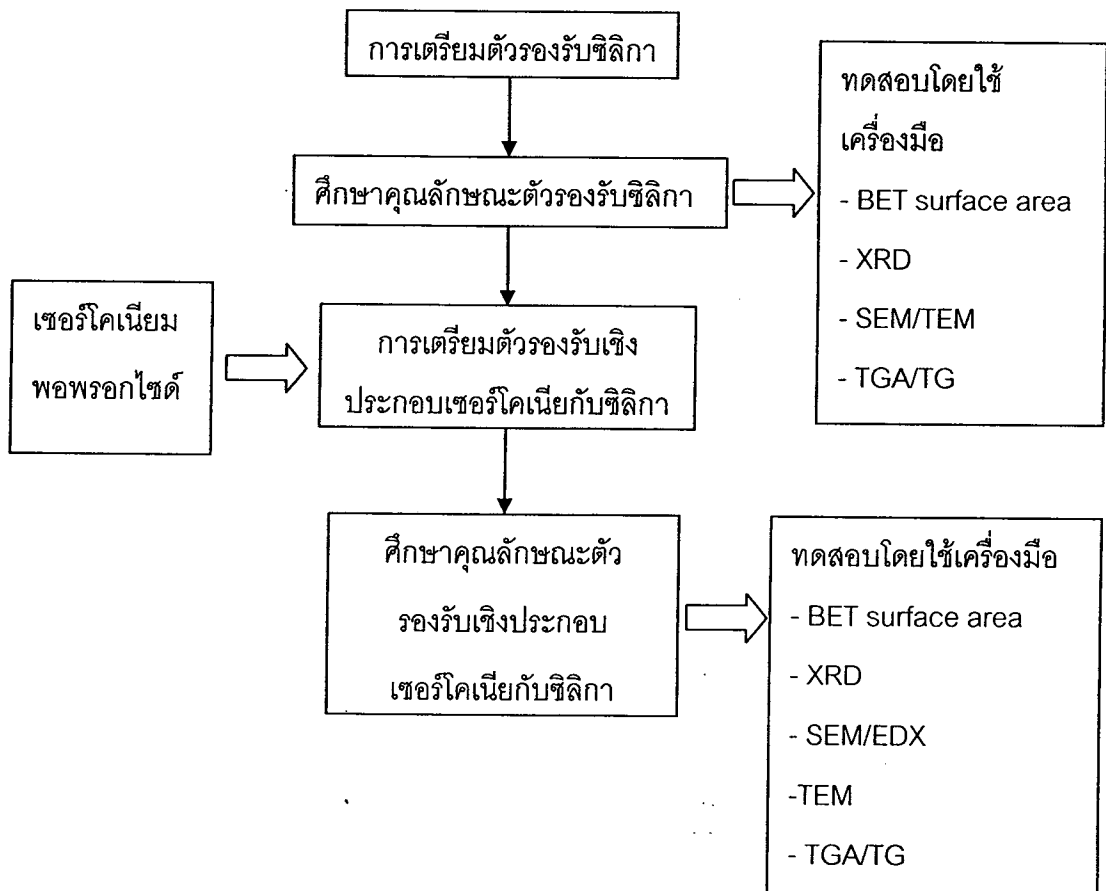


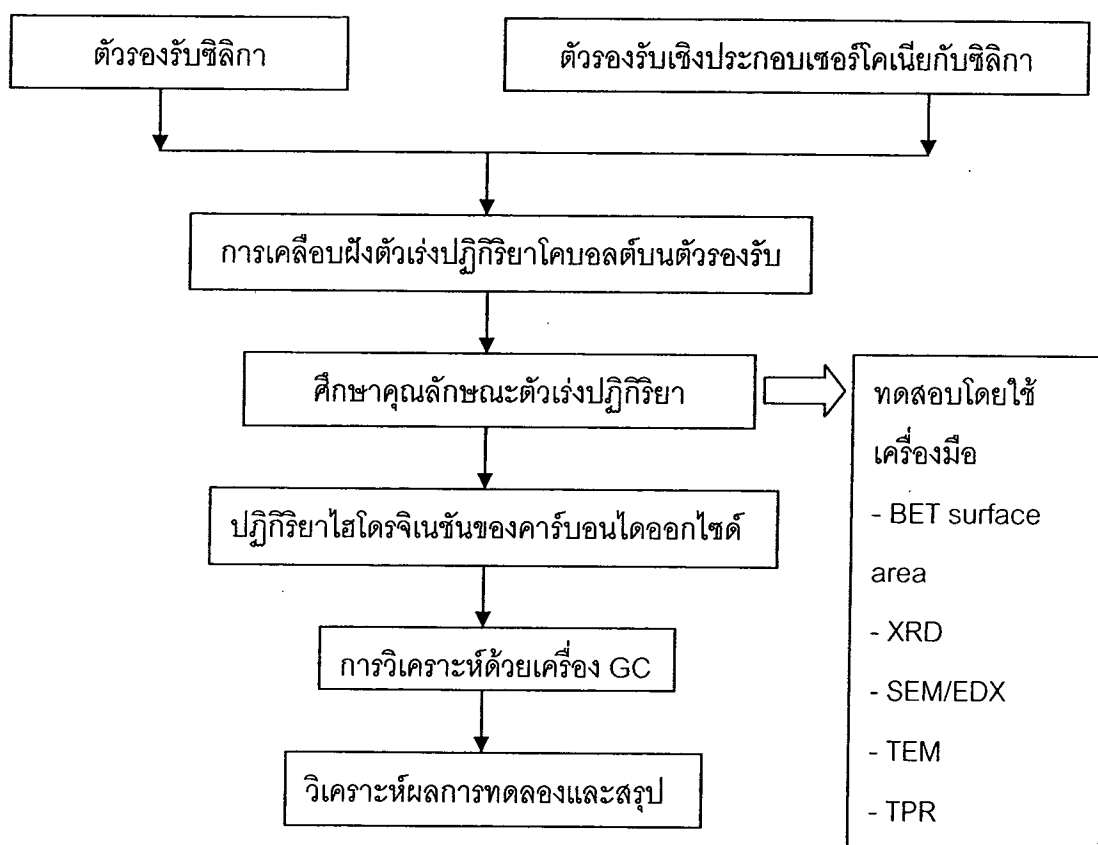
บทที่ 4

วิธีการทดลอง

4.1 วิธีดำเนินการวิจัย



รูปที่ 4.1 แสดงแผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับและการศึกษาคุณลักษณะ



รูปที่ 4.2 แสดงแผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาคุณลักษณะ

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 สารเคมีที่ใช้

1. เตตระเอทานอลิลิกเกต 98% นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
2. เซอร์โคเนียม (IV) พอพรอกไซด์ 70% ใน 1-โพรพานอล นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
3. เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
4. โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 98% [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
5. แอมโมเนีย 30% นำเข้ามาจากบริษัท Panreac
6. เอทานอล 99.99% นำเข้ามาจากบริษัท VWR
7. ไอโซโพรพานอล นำเข้าจาก Qrec
8. น้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน

4.2.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกาทรงกลม [Liu et al.,2003]

1. นำเตตระเอทานอลิลิกเกต, เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์, แอมโมเนีย, เอทานอล และน้ำในอัตราส่วน 1:0.3:11:58:144 มาผสมกัน
2. ปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. กรองตะกอนสีขาวจากสารละลายและล้างด้วยน้ำกลั่น
4. นำตัวอย่างไปแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีในอากาศ

4.2.3 การเตรียมตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา [Grzechowiak, 2008]

1. นำเซอร์โคเนียม (IV) พอพรอกไซด์ 70% ใน 1-พอพานอล ปริมาณที่เหมาะสมละลายใน ไอโซโพรพานอล (ใช้อัตราส่วนของตัวรองรับกับไอโซโพรพานอลในอัตราส่วน 1:3.5 โดยน้ำหนัก)
2. นำตัวรองรับซิลิกาที่ถูกเตรียมจากข้อ 4.2.2 มาเติมลงในสารละลายและปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. เกิดไฮโดรไลซิสโดยเติมแอมโมเนีย (น้ำต่อเซอร์โคเนียมฟอสเฟตในอัตราส่วน 4:1 โดยโมล) โดยสารละลายถูกปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ตัวอย่างถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4. นำตัวอย่างไปแคลไซน์ในอากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีในอากาศ

4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

ในการทดลองนี้ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝูแบบเปียก ซึ่งใช้โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. เตรียมโคบอลต์ 20% โดยน้ำหนัก ละลายในน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนในปริมาณที่เท่ากับปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เคลือบฝูบนตัวรองรับ โดยหยดสารละลายโคบอลต์อย่างช้าๆ ลงบนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ตามลำดับ
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.5 วิธีการเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการเรียกชื่อตัวอย่างคือ

-CoSSPXXX

-CoZrSSPXXX_a/b

CoSSPXXX คือ โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ XXX องศาเซลเซียส

CoZrSSPXXX_a/b คือ โคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ XXX องศาเซลเซียส

โดยที่ a คือ อัตราส่วนของตัวรองรับเซอร์โคเนีย

b คือ อัตราส่วนของตัวรองรับซิลิกา

4.3 การศึกษาคุณลักษณะ

4.3.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง Bruker รุ่น D8 advance ทำการวัดที่มุม 2θ ในช่วง 20° - 80° และความละเอียดเท่ากับ 0.04 ซึ่งขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการเดอบายน์-เชอเรอร์ (Scherrer equation)

4.3.2 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N_2 Physisorption, BET)

ใช้ศึกษาการหาพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง BET surface analyzer โดยอาศัยการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

ใช้เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน โดยที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้เครื่อง Hitachi รุ่น S-3400N และ อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานใช้เครื่อง Ametek รุ่น Apollo X

4.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

ใช้เพื่อศึกษาขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEOL-JEM200CX

4.3.5 เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction analysis, TPR)

ใช้เพื่อศึกษาการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัม ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ 35 - 800 องศาเซลเซียส และใช้ 10 เปอร์เซ็นต์ไฮโดรเจนในอาร์กอนเป็นแก๊สนำพา โดยในระหว่างการทำรีดักชันจะทำการติดตั้ง cold trap ก่อนการตรวจวัดเพื่อเป็นการกำจัดน้ำออก เครื่อง TCD (Thermal Conductivity Detector) ใช้เพื่อตรวจหาปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไป

4.3.6 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ใช้ในการหาน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง TA instrument รุ่น SDT Q600 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10-20 มิลลิกรัม โดยเพิ่มอุณหภูมิจาก 35 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยมีแก๊สนำพาคืออากาศ

4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

4.4.1 วัสดุที่ใช้

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุใน ส่วนกลางของถังปฏิกรณ์สแตนเลสสตีลซึ่งถูกตั้งในเตาไฟฟ้า อัตราการไหลทั้งหมดคือ 30 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมีอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 10:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา จะถูกรีดิวซ์ซ้ำในสภาวะการใช้งานจริง โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 3 ชั่วโมงก่อนการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะทำที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจะถูกวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี, การ ตรวจวัดค่าการนำความร้อน (TDC) จะถูกใช้ในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน การ ใช้ออกซิเจนเซ็นเซอร์ของเฟรม (FID) จะใช้ในการแยกของไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาเช่น มีเทน อีเทน โพรเพน ฯลฯ

4.4.2 ระบบการทดลอง

ระบบการทดลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.2 ซึ่งประกอบด้วยถังปฏิกรณ์, ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ, ระบบเตาไฟฟ้า และระบบการควบคุมแก๊ส

4.4.2.1 ถังปฏิกรณ์

ถังปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลสสตีล โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก 3/8 นิ้ว จุดเก็บตัวอย่างมีทั้งหมด 2 จุด คือ ด้านบนและด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวางระหว่างแผ่นล้าลิวอตซ์

4.4.2.2 ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ

ระบบนี้ประกอบด้วยสวิตช์แม่เหล็กที่ต่อกับหม้อแปลงไฟฟ้าและตัวควบคุมอุณหภูมิรุ่น SS2425DZ ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมคัปเปิล อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์จะถูกวัดที่ด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ โดยอุณหภูมิจะถูกควบคุมให้อยู่ในช่วง 0-800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.3 ระบบเตาไฟฟ้า

เตาให้ความร้อนแก่ถังปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ถังปฏิกรณ์นี้จะถูกให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.4 ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส

สารตั้งต้นแต่ละตัวในระบบจะถูกติดตั้งอุปกรณ์ควบคุมความดันและวาล์วชนิดเปิดปิด และอัตราการไหลของแก๊สจะถูกควบคุมโดยวาล์ว

4.4.2.5 แก๊สโครมาโทกราฟี

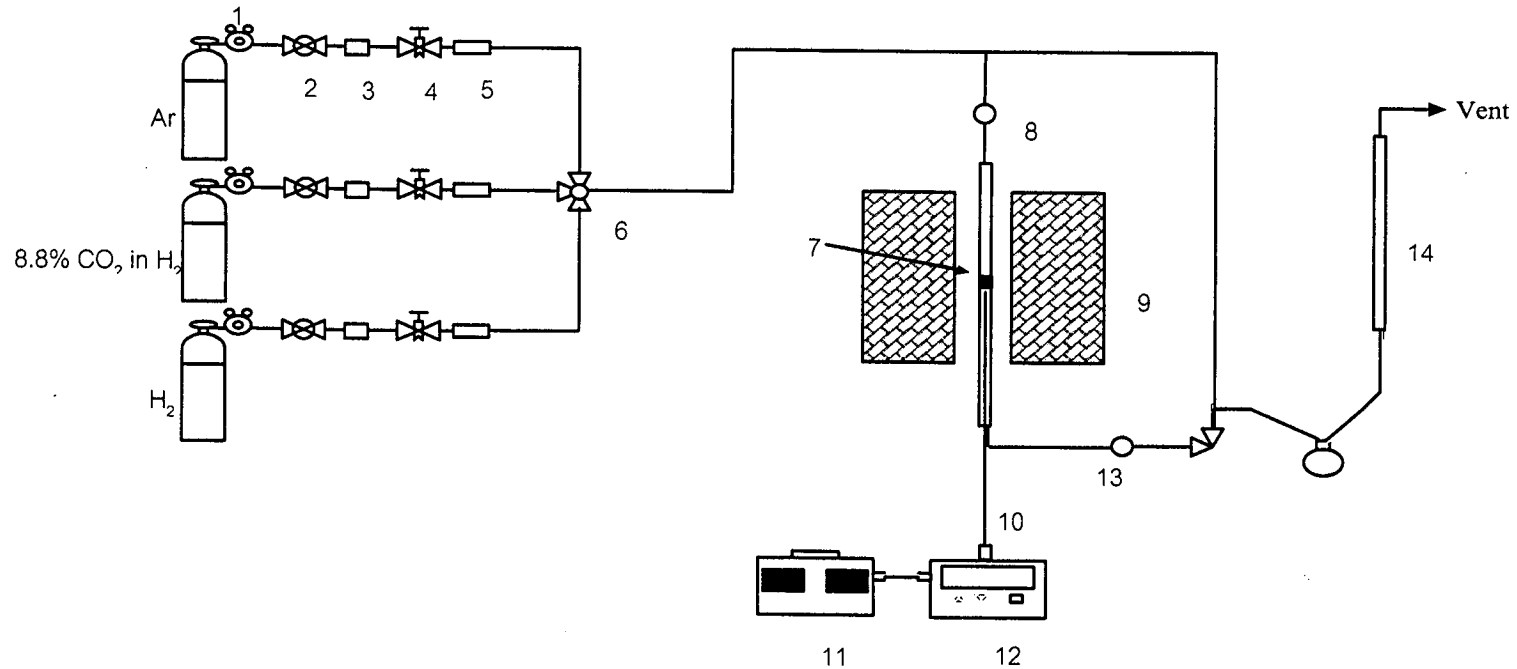
องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ขาออกได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-14B (VZ10) ซึ่งมาพร้อมกับอุปกรณ์ที่ตรวจจับไออินในเซชันของเฟรม เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-8A (molecular sieve 5A) ซึ่งมาพร้อมกับอุปกรณ์ที่ตรวจจับค่าการนำความร้อนใช้สำหรับวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนในสายป้อนและสายผลิตภัณฑ์ สภาวะการใช้งานเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงในตารางที่ 4.1

4.4.3 วิธีทำการทดลอง

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมใส่ลงในถังปฏิกรณ์สแตนเลสสตีลขนาดเล็ก ซึ่งต่อกับเตาไฟฟ้า
2. อัตราการไหลที่ใช้ในปฏิกิริยาของอาร์กอน 8 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของแก๊สผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ 8.80% ในไฮโดรเจน 22 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ไหลเข้าสู่ถังปฏิกรณ์แบบหยุดนิ่ง อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงใช้เพื่อป้องกันการสลายตัวเนื่องจากการสะสมคาร์บอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา
3. ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ในสภาวะการใช้งานจริงผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนเกิดไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์
4. ปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และความดันรวม 1 บรรยากาศ ของการไหลคาร์บอนไดออกไซด์ 8.80% ในไฮโดรเจน
5. ผลิตภัณฑ์ได้รับการวิเคราะห์โดยเทคนิคใช้แก๊สโครมาโทกราฟี มีการตรวจวัดค่าการนำความร้อน (TDC) โดยใช้สำหรับการแยกคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน และมีการตรวจวัดการไอออไนเซชันของเฟรม (FID) โดยใช้สำหรับแยกสารไฮโดรคาร์บอนเบา เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น โดยใช้สภาวะคงที่ที่เวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 สภาวะการใช้งานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

Gas Chromatograph	SHIMADZU GC-8A	SHIMADZU GC-14B
Detector	TCD	FID
Column	Porapak Q	VZ10
- Column material	SUS	-
- Length	2 m	-
- Outer diameter	4 mm	-
- Inner diameter	3 mm	-
- Mesh range	60/80	60/80
- Maximum temperature	350 °C	80 °C
Carrier gas	He (99.999%)	N ₂ (99.999%)
Carrier gas flow	40 cc/min	-
Column gas	He (99.999%)	Air, H ₂
Column gas flow	40 cc/min	-
Column temperature		
- initial (°C)	80	70
- final (°C)	80	70
Injector temperature (°C)	100	100
Detector temperature (°C)	100	150
Current (mA)	80	-
Analysed gas	Ar, CO ₂ , H ₂	Hydrocarbon C ₁ -C ₄



- | | | | |
|----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|
| 1. Pressure Regulator | 2. On-Off Valve | 3. Gas Filter | 4. Metering Valve |
| 5. Back Pressure | 6. 3-way Valve | 7. Catalyst Bed | 8. Sampling point |
| 9. Furnace | 10. Thermocouple | 11. Variable Voltage Transformer | |
| 12. Temperature Controller | 13. Heating Line | 14. Bubble Flow Meter | |

รูปที่ 4.3 แสดงระบบการทดลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์