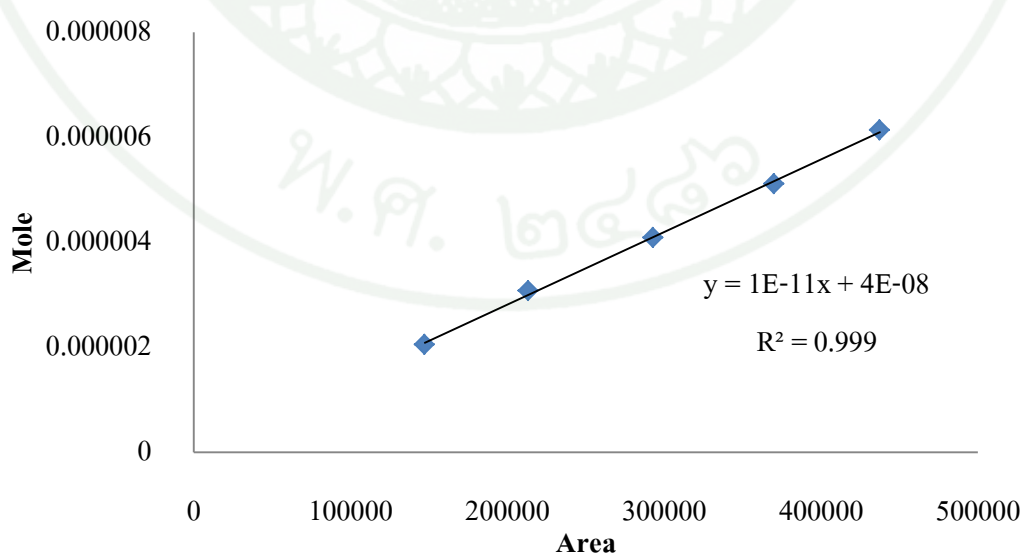
นึ้คปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง $V = 0.2 \text{ ml}$

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

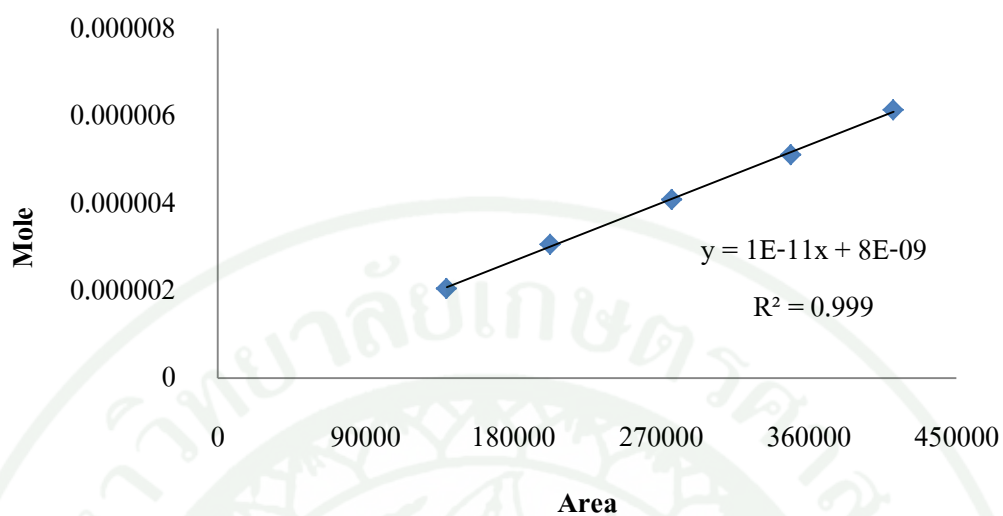
$$= \frac{(25 \times 0.2)}{(100 \times 22450)}$$

$$= 2.045 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

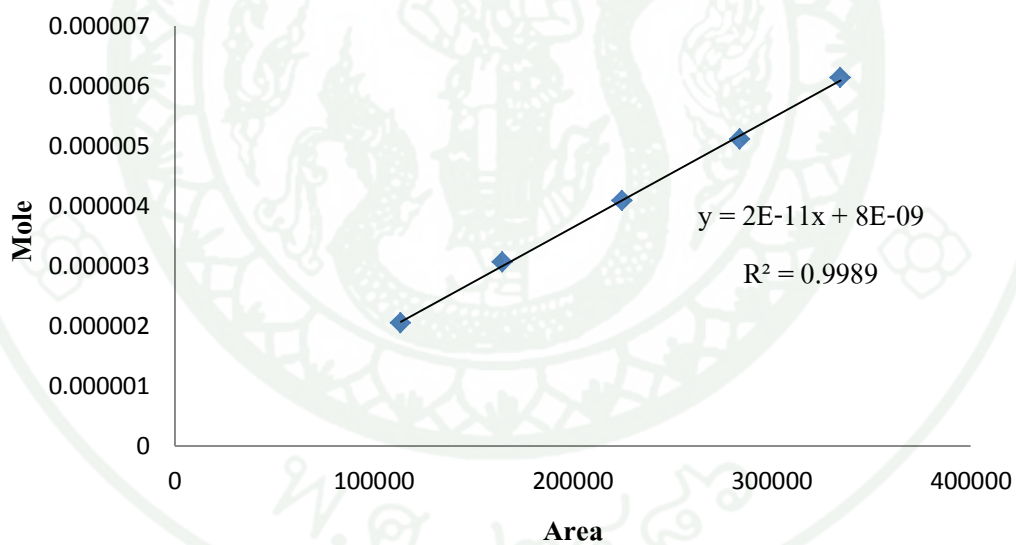
ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโทแกรม ของคาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ดังภาพผนวกที่ ค2, ค3 และ ค4



ภาพผนวกที่ ค2 Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)



ภาพผนวกที่ ค3 Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)



ภาพผนวกที่ ค4 Calibration Curve สำหรับมีเทน (CH₄)

2. การคำนวณหาปริมาณสาร(โมล) เมทานอล

เนื่องจากเมทานอลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการทดลองมีปริมาณน้อย ดังนั้นเมื่อจะทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟจะต้องสร้าง Calibration curve ขึ้นมาก่อนเพื่อแปลงข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโทแกรมของก๊าซเมทานอลมาเป็นปริมาณของก๊าซเมทานอล (โมล) ทั้งนี้การสร้าง Calibration curve เพื่อใช้ในการคำนวณที่ได้นั้นค่าของข้อมูลใน Calibration curve จะต้องครอบคลุมข้อมูลดิบที่จะนำมาคำนวณด้วย

ตัวอย่างการคำนวณหาจำนวนโมลของเมทานอล

สารละลาย 1% เมทานอลในโพรพานอล (มิลลิลิตร/มิลลิลิตร) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร เมทานอล (CH_3OH) = 0.25 มิลลิลิตร ในโพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) = 24.75 มิลลิลิตร นีคปริมาตรรวมของสารละลายตัวอย่าง $V = 1 \times 10^{-3}$ ml

สารละลายปริมาตร 1×10^{-3} ml มี เมทานอล 1×10^{-5} ml

เมทานอล 1×10^{-5} ml จะมีน้ำหนัก

$$\text{Mass} = \text{Density} \times \text{Volume}$$

$$\text{Mass} = 0.79 \times 0.00001$$

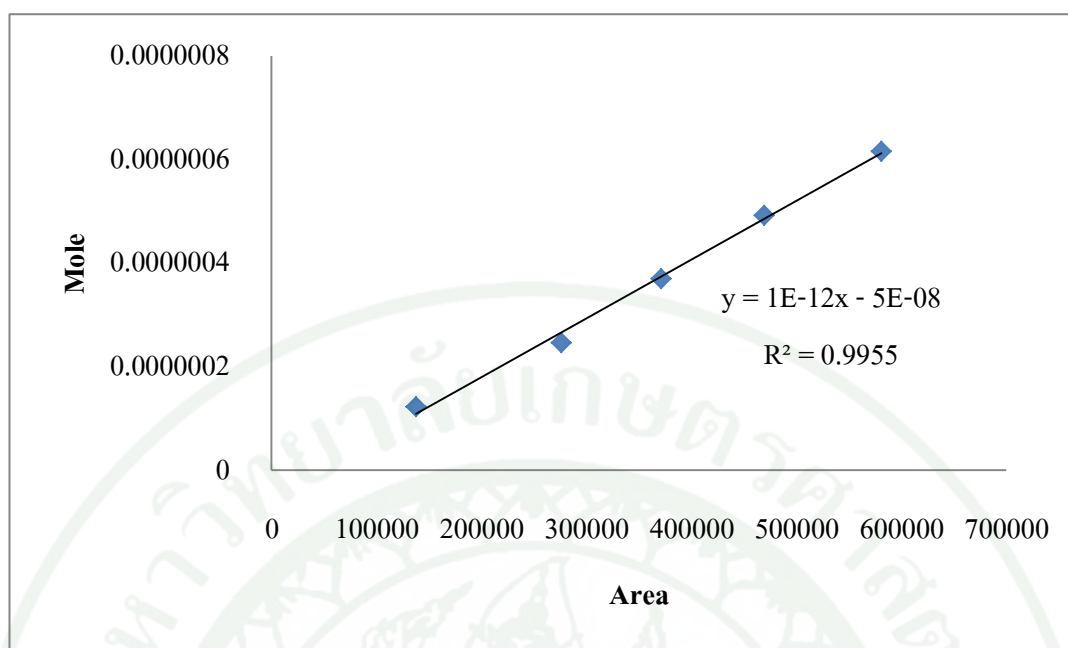
$$\text{Mass} = 0.0000079 \text{ กรัม}$$

หาจำนวนโมลเมทานอล

เมทานอล 32.04 กรัม มีจำนวน 1 โมล

$$\text{เมทานอล } 7.9 \times 10^{-6} \text{ กรัม มีจำนวน } \frac{0.0000079}{32.04} = 2.46 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโทแกรมของ เมทานอล ดังภาพผนวกที่ ค5 ตามลำดับ



ภาพผนวกที่ ค5 Calibration Curve สำหรับเมทานอล (CH_3OH)



สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

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

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/ SiO₂-TiO₂ ที่เวลา 160 นาที

สมการของ Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คือ

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

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 177253.8 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ง ที่ 2

จะได้จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [CO₂]_{in} เท่ากับ 1.73254×10^{-6} โมล

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 137246.6 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ง ที่ 2

จะได้จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [CO₂]_{out} เท่ากับ 1.33247×10^{-6} โมล

จากสมการภาคผนวก ค ที่ 1

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการแปลงผัน} &= \frac{(1.73254 \times 10^{-6}) - (1.33247 \times 10^{-6})}{(1.73254 \times 10^{-6})} \times 100 \\ &= 23.1 \end{aligned}$$



สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์

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

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละผลได้ของเมทานอล ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu₆₀Zn₃₀Al₁₀/ SiO₂-TiO₂ ที่เวลา 160 นาที

สมการของ Calibration Curve สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ

$$Y = (1 \times 10^{-12})X - (5 \times 10^{-8}) \quad (\text{สมการภาคผนวก ค ที่ 5})$$

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 335372 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2

จะได้จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [Methanol]_{out} เท่ากับ 2.85372×10^{-7} โมล

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 177253.8 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ง ที่ 2

จะได้จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [CO₂]_{in} เท่ากับ 1.73254×10^{-6} โมล

- ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 137246.6 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก ง ที่ 2

จะได้จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [CO₂]_{out} เท่ากับ 1.33247×10^{-6} โมล

จากสมการภาคผนวก จ ที่ 1

ร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\begin{aligned} &= \frac{2.85372 \times 10^{-7}}{(1.73254 \times 10^{-6}) - (1.33247 \times 10^{-7})} \times 100 \\ &= 71.33 \end{aligned}$$

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นายจิตต์ศิวัฐ
เกิดวันที่	24 มีนาคม พ.ศ. 2533
สถานที่เกิด	อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา
ประวัติการศึกษา	1. ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัย จังหวัดสงขลา(พ.ศ. 2551) 2. ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน กรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2555)
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ได้รับทุนศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยี เพื่อ อุตสาหกรรมเคมีอาหารและการเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์