

ไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนคาร์บอน



นางสาวเจนจิรา รัตติวัลย์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO OLEFINS OVER IRON AND COBALT ON CARBON

CATALYSTS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนคาร์บอน
โดย	นางสาวเจนจิรา รัตถิวัลย์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. พลภุชณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร ชวศิริ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. นพिता ทัศนียานันท์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ)

เจนจิรา รัตติวัลย์ : ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนคาร์บอน (CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO OLEFINS OVER IRON AND COBALT ON CARBON CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 84 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมคาร์บอนทรงกลมในการนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและศึกษากระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้ โดยสามารถเตรียมคาร์บอนทรงกลมจากไซโลสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่เตรียมจากตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม (10%Co/CS-IMP) มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่เตรียมจากตัวรองรับเส้นใยซิลิกาและซิลิกา (10%Co/SF-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP) จากนั้นทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (10%Co/CS-IMP) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ที่มีตัวส่งเสริม (10%(Co-Fe)/K/CS-IMP) พบว่า ตัวส่งเสริมโพแทสเซียมช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ ทำการเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation, IMP) และวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal carbonization, HC) พบว่าวิธีเคลือบฝังให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ที่ความดันที่ 25 บาร์, อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) ชั่วโมง/โมล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงที่สุด เท่ากับ ร้อยละ 59.98 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ เท่ากับ ร้อยละ 11.17 และ 6.50 ตามลำดับ และทำการศึกษาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา, เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน, เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5871926023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: CARBON DIOXIDE HYDROGENATION, CARBON SPHERE, IRON AND COBALT ON CARBON CATALYSTS

JANEJIRA RATTHIWAL: CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO OLEFINS OVER IRON AND COBALT ON CARBON CATALYSTS. ADVISOR: ASSOC. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 84 pp.

The main purpose of this research were to prepare carbon sphere for catalyst support and to study about carbon dioxide hydrogenation to olefins over iron and cobalt on carbon catalysts. Xylose was used to prepare carbon sphere by hydrothermal carbonization method. Cobalt on carbon sphere catalyst (10%Co/CS-IMP) had better performance than cobalt on silica fiber and silica catalysts (10%Co/SF-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP). Then, monometallic catalyst (10%Co/CS-IMP) and bimetallic catalyst with promoter (10%(Co-Fe)/K/CS-IMP) were compared. The catalyst with potassium promoter produced hydrocarbon olefins products. After that, catalyst preparations were compared. Impregnation (10%(Co-Fe)/K/CS-IMP) method gave better performance of catalyst than hydrothermal carbonization (10%(Co-Fe)/K/CS-HC). The conditions of carbon dioxide hydrogenation were studied. The best conditions to gain the highest performance of reaction were 25 bar, 300°C, W/F 10 g_(Catalyst)·h/mol by 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP which %CO₂ conversion, %Selectivity of C₂-C₄ olefins and %Yield of C₂-C₄ olefins were 59.98%, 11.17% and 6.50%, respectively. The catalysts were characterized by Hydrogen-Temperature programmed reduction (H₂-TPR), N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM)

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ เนื่องจากได้รับความร่วมมือ การให้คำแนะนำและคำปรึกษาในการวิจัยค้นคว้า การใช้เครื่องมือ และการทำวิทยานิพนธ์ จากอาจารย์และบุคคลต่างๆ ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณหน่วยงานและบุคคลที่เกี่ยวข้องดังนี้

1. รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย รวมถึงโอกาสในการทำวิจัยในครั้งนี้
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ ที่สละเวลามาเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
3. รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิณชีระนันท์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
4. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเพื่ออุปกรณ์เครื่องมือ และพื้นที่ในการทำวิจัย
5. บุคลากรและเพื่อนในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่แนะนำและให้ความช่วยเหลือ
6. โครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนในการทำวิจัยในครั้งนี้ และอาจารย์ทุกๆท่านที่คอยแนะนำและให้ความรู้จนข้าพเจ้าสามารถทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ได้สำเร็จลุล่วง

2.2 เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF).....	8
2.2.1 วิธีโซล-เจล (Sol-Gel process).....	9
2.2.2 กระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrospinning).....	10
2.2.2.1 อัตราการไหลของสารละลาย.....	11
2.2.2.2 ศักย์ไฟฟ้า.....	11
2.2.2.3 ความเข้มข้นของสารละลาย.....	11
2.2.2.4 การระเหยของตัวทำละลาย.....	12
2.2.2.5 ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับ (Tip to collector distance, TCD)...	12
2.3 ซิลิกา (Silica, SiO ₂).....	12
2.4 ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbon dioxide hydrogenation).....	13
2.4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbon dioxide hydrogenation mechanism).....	14
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbon dioxide hydrogenation parameters).....	15
2.4.2.1 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (Active metals).....	15
2.4.2.2 ตัวรองรับ (Supports).....	18
2.4.2.3 อัตราการไหลของแก๊สที่เป็นสารป้อน (Feed flow rate).....	19
2.4.2.4 ตัวส่งเสริม (Promoters).....	20
2.4.2.5 อุณหภูมิ (Temperature).....	21
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	25
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	26
3.2 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.3 วิธีการทดลอง.....	27
3.3.1 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS).....	27
3.3.2 การเตรียมเส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF).....	27
3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation).....	28
3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไอเซชัน (Hydrothermal carbonization)	28
3.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation).....	29
3.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation).....	29
3.3.7 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	29
3.3.8 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	33
4.1 การศึกษาผลของตัวรองรับและค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio; W/F) ที่ต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์	33
4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	34
4.1.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance).....	37
4.1.2.1 ผลของตัวรองรับ	37
4.1.2.2 ผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F)	39

4.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst), ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter).....	41
4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization).....	41
4.2.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance).....	44
4.3 การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ คาร์บอนไดออกไซด์.....	47
4.3.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization).....	47
4.3.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance).....	51
4.4 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	53
4.4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization).....	53
4.4.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance).....	57
4.4.2.1 ผลของร้อยละของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (%Metal loading)	57
4.4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Temperature).....	59
4.4.2.3 ผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F)	61
4.4.2.4 ผลของตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา (Supports).....	62
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	65
5.1 สรุปผลการทดลอง	65
5.2 ข้อเสนอแนะ	67
รายการอ้างอิง	68
ภาคผนวก ก การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	74
ภาคผนวก ข ข้อมูลสำหรับการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน	79

ภาคผนวก ค การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO ₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของสารไฮโดรคาร์บอน (%Selectivity) ปฏิิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน	81
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	84



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2. 1 คาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)..... 4

รูปที่ 2. 2 แผนภาพแสดงการเตรียมคาร์บอนทรงกลมโดยใช้โพลีเอทิลีนเทเรพทาเลตด้วยวิธีอาร์ค
ดิสชาร์จ..... 5

รูปที่ 2. 3 เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF)..... 8

รูปที่ 2. 4 โครงสร้างทางเคมีของเตตระเอทิลออลโทซิลิเกต 9

รูปที่ 2. 5 อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมเส้นใยด้วยกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต 11

รูปที่ 2. 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันที่ถูกเสนอขึ้น [31] 15

รูปที่ 2. 7 ผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) ต่อ
ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) 20

รูปที่ 2. 8 โครมาโทแกรมของแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC) แสดง
องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน โดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co(0.17)/K(Y)/Al₂O₃ ที่อัตราส่วนอะตอมของ K/Fe ที่ต่างกัน [7] 21

รูปที่ 2. 9 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของ
เครื่องปฏิกรณ์ (Space time yield, STY) ของเมทานอล ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจี
เนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%CuZn/rGO [34] 22

รูปที่ 3. 1 แผนภาพอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 32

รูปที่ 4. 1 H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-
IMP 34

รูปที่ 4. 2 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP,
10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ตามลำดับ 36

รูปที่ 4. 3 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา
10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ตามลำดับ 37

รูปที่ 4. 4 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส , ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 1 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล 38

รูปที่ 4. 5 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส , ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 1 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล 39

รูปที่ 4. 6 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ที่ W/F เท่ากับ 1, 5 และ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์..... 40

รูปที่ 4. 7 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ที่ W/F เท่ากับ 1, 5 และ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์..... 40

รูปที่ 4. 8 H₂-TPR ของของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP 42

รูปที่ 4. 9 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP 43

รูปที่ 4. 10 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ตามลำดับ 44

รูปที่ 4. 11 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล..... 45

รูปที่ 4. 12 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล..... 46

รูปที่ 4. 13 H ₂ -TPR ของของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC	48
รูปที่ 4. 14 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC	50
รูปที่ 4. 15 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ตามลำดับ	51
รูปที่ 4. 16 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO ₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มีวิธีการเตรียมต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล	52
รูปที่ 4. 17 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มีวิธีการเตรียมต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล	52
รูปที่ 4. 18 H ₂ -TPR ของของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP	54
รูปที่ 4. 19 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP	56
รูปที่ 4. 20 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, (b) 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, (c) 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ (d) 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ตามลำดับ	57
รูปที่ 4. 21 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO ₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล	58

รูปที่ 4. 22 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล..... 59

รูปที่ 4. 23 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)• ชั่วโมง/โมล..... 60

รูปที่ 4. 24 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)• ชั่วโมง/โมล..... 60

รูปที่ 4. 25 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 5, 10 และ 15 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล ... 61

รูปที่ 4. 26 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 5, 10 และ 15 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล ... 62

รูปที่ 4. 27 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการ ทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่ง ปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล..... 63

รูปที่ 4. 28 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใน การทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่ง ปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล 64

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2. 1 ความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวต่างๆบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ [32].....	17
ตารางที่ 2. 2 ความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ต่างๆบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ [32].....	18
ตารางที่ 2. 3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Na-Mo บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน [27]	19
ตารางที่ 3. 1 สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	32
ตารางที่ 4. 1 ลักษณะทางกายภาพของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst)	35
ตารางที่ 4. 2 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter).....	42
ตารางที่ 4. 3 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเนชัน และวิธีเคลือบฝัง.....	48
ตารางที่ 4. 4 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันพบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยสู่บรรยากาศในปริมาณมากขึ้น ทั้งจากภาคอุตสาหกรรมและการคมนาคม ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สเรือนกระจกชนิดหนึ่ง หากมีปริมาณมากเกินไปในชั้นบรรยากาศจะส่งผลให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้น เกิดภาวะเรือนกระจก ประกอบกับความต้องการใช้พลังงานและวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดความสนใจในการผลิตพลังงานทดแทนมากขึ้น โดยงานวิจัยนี้สนใจในการผลิตโอเลฟินส์ จากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยและตอบสนองความต้องการการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้น โดยมีแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารป้อน เพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารไฮโดรคาร์บอน [1-3] โดยการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน เกิดผ่านปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift) และปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ (Fischer-Tropsch synthesis) ตามลำดับ โดยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ ได้ผลิตผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จากนั้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือ เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ ทำปฏิกิริยาได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์หลักและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง นอกจากนี้ [4, 5] การเลือกใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน จากการศึกษาพบว่าโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ช่วยเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ ให้เกิดสารไฮโดรคาร์บอนหนัก อีกทั้งโลหะโคบอลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีราคาถูก [6] เหล็กเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ และช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ [5] โปแทสเซียมเป็นตัวส่งเสริม (Promoter) ที่น่าสนใจ เพราะจะช่วยให้เกิดเหล็กคาร์ไบด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นบริเวณกระตุ้นสำหรับการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ [7, 8] ตัวรองรับที่เลือกใช้คือ คาร์บอนทรงกลมที่สามารถเตรียมได้ง่ายด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน [9] และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี [10] ดังนั้นใน

งานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมคาร์บอนทรงกลม เพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับและใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โคบอลต์และเหล็ก ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนคาร์บอนทรงกลมที่มีโพแทสเซียมเป็นตัวส่งเสริม รวมถึงศึกษากระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนคาร์บอนทรงกลม เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นและเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษาการเตรียมคาร์บอนทรงกลมเพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.2.2 ศึกษากระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนคาร์บอนทรงกลม

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

ได้คาร์บอนทรงกลมเพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์

บทที่ 2

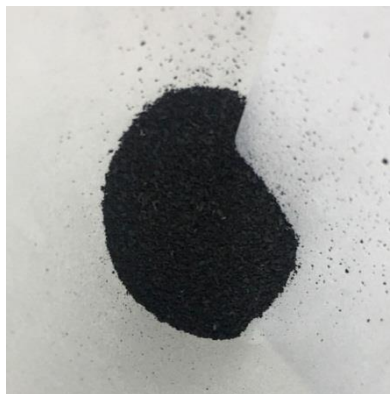
วารสารปริทรรศน์

2.1 คาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)

วัสดุคาร์บอนที่มีการศึกษาหรือนำมาใช้งานในปัจจุบันมีหลากหลายรูปทรง ทั้งแบบเส้นใย (Fiber), แบบท่อ (Tube) หรือแบบทรงกลม (Sphere) ซึ่งได้รับความนิยมในปัจจุบัน โดยมีการนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางด้านแบตเตอรี่, ตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวดูดซับ, ยางรถยนต์ หรือหมึกพิมพ์ เป็นต้น [9] คาร์บอนทรงกลมสามารถถูกเรียกได้หลายชื่อ ได้แก่ คาร์บอนแบล็ก, คาร์บอนบอล เป็นต้น คาร์บอนทรงกลมเกิดการรวมกลุ่มกัน เนื่องจากคาร์บอนทรงกลมจะถูกดึงดูดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals force)

2.1.1 ลักษณะของคาร์บอนทรงกลม

คาร์บอนทรงกลมมีสีดำ มีรูปทรงกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงนาโนเมตรถึงไมโครเมตร มีพื้นที่ผิวตั้งแต่ น้อยกว่า 2 ตารางเมตรต่อกรัม ไปจนถึง มากกว่า 1200 ตารางเมตรต่อกรัม [10]ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมคาร์บอนทรงกลม โดยทั่วไปคาร์บอนทรงกลมขนาดเล็กมักเตรียมได้จากวิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) โดยสารตั้งต้นที่ใช้เป็นแหล่งคาร์บอน ได้แก่ มีเทน (methane), กลูโคส (Glucose) หรือสารที่เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยคาร์บอน ซึ่งบนพื้นผิวคาร์บอนทรงกลมที่ได้จากการเตรียมอาจจะประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) และหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group, -COOH) โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้อาจเปลี่ยนไปเป็นสารอินทรีย์อื่นๆในกระบวนการต่อไปหรืออาจทำการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นผิวคาร์บอนทรงกลมโดยวิธีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดหรือเบส (Acid or base treatment) เพื่อให้สามารถนำคาร์บอนทรงกลมไปใช้ในงานต่างๆต่อไปได้



รูปที่ 2. 1 คาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)

2.1.2 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม

วิธีการเตรียมคาร์บอนทรงกลม จะแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนทรงกลม โดยประเภทแรก จะเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิสูงในการสลายตัวของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในสถานะของแก๊สเฉื่อย เช่น วิธีการยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation processes), วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge) และวิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) ประเภทที่สอง เป็นการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำและการสลายตัวของสารอินทรีย์ภายใต้ความร้อนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งคาร์บอน, ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนทรงกลม, สารเติมแต่ง, ความดัน, อัตราการไหล และตัวเร่งปฏิกิริยาล้วนมีผลต่อคุณสมบัติ เช่น ขนาด, พื้นที่ผิว และความหนาแน่นของคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้ จากที่กล่าวมาพบว่าการเตรียมคาร์บอนทรงกลมมีหลายวิธี ดังนี้

2.1.2.1 วิธีการยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation processes)

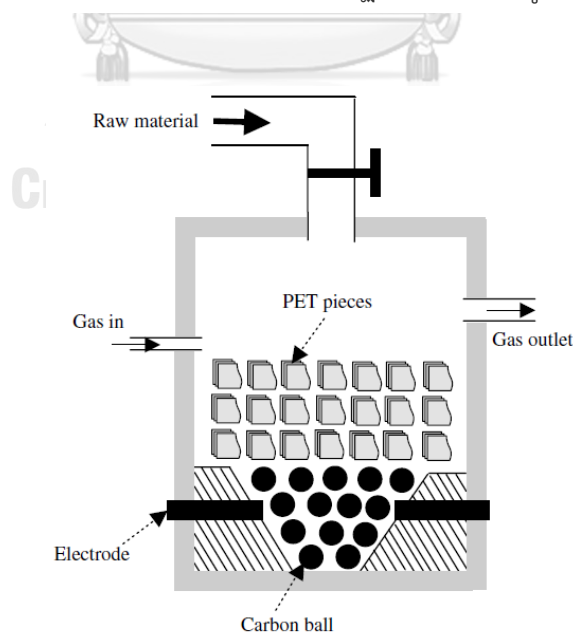
วิธีการยิงด้วยเลเซอร์เป็นวิธีที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนทรงกลม โดยการยิงพัลส์เลเซอร์ (Pulse laser) ลงบนกราฟีน (Graphene) ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีอุณหภูมิสูงภายใต้สถานะที่มีแก๊สเฉื่อย ผลิตภัณฑ์คาร์บอนเกิดขึ้นในบริเวณที่ถูกทำให้เย็นในเครื่องปฏิกรณ์ แต่วิธีนี้มีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูง

2.1.2.2 วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

วิธีอาร์คดิสชาร์จเป็นวิธีแรกที่ใช้ในการเตรียมท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes) รวมถึงในการเตรียมคาร์บอนทรงกลมและวัตถุคาร์บอนชนิดอื่นๆ โดยอะเซทิลีนจะถูกใช้เป็นแหล่งคาร์บอนในการเตรียมคาร์บอนนาโนบอล แท่งคาร์บอนที่ประกอบด้วยเหล็กและนิกเกิลถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าขั้วบวก ในขณะที่ขั้วแกรไฟต์บริสุทธิ์ถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าขั้วลบ จากนั้นให้ไฟฟ้ากระแสตรง 70-90 แอมแปร์ ที่ความต่างศักย์ 30-35 โวลต์ ผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสองในบรรยากาศของอะเซทิลีนที่ความดัน 0.05-0.06 เมกะปาสคาล จะได้คาร์บอนนาโนบอลขนาด 50-100 นาโนเมตร

วัสดุพอลิเมอร์อีกชนิดที่นำมาใช้เป็นแหล่งคาร์บอนในการเตรียมคาร์บอนทรงกลม คือ โพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) นำคาร์บอนบอลวางในเตาเผาระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว แล้วให้ความร้อนภายใต้สภาวะแก๊สอาร์กอน จากนั้นเติมโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลตลงในเตาเผา แล้วให้ความร้อนต่อจนถึงอุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส แล้วกระบวนการอาร์คดิสชาร์จที่เกิดขึ้นทำให้โพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลตเกิดการแยกสลายด้วยความร้อนแล้วเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์คาร์บอนทรงกลม [11]

วิธีอาร์คดิสชาร์จเป็นวิธีที่ง่ายต่อการเตรียมคาร์บอนทรงกลมแต่ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ต่ำและผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจมีการปนเปื้อนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมอยู่ในแท่งโลหะคาร์บอนที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 2. 2 แผนภาพแสดงการเตรียมคาร์บอนทรงกลมโดยใช้โพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ

2.1.2.3 วิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD)

วิธีการตกสะสมไอเคมีเป็นวิธีที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนทรงกลม โดยใช้ไอของสารที่เป็นแหล่งคาร์บอน ได้แก่ โทลูอิน (Toluene), อะเซทิลีน (Acetylene), เฮกเซน (Hexane) เป็นต้น ทำการแยกสลายด้วยความร้อนเพื่อเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นวัตถุดิบคาร์บอนในท่อควอตซ์ (Quartz tube) ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยท่อควอตซ์ที่ขั้วมีทั้งแบบแนวตั้งและแนวนอน ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมคาร์บอนทรงกลมในวิธีการตกสะสมไอเคมี ได้แก่ ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์, อัตราการไหลของแก๊ส, สารที่เป็นแหล่งคาร์บอน เป็นต้น วิธีการตกสะสมไอเคมี มีทั้งแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.2.3.1 วิธีการตกสะสมไอเคมีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic chemical vapor deposition)

สารที่เป็นแหล่งคาร์บอนถูกทำให้แยกสลายด้วยความร้อนเพื่อเปลี่ยนเป็นคาร์บอนทรงกลม ปัจจัยที่มีผลต่อขนาด, รูปร่างและร้อยละผลได้ของคาร์บอนทรงกลม ได้แก่ อัตราการไหลของสารที่เป็นแหล่งคาร์บอน, อุณหภูมิ และเวลา

Qian และคณะ [12] ได้ทำการเตรียมคาร์บอนทรงกลม โดยใช้โทลูอินเป็นแหล่งคาร์บอน ทำการแยกสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส โทลูอินถูกฉีดเข้าไปในเตาเผาแรก เพื่อถูกทำให้เป็นไอ จากนั้นไอของโทลูอินถูกพาเข้าสู่เตาเผาที่สองโดยแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนเกิด การแยกสลายด้วยความร้อน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 นาโนเมตร ถึง 1 ไมโครเมตร

2.1.2.3.2 วิธีการตกสะสมไอเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic chemical vapor deposition)

วิธีการตกสะสมไอเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเป็นวิธีที่ใช้เตรียมท่อคาร์บอนนาโน แต่ในกระบวนการนี้คาร์บอนทรงกลมก็จะเกิดขึ้นด้วย และในวิธีนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้มีบทบาทโดยตรงกับการเตรียมคาร์บอนทรงกลม

Miao และคณะ [13, 14] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายโลหะโคบอลต์, นิกเกิล และเหล็กเคลือบลงบนดินขาว (Kaolin) หรือแผ่นเซรามิก จากนั้นนำไปใส่ในท่อควอตซ์ ใช้ อะเซทิลีนเป็นแหล่งคาร์บอน ให้อุณหภูมิที่ 650 องศาเซลเซียส คาร์บอนทรงกลมที่ได้ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 600-800 นาโนเมตร

2.1.2.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

วิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน เป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนในการเปลี่ยนสารตั้งต้นที่เป็นสารอินทรีย์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีลักษณะคล้ายถ่าน (Solid coal-like products) [15] สารตั้งต้นที่ใช้จะถูกเตรียมเป็นคาร์บอนทรงกลมในอโตเคลฟ ที่อุณหภูมิค่าหนึ่ง โดยชนิดของวัสดุของ Autoclave ที่ใช้ ไม่มีผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยส่วนมากน้ำตาล เช่น ซูโครส (Sucrose), กลูโคส (Glucose), ไซโลส (Xylose) เป็นต้น จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งคาร์บอนในการเตรียมคาร์บอนทรงกลม ซึ่งชนิดของน้ำตาลที่ใช้จะมีผลต่อขนาดของคาร์บอนทรงกลม [16] โดยน้ำตาลถูกละลายในน้ำกลั่น ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้จะมีผลต่อขนาดของคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้ จากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลายในอโตเคลฟ ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ของแข็งลักษณะสีดำ ซึ่งจะต้องนำไปกรองและอบเพื่อให้ได้คาร์บอนทรงกลม

2.1.3 การนำคาร์บอนทรงกลมไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ

คาร์บอนทรงกลมเป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนและพื้นที่ผิวที่สูง รวมถึงมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี คาร์บอนทรงกลมถูกใช้ในงานต่างๆ เช่น เซลล์เชื้อเพลิง [17, 18] สารเคลือบลดแรงเสียดทาน, สารเติมแต่ง, ตัวเก็บประจุในงานไฟฟ้าเคมี, งานทางด้านแบตเตอรี่ รวมถึงเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่ายและสามารถควบคุมคุณสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้

Mondal และคณะ [19] ได้นำคาร์บอนทรงกลมมาใช้เป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลเลเดียม (Palladium, Pd) เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน รวมถึงได้มีการนำคาร์บอนทรงกลมไปใช้เป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังมีการเติมไนโตรเจนลงบนคาร์บอนทรงกลม เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะรูทีเนียม

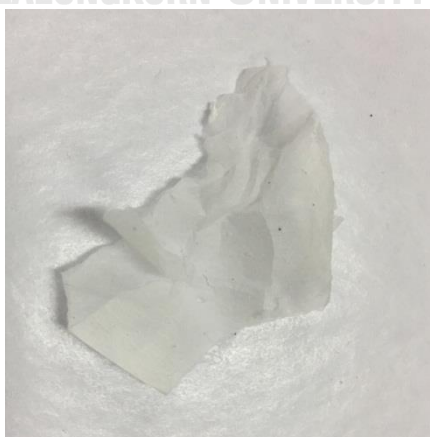
(Ruthenium, Ru) และวานาเดียม (Vanadium, V) ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยจะทำให้โลหะเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเติมไนโตรเจน

2.2 เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF)

ปัจจุบันได้มีการนำเส้นใยซิลิกามาใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-tropsch synthesis, FTS) และปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เนื่องจากเส้นใยซิลิกามีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุน (Non-porous structure) ทำให้สารตั้งต้นที่จะเข้าทำปฏิกิริยาสามารถเข้าถึงบริเวณกระตุ้น (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าตัวรองรับที่มีรูพรุน ซึ่งตัวรองรับที่มีรูพรุนอาจมีบริเวณกระตุ้นที่อยู่ข้างในรูพรุน โดยช่วยเรื่องการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นให้ดีขึ้น [20, 21] นอกจากนี้เส้นใยซิลิกายังสามารถถูกนำไปใช้เป็นไบโอเซนเซอร์และสารเสริมแรง

ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงกลีเซอรอลด้วยไอน้ำ (Glycerol steam reforming) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่มีรูพรุน โดยการเตรียมเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel process) และกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrospinning) เป็นวิธีที่สะดวกและง่ายต่อการเตรียม

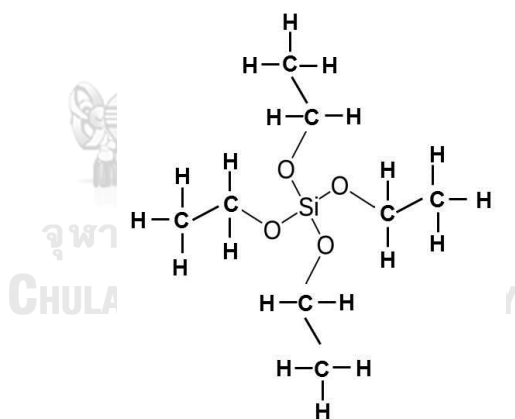
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2. 3 เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF)

2.2.1 วิธีโซล-เจล (Sol-Gel process)

วิธีโซล-เจลเป็นวิธีที่ใช้ในการผลิตวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง ซึ่งสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายรูปแบบ เช่น ฟิล์มบาง, ผงละเอียด, เส้นใย เป็นต้น โดยวิธีโซล-เจลเป็นวิธีการที่เปลี่ยนสถานะจากของเหลวซึ่งอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่เรียกว่า “โซล” (Sol) เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” (Gel) ในการเตรียมวัสดุของแข็ง [22] เนื่องจากสารประกอบเกิดการเกาะตัวกัน จากนั้นเมื่อทำให้สารแห้งจะได้ผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆดังที่กล่าวมาข้างต้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในวิธีโซล-เจลประกอบด้วย 3 ปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis), ปฏิกริยาการควบแน่นด้วยน้ำ (Water condensation) และปฏิกริยาการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ซึ่งอุณหภูมิในการเกิดปฏิกริยา, ค่าความเป็นกรด-เบส, อัตราส่วนของน้ำและสารตั้งต้น รวมถึงระยะเวลาในการเกิดปฏิกริยา เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อคุณสมบัติและโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นสารที่สามารถนำมาเตรียมเส้นใยซิลิกา ซึ่งเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตสามารถทำปฏิกริยากับน้ำและเกิดการควบแน่นต่อไปเป็นเจลได้

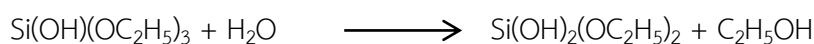
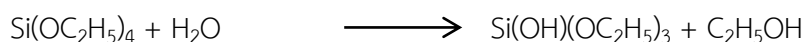


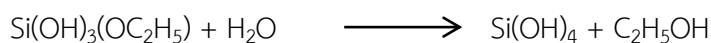
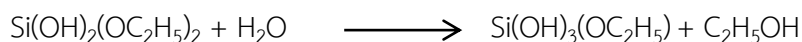
รูปที่ 2. 4 โครงสร้างทางเคมีของเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต

(ที่มา <http://www.powerguru.org/masking-and-structuring-silicon/>)

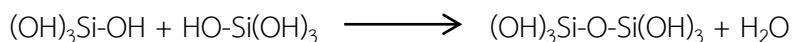
ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในวิธีโซล-เจลของเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต แสดงดังนี้

ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

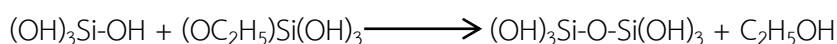




ปฏิกิริยาการควบแน่นด้วยน้ำ (Water condensation)



ปฏิกิริยาการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation)

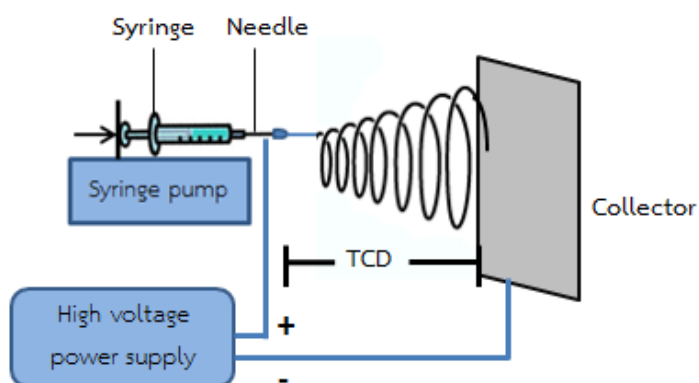


สารประกอบที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาต่างๆในวิธีโซล-เจลจะเกิดการควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงร่างร่างแหของซิลิกาในสถานะเจล

2.2.2 กระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrospinning)

กระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตเป็นวิธีที่แพร่หลายและมีประสิทธิภาพในการผลิตเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 10 นาโนเมตร ถึงมากกว่า 1 ไมโครเมตร ในปัจจุบัน การผลิตเส้นใยด้วยวิธีนี้จะสามารถควบคุมความพรุนและรูปร่างลักษณะเส้นใย นอกจากนี้กระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตยังเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและมีค่าใช้จ่ายน้อย เส้นใยที่ได้สามารถนำมาเตรียมเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยา [23] เครื่องมือหลักในกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต ประกอบด้วย กระจกฉีดบรรจุสารละลายที่ติดเข็มฉีดโลหะ (Solution reservoir attached to capillary needle), แหล่งจ่ายไฟฟ้า (High voltage power supply) และแผ่นโลหะรองรับเส้นใย (Collector) โดยในการเตรียมเส้นใยด้วยกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตจะทำการต่อขั้วไฟฟ้าบวกที่ปลายเข็มของกระจกฉีดบรรจุสารละลายและต่อขั้วไฟฟ้าลบที่แผ่นโลหะรองรับเส้นใยก่อนให้กระแสไฟฟ้า สารละลายที่ปลายเข็มมีลักษณะทรงกลมเนื่องจากแรงตึงผิว หลังจากนั้นให้ไฟฟ้าความต่างศักย์สูงแก่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง แผ่นโลหะรองรับเส้นใยถูกเหนี่ยวนำให้มีประจุลบและสารละลายที่ปลายเข็มโลหะมีประจุบวก ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ระบบทำให้สารละลายที่ปลายเข็มเปลี่ยนรูปร่างเป็นรูปโคน (Taylor cone) [24] และเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจนเอาชนะแรงตึงผิวของสารละลายได้ จะทำให้สารละลายเคลื่อนออกจากปลายเข็ม ตัวทำละลายเกิดการระเหยออกระหว่างทางในการเคลื่อนที่ทำให้เกิดเส้นใยที่แผ่นโลหะรองรับ โดยปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย

ที่ได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย, ศักย์ไฟฟ้า, ระยะห่างระหว่างกระบอกฉีดบรรจุสารละลาย กับแผ่นโลหะรองรับเส้นใย, อัตราการไหลของสารละลายและเส้นผ่านศูนย์กลางของหัวเข็ม [25, 26]



รูปที่ 2. 5 อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมเส้นใยด้วยกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต

2.2.2.1 อัตราการไหลของสารละลาย

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง, ลักษณะของเส้นใยและความเป็นรูพรุนของเส้นใย สามารถถูกควบคุมได้ด้วย อัตราการไหลของสารละลาย โดยอัตราการไหลของสารละลายที่เพิ่มขึ้น ทำให้เส้นใยมีขนาดรูพรุนที่ เพิ่มขึ้น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่มากขึ้น รวมถึงทำให้เกิดเม็ด (Bead) บนเส้นใยที่มากขึ้น

2.2.2.2 ศักย์ไฟฟ้า

ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าทั้งสอง มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและลักษณะของเส้นใยที่ เตรียมได้โดย โดยศักย์ไฟฟ้าที่มากขึ้น ทำให้เส้นใยยึดมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ เส้นใยเล็กลง รวมถึงทำให้เกิดเม็ดบนเส้นใย

2.2.2.3 ความเข้มข้นของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อลักษณะของเส้นใย โดยความเข้มข้นที่มากเกินไปของ สารละลาย ทำให้สารละลายหนืด เกิดการอุดตันของสารละลายบริเวณหัวเข็ม ความเข้มข้นของ สารละลายที่น้อยเกินไป ทำให้เส้นใยแตกเป็นเม็ด ดังนั้นจึงต้องเตรียมความเข้มข้นของสารละลายให้ เหมาะสม เพื่อให้ได้เส้นใยที่มีลักษณะที่เรียบ

2.2.2.4 การระเหยของตัวทำละลาย

การเลือกตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยจะพิจารณาจากจุดเดือดของตัวทำละลาย เพราะมีผลต่อการระเหยของตัวทำละลายและลักษณะของเส้นใย โดยตัวทำละลายที่มีจุดเดือดที่ต่ำเกินไป ทำให้เกิดการระเหยของตัวทำละลายอย่างรวดเร็ว อาจทำให้สารละลายเกิดการอุดตันที่ปลายเข็ม เนื่องจากเส้นใยที่ออกจากเข็มนั้นแห้งเร็วเกินไป ส่วนตัวทำละลายที่มีจุดเดือดที่สูงเกินไป ทำให้เส้นใยที่ได้เกาะติดกับแผ่นโลหะรองรับเส้นใย เนื่องจากเส้นใยยังไม่แข็งตัว เพราะตัวทำละลายระเหยออกไปได้ช้า จึงต้องเลือกตัวทำละลายที่มีการระเหยที่พอเหมาะ

2.2.2.5 ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับ (Tip to collector distance, TCD)

ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย โดยระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับที่เพิ่มขึ้น ทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเล็กลง และระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับที่สั้นเกินไป ทำให้ตัวถูกละลายระเหยได้ไม่หมด เส้นใยจึงมีเม็ดเล็กๆ เกิดขึ้นบนพื้นผิว

2.3 ซิลิกา (Silica, SiO₂)

ซิลิกาถูกนำมาใช้ในงานต่างๆ มากมาย เช่น สารตัวเติมเพิ่มความแข็งแรงให้กับผลิตภัณฑ์ยาง, สารดูดซับ รวมถึงเป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยซิลิกาเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายๆ ปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification), ปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปซ์ (Fischer-tropsch synthesis, FTS), ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation) เป็นต้น เนื่องจากซิลิกามีคุณสมบัติที่ดี มีพื้นที่ผิวและเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง

Owen และคณะ [27] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ (Co) – โซเดียม (Na) – โมลิบดีนัม (Mo) บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน ได้แก่ ซิลิกา (SiO₂), ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂), ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃), แมงกานีสออกไซด์ (MgO), เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) และ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่า ตัวรองรับที่ต่างกัน มีขนาดพื้นที่ผิวที่ต่างกัน โดยตัวรองรับ SiO₂ มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 56 m²/g และตัวเร่งปฏิกิริยาที่

มีตัวรองรับ SiO₂ ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) ที่สูงที่สุด ซึ่งเท่ากับ ร้อยละ 30

2.4 ปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbon dioxide hydrogenation)

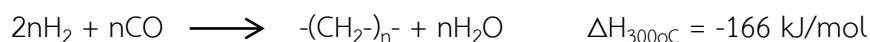
ปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิริยาที่ได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันสามารถผลิตพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน รวมถึงสารเคมีได้จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และในปัจจุบันพบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยสู่บรรยากาศในปริมาณมากขึ้น จากภาคอุตสาหกรรมและการคมนาคมขนส่ง ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในแก๊สเรือนกระจก และหากมีปริมาณมากเกินไปในชั้นบรรยากาศจะส่งผลให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้น เกิดภาวะเรือนกระจก จึงทำให้เกิดความสนใจในการผลิตพลังงานทดแทนมากขึ้น เพื่อตอบสนองความต้องการการใช้พลังงานในปัจจุบัน ทั้งยังช่วยลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยสู่บรรยากาศ [28, 29]

โดยการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนจากปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เกิดผ่านปฏิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift) และปฏิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) ตามลำดับ [30] ผ่านตัวเร่งปฏิริยา โดยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นสารตั้งต้นในปฏิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จากนั้น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือ เป็นสารตั้งต้นในปฏิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ ทำปฏิริยาได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์หลักและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ โลหะตัวเร่งปฏิริยา, ตัวรองรับ, อุณหภูมิ, ความดันและอัตราการไหลของแก๊สที่เป็นสารป้อน

ปฏิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ เป็นปฏิริยาผันกลับของปฏิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (water-gas shift reaction, WGSR) ซึ่งเป็นปฏิริยาคูดความร้อน ดังแสดง



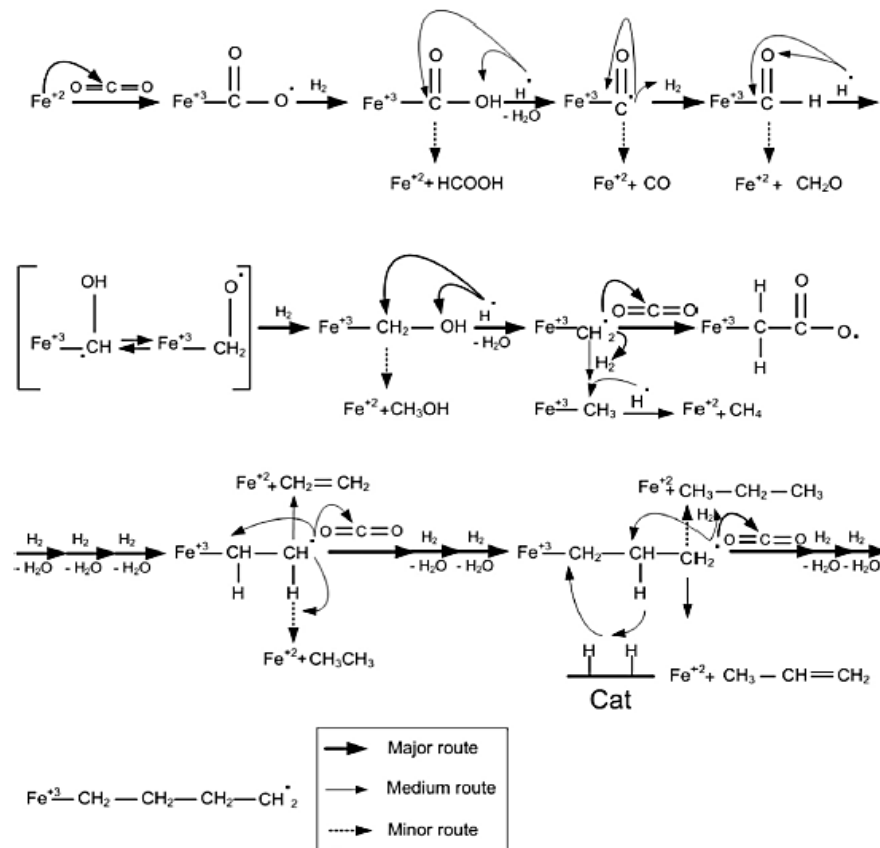
ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ เป็นปฏิกิริยาการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนหรือเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas) ซึ่งประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังแสดง



ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ มีข้อดีตรงที่ไม่มีสารที่ก่อให้เกิดมลพิษจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่น กำมะถัน (Sulphur, S) เจือปนอยู่ในเชื้อเพลิงสังเคราะห์ เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบจากแหล่งน้ำมันดิบต่างๆ

2.4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbon dioxide hydrogenation mechanism)

มีการเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน [31] โดยคาร์บอนไดออกไซด์เกิดอันตรกิริยากับเหล็ก (Fe^{2+}) จากนั้นทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน แล้วเกิดอนุมูลของ Fe-CH_2 ซึ่งจะเกิดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนหนักต่อไปในปฏิกิริยาขั้นแผ่ขยาย (Chain propagation)



รูปที่ 2. 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันที่อุณหภูมิสูง [31]

2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbon dioxide hydrogenation parameters)

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวรองรับ, ตัวส่งเสริม, อุณหภูมิ, ความดันและอัตราการไหลของแก๊สที่เป็นสารป้อน โดยปัจจัยต่างๆ เหล่านี้จะมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion), ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity), ร้อยละผลผลิต (%Yield) และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

2.4.2.1 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (Active metals)

ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันมีการเลือกใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น เหล็ก (Iron, Fe), โคบอลต์ (Cobalt, Co), ทองแดง (Copper, Cu) เป็นต้น โดยโลหะแต่ละชนิด

จะให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ต่างกัน ซึ่งโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ช่วยเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ ให้เกิดสารไฮโดรคาร์บอนหนัก อีกทั้งโลหะโคบอลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีราคาถูก เหล็กเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์และช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินส์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ ในบางงานวิจัยมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ โดยใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด (Bimetallic catalyst) เพื่อช่วยกันส่งเสริมประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

Satthawong และคณะ [32] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก, โคบอลต์, นิกเกิล, ทองแดง และแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่ามีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ที่ให้ร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอน C_2^+ แต่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำที่สุด ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึงร้อยละ 49 และ 70 ตามลำดับ แต่ให้ผลิตภัณฑ์แคมีเทน (Methane, CH_4) เพียงอย่างเดียว และในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ให้ร้อยละผลผลิตของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ให้ร้อยละผลผลิตของทั้งคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน แสดงให้เห็นว่าโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน

ตารางที่ 2. 1 ความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวต่างๆบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ [32]

Catalyst	CO ₂ conv. (%)	HC selectivity (C-mol%)		STY (μmol g ⁻¹ s ⁻¹)			O/P ^c
		CH ₄	C ₂ -C ₇	CH ₄	C ₂ -C ₇	CO	
Fe ^a	12.1	62	38	0.54	0.13	0.65	0.0
Co ^a	48.8	99	1	3.61	0.01	0.07	0.0
Ni	70.1	100	0	6.57	0	0.01	0.0
Cu	22.6	0	0	0	0	2.33	0.0
Pd ^b	12.5	100	0	0.22	0	1.18	0.0

^a [33]

^b ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ เท่ากับ 15

^c อัตราส่วนโอเลฟินส์ต่อพาราฟินของสารไฮโดรคาร์บอน C₂-C₄

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ โดยใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด (Bimetallic) คือ เหล็ก และโลหะทรานซิชัน คือ โคบอลต์, นิกเกิล, ทองแดง, แพลเลเดียม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์ (Fe-Co/Al₂O₃) ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (Space time yield, STY) ของสารไฮโดรคาร์บอน C₂-C₇ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของ Fe-Cu/Al₂O₃ และ Fe-Pd/Al₂O₃ ยังทำให้เกิดการผลิตสารไฮโดรคาร์บอน C₂⁺ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst) ของ Cu/Al₂O₃ และ Pd/Al₂O₃ ในตารางที่ 2.1 ที่ไม่มีการผลิตสารไฮโดรคาร์บอน C₂⁺ ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันที่สภาวะเดียวกัน

ตารางที่ 2. 2 ความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ใน การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ต่างๆบนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ [32]

Catalyst	CO ₂ conv. (%)	HC selectivity (C-mol %)		STY ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)			O/P ^b	α^c
		CH ₄	C ₂ -C ₇	CH ₄	C ₂ -C ₇	CO		
Fe ^a	12.1	62	38	0.54	0.13	0.65	0.0	0.27
Fe-Co(0.1) ^a	20.3	52	48	0.67	0.22	0.65	0.0	0.37
Fe-Co(0.17) ^a	25.2	55	45	1.19	0.36	0.39	0.0	0.36
Fe-Ni(0.1)	37.6	98	2	3.53	0.03	0.07	0.0	0.07
Fe-Cu(0.1)	27.8	41	59	0.78	0.37	0.66	0.0	0.43
Fe-Pd(0.1)	25.6	48	52	0.77	0.29	0.78	0.0	0.44
Fe/K ^a	27.0	29	71	0.46	0.34	0.63	1.1	0.55
Fe-Co(0.1)/K ^a	35.8	34	66	0.68	0.44	0.53	0.6	0.48
Fe-Co(0.17)/K ^a	33.7	36	64	0.94	0.49	0.46	0.7	0.52
Fe-Ni(0.1)/K	47.8	87	13	3.94	0.26	0.10	0.0	0.18
Fe-Cu(0.1)/K	31.5	29	71	0.55	0.42	0.52	0.4	0.54
Fe-Pd(0.1)/K	27.9	30	70	0.46	0.34	0.79	0.0	0.53

Total metal loading = 15 wt% (support weight basis), K/Fe = 0.3 atom atom⁻¹

Pretreatment: H₂ red. at 673 K, 2 h

Operating cond: 573 K, 1.1 MPa, 3,600 mL (STP) g⁻¹ h⁻¹

^a [33]

^b อัตราส่วนโอเลฟินส์ต่อพาราฟินของสารไฮโดรคาร์บอน C₂-C₄

^c ความน่าจะเป็นของการเติบโตของโซ่ (Chain growth probability) ของสารไฮโดรคาร์บอน C₁-C₇ ในสถานะแก๊ส

2.4.2.2 ตัวรองรับ (Supports)

ตัวรองรับเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีผลปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีบริเวณกระตุ้นต่อการเร่งปฏิกิริยามาก ส่งผลให้ปฏิกิริยามีความว่องไวสูง และอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับแต่ละชนิดกับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อความยากง่ายในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ความเป็นรูพรุนของตัวรองรับอาจทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากับบริเวณกระตุ้นภายในรูพรุนของตัวรองรับได้ยาก ซึ่งตัวรองรับที่มีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุน (Non-porous structure) อาจทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า เนื่องจากไม่มีปัญหาการถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

Owen และคณะ [27] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Na-Mo บนตัวรองรับที่ต่างกั กัน ได้แก่ SiO₂, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ และ ZSM-5 ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่า ตัวรองรับที่ต่างกัน มีขนาดพื้นที่ผิวที่ต่างกัน โดยตัวรองรับ SiO₂ และ ZSM-5 มีขนาดพื้นที่ผิว เท่ากับ 56 และ 180 m²/g ตามลำดับ ซึ่งเป็นตัวรองรับที่มีขนาดพื้นที่ผิวที่มากที่สุด

สองลำดับแรก และตัวรองรับ SiO₂ และ ZSM-5 ให้ % CO₂ conversion ที่สูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่า ตัวรองรับต่างชนิดกัน มีอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับที่ต่างกัน จากเทคนิค H₂-Temperature Programme Reduction (H₂-TPR) ตัวรองรับ ZSM-5 มีอันตรกิริยากับโลหะโคบอลต์ที่อ่อน เนื่องจาก การรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) ไปเป็นโลหะโคบอลต์ (Co) บนตัวรองรับ ZSM-5 เกิดที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเบาในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Na-Mo/ZSM-5 จากงานวิจัยนี้ จึงสรุปได้ว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับและอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ตารางที่ 2. 3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Na-Mo บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน [27]

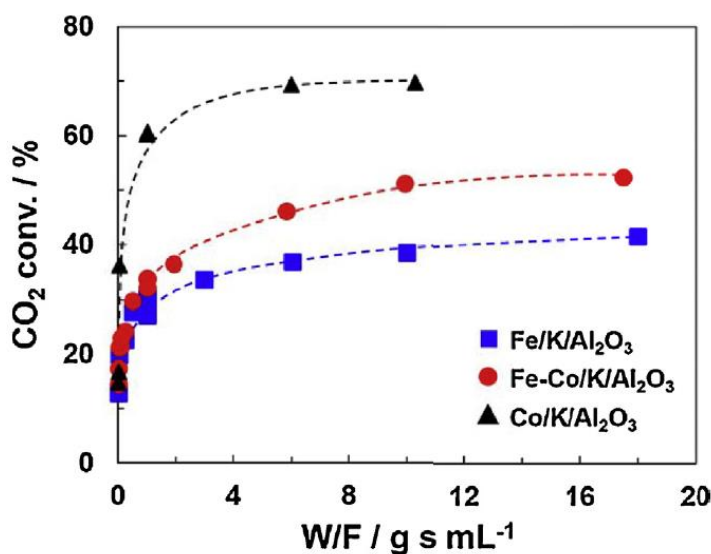
Entry	Catalyst Support	CO ₂ Conversion/%	CO selectivity/%	HC selectivity/%	Hydrocarbon distribution							α
					C ₁	C ₂₋	C ₂	C ₃₋	C ₃	C ₄	C ₅₊	
1	SiO ₂	30.0	21.5	78.5	57.1	0.0	9.3	0.1	11.8	9.3	12.3	0.48
2	SiO ₂ ^a	15.6	59.0	41.0	42.1	0.0	10.7	1.7	14.1	12.7	18.7	0.52
3	CeO ₂	15.1	70.2	29.8	22.1	0.92	12.8	9.8	9.1	14.1	31.2	0.59
4	TiO ₂	13.5	66.7	33.3	23.1	0.77	9.9	9.2	7.0	13.7	24.2	0.60
5	Al ₂ O ₃	15.4	57.3	42.7	29.3	0.0	12.3	4.1	14.1	13.9	27.1	0.57
6	MgO	8.7	100	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	N.A.
7	ZrO ₂	14.4	16.7	83.3	26.8	0.0	14.8	12.9	8.2	14.9	22.4	0.52
8	ZSM-5	29.1	20.6	79.4	95.7	0.0	3.0	0.0	0.9	0.2	0.2	0.17

Reaction conditions 200 °C, 1 atm, 3:1H₂:CO₂ and 8sccm total flow, WHSV: 0.35 h⁻¹,
^a WHSV: 1.73 h⁻¹.

2.4.2.3 อัตราการไหลของแก๊สที่เป็นสารป้อน (Feed flow rate)

อัตราการไหลของแก๊สที่เป็นสารป้อนจะส่งผลกระทบต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากอัตราการไหลของสารป้อนส่งผลกระทบต่อระยะเวลาที่สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Contact time) อัตราการไหลของแก๊สที่เป็นสารป้อนในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จะวัดตามค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio, W/F)

Satthawong และคณะ [7] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่เหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยมีโพแทสเซียม (Potassium, K) เป็นตัวส่งเสริม (Promoter) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F)



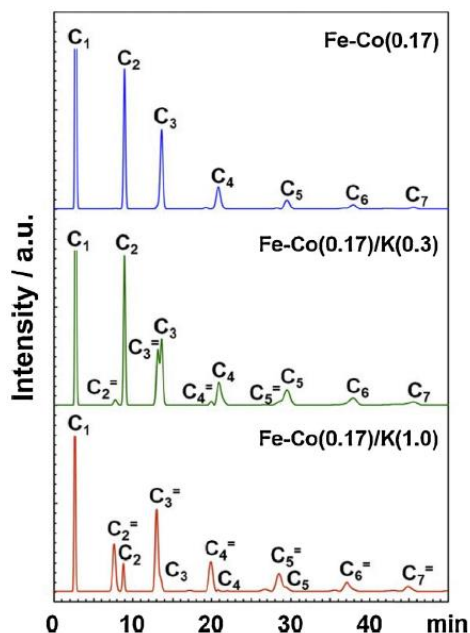
รูปที่ 2. 7 ผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion)

2.4.2.4 ตัวส่งเสริม (Promoters)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ มักเติมตัวส่งเสริมลงไปเพื่อช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพหรือความว่องไวที่ดีขึ้นในการเร่งปฏิกิริยา โดยตัวส่งเสริมนั้นมีผลช่วยให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ดีขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออาจช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดบริเวณกระตุ้น (Active sites) ขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ เร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้

Satthawong และคณะ [7] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่เหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ (Fe-Co/Al₂O₃) เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียม (Potassium, K) เป็นตัวส่งเสริม (Promoter) (Fe-Co/K/Al₂O₃) ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co/Al₂O₃ ได้ให้ผลิตภัณฑ์เฉพาะสารไฮโดรคาร์บอนพาราฟิน เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co/K/Al₂O₃ พบว่าให้ผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนพาราฟินและโอเลฟินส์ และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวส่งเสริมโพแทสเซียมจะทำให้มีสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมตัวส่งเสริมโพแทสเซียมทำให้เกิดเหล็กคาร์ไบด์ ซึ่งเป็นบริเวณกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน และเพิ่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาและยับยั้งการดูดซับของไฮโดรเจน ซึ่งจะช่วยลดการเกิดมีเทนและเพิ่มการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Fe-

$\text{Co}(x)/\text{K}(Y)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่ง X คืออัตราส่วนอะตอมของ $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$, Y คือ อัตราส่วนอะตอมของ K/Fe และน้ำหนักโดยมวลของเหล็กกับโคบอลต์ เท่ากับ ร้อยละ 15



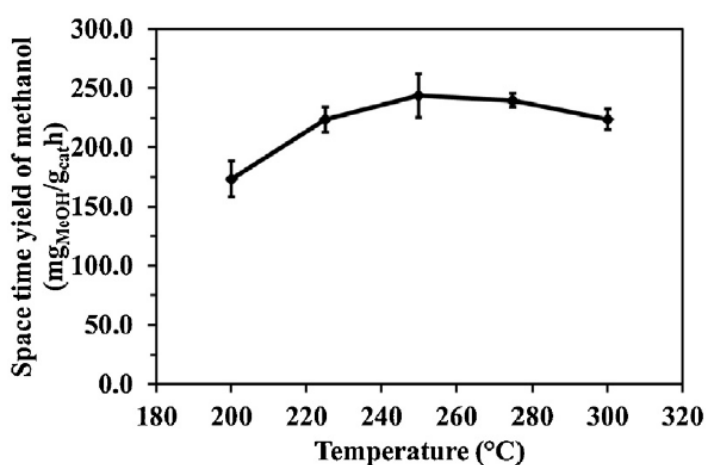
รูปที่ 2. 8 โครมาโทแกรมของแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC) แสดงองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe-Co}(0.17)/\text{K}(Y)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนอะตอมของ K/Fe ที่ต่างกัน [7]

2.4.2.5 อุณหภูมิ (Temperature)

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยในการทำปฏิกิริยาต้องทำการทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา เพื่อที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ รวมถึงให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion), ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity), ร้อยละผลผลิต (%Yield) ที่สูงที่สุด เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Deerattrakul และคณะ [34] ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 200-300 องศาเซลเซียส ในการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จากตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสีบนตัวรองรับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (CuZn/rGO) พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (Space time yield, STY)

ของเมทานอลเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถึง 250 องศาเซลเซียส และมีค่าลดลงหลังจากที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่านั้น เนื่องจาก แม้ว่าปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง แต่อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเกาะกลุ่มกัน ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 2. 9 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (Space time yield, STY) ของเมทานอล ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%CuZn/rGO [34]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Deerattrakul และคณะ [34] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสีบนตัวรองรับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (CuZn/rGO) สำหรับการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 200-300 องศาเซลเซียสและผลของร้อยละของโลหะทองแดง-สังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ร้อยละ 5-30 นอกจากนี้พบว่าตัวรองรับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ช่วยให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และจากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%CuZn/rGO ให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (Space time yield, STY)

ของเมทานอลที่สูงที่สุด คือ 424 มิลลิกรัม(เมทานอล/กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง ในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดัน เท่ากับ 250 องศาเซลเซียสและ 15 บาร์ ตามลำดับ

Zhang และคณะ [35] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-สังกะสี-โพแทสเซียม สำหรับการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ C_2-C_4 จากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ให้อนุภาคที่เป็นระเบียบ ขนาด 100 นาโนเมตร เหล็กและสังกะสีมีอันตรกิริยาที่ดี ทำให้ลดการเกิดสารไฮโดรคาร์บอน C_{5+} และเพิ่มการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ C_2-C_4 และมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 51.03 ร้อยละการเลือกเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ C_2-C_4 เท่ากับ 53.58

Liu และคณะ [36] ได้ทำการเตรียมตัวรองรับโดยการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยกลูโคส โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสี-อะลูมิเนียม (Cu-Zn-Al) บนคาร์บอนทรงกลมโดยวิธีตกตะกอนร่วม จากนั้นเผาให้คาร์บอนทรงกลมหลุดออกเพื่อให้ได้ทองแดงออกไซด์-สังกะสีออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO- Al_2O_3) เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 packed CuO-ZnO- Al_2O_3 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่ 270 องศาเซลเซียส, ความดัน 3.0 เมกะปาสคาลและ อัตราส่วนปริมาตรของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไฮโดรเจน เท่ากับ 1 ต่อ 3 ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 48.3, ร้อยละผลผลิตของไดเมทิลอีเทอร์และร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ เท่ากับ 23.4 และ 48.5 ตามลำดับ

Lui และคณะ [37] ได้ศึกษาผลเกี่ยวกับการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์, การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C_{5+} ไฮโดรคาร์บอน และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Al_2O_3 ทางการค้า และ Al_2O_3 นาโนไฟเบอร์ จากผลการศึกษาพบว่าโลหะโคบอลต์เกิดการรวมตัวกันบนตัวรองรับ Al_2O_3 ทางการค้า แต่โลหะโคบอลต์จะกระจายตัวได้ดีกว่าบนตัวรองรับ Al_2O_3 นาโนไฟเบอร์ เพราะ Al_2O_3 นาโนไฟเบอร์ มีพื้นที่ผิวที่มากกว่า Al_2O_3 ทางการค้า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ Al_2O_3 นาโนไฟเบอร์เร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ ให้เกิด CO conversion และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C_{5+} ไฮโดรคาร์บอนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ Al_2O_3 ทางการค้า

Lim และคณะ [38] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนคาร์บอนทรงกลมและศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนคาร์บอนทรงกลมในการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ เพื่อผลิตแอลกอฮอล์ จากผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนคาร์บอนทรงกลมส่งผลให้เกิดการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C_3 และ C_4 แอลกอฮอล์ที่สูง และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนคาร์บอนทรงกลมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอื่นๆ เช่น ซิลิกา SBA-15 ท่อนาโนคาร์บอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนคาร์บอนทรงกลมให้ CO conversion ที่ดีและเกิดการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C_3 และ C_4 แอลกอฮอล์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอื่น



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
2. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar) และเครื่องกวนแบบเชิงกล (magnetic stirrer)
3. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร
4. ช้อนตักสารและเหล็กคีบ (Spatula and forcep)
5. ออโตเคลฟ (Autoclave)
6. กระบอบกตวง (Cylinder) ขนาด 50 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรอง (Filter paper)
8. กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
9. ขวดลดความดัน (Suction flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร
10. โกร่งบดสาร (Mortar and pestle) และตะแกรงร่อน (Sieve)
11. ปิเปตต์ (Pipette) ขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร และลูกยางดูด (Pipette bulb)
12. หลอดหยดสาร (Dropper)
13. เข็มฉีดยา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.4 มิลลิเมตร และกระบอบฉีด (Needle with 0.4 mm diameter and Syringe)

3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตู้อบ (Oven)
2. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
3. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonication)
4. เครื่องให้สารละลายและแหล่งจ่ายไฟ (Syringe pump and power supply)
5. เตาเผาความร้อนสูง (Muffle furnace)

6. เตาเผา (Furnace) และท่อควอตซ์ (Quartz tube)
7. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

1. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
2. เครื่องมือวัดการไหล (Mass flow controller)
3. เทอร์มอคัปเปิล (Thermocouple)
4. แก๊สโครมาโทกราฟี Gas chromatography
5. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)
6. ตัวควบคุมความดันต้านกลับ (Back pressure regulator)

3.2 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำกลั่น (Distilled water)
2. ไซโลส (Xylose)
3. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Concentrated hydrochloric acid)
4. เอทานอล (Ethanol)
5. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS)
6. โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cobalt(II) nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
7. เหล็กไนเตรตโนนไฮเดรต (Iron(III) nitrate nonahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
8. โพแทสเซียมไนเตรต (Potassium nitrate, KNO_3)
9. ซิลิกา (Silica, Q10)
10. แก๊สอากาศ (Air Zero gas, Praxair)
11. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas 99.99%, Praxair)
12. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas 99.99%, Praxair)
13. แก๊สฮีเลียม (Helium 99.995%, Praxair)

14. แก๊สผสมของไฮโดรเจน 72 % คาร์บอนไดออกไซด์ 24 % และอาร์กอน 4 % (Gas mixture of Hydrogen 72 %, Carbon dioxide 24 % and Argon 4 %)

15. แก๊สผสมของไฮโดรเจน 5 % และไนโตรเจน 95% (Gas mixture of Hydrogen 5 % and Nitrogen 95 %)

16. ทรายควอตซ์ (Quartz sand)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)

การเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชัน (Hydrothermal carbonization) เริ่มจากละลายไซโลสปริมาณ 25 กรัม ในบีกเกอร์ด้วยน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร คนสารละลายจนไซโลสละลายหมด เทสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตรแล้วปรับสารละลายให้มีปริมาตร 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น เทสารละลายลงในอโตเคลฟ นำไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำ จากนั้นนำไปกรองแบบสุญญากาศและล้างด้วยน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร อบผลิตภัณฑ์ในตู้อบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นบดแล้วนำไปร่อนด้วยตะแกรงร่อน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนทรงกลม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.2 การเตรียมเส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF)

การเตรียมเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง (Sol-Gel Electrospinning) เริ่มจากการผสมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 18 มิลลิลิตรและน้ำกลั่น 3 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ คนสารละลาย 5 นาที จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นปริมาณ 1 กรัม ลงในสารละลาย คนสารละลายต่อเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมเอทานอล 9.4 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย คนสารละลาย 5 นาที จากนั้นคนและให้ความร้อนแก่สารละลายในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เติมน้ำกลั่นในกระบอกฉีดเพื่อเตรียมเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ด้วยเครื่องให้สารละลาย โดยมีอัตราการป้อนสารละลายที่ 10 ไมโครลิตรต่อชั่วโมง มีระยะจากหัวฉีดถึงตัวรองรับเส้นใยซิลิกา (tip-to-collector, TCD) เท่ากับ 15 เซนติเมตร และมีแรงดันไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟ เท่ากับ 15 กิโล

โวลต์ นำเส้นใยซิลิกาที่ได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน จากนั้นนำเส้นใยซิลิกาไปเผาในเตาเผาความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีเคลือบฝัง เริ่มจากนำโพแทสเซียมไนเตรดละลายในน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้เคลือบฝังลงบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในบีกเกอร์โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 90 นาที จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน จากนั้นละลายโคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตและ/หรือเหล็กไนเตรดไนอะไฮเดรตในน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้เคลือบฝังลงบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมที่ถูกเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมไนเตรด โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 90 นาที จากนั้นนำไปอบในตู้อบซ้ำมคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นำของผสมที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนอะตอมของโพแทสเซียมต่อเหล็ก (K/Fe atomic ratio) เท่ากับ 1, อัตราส่วนอะตอมของโคบอลต์ต่อโคบอลต์และเหล็ก (Co/(Co+Fe) atomic ratio) เท่ากับ 0.17 และร้อยละของโลหะผสมเหล็กและโคบอลต์ (% total metal (Fe+Co) loading) เท่ากับ 10, 15 และ 20 จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-Imp, 10%(Co-Fe)/K/CS-Imp, 15%(Co-Fe)/K/CS-Imp และ 20%(Co-Fe)/K/CS-Imp

3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน เริ่มจากนำโพแทสเซียมไนเตรด, โคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต, เหล็กไนเตรดไนอะไฮเดรตและไซโลสละลายในน้ำกลั่น โดยอัตราส่วนอะตอมของโพแทสเซียมต่อเหล็ก (K/Fe atomic ratio) เท่ากับ 1, อัตราส่วนอะตอมของโคบอลต์ต่อโคบอลต์และเหล็ก (Co/(Co+Fe) atomic ratio) เท่ากับ 0.17 และร้อยละของโลหะผสมเหล็กและโคบอลต์ (% total metal (Fe+Co) loading) เท่ากับ 10 เทสารละลายลงในออโตเคลฟ นำไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำ จากนั้นนำไปกรองแบบสุญญากาศและล้างด้วยน้ำกลั่น

50 มิลลิลิตร อบผลิตรัณฑ์ในตู้อบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นบดแล้วนำไปร่อนด้วยตะแกรงร่อนให้ได้ขนาด 355-450 ไมโครเมตร นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC

3.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีเคลือบฝัง เริ่มจากนำโพแทสเซียมไนเตรดละลายในน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้เคลือบฝังลงบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาบนแผ่นกระจก จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน จากนั้นละลายโคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตและ/หรือเหล็กไนเตรดในน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้เคลือบฝังลงบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาที่ถูกเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมไนเตรด จากนั้นนำไปอบในตู้อบซ้ำมคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนอะตอมของโพแทสเซียมต่อเหล็ก (K/Fe atomic ratio) เท่ากับ 1, อัตราส่วนอะตอมของโคบอลต์ต่อโคบอลต์และเหล็ก (Co/(Co+Fe) atomic ratio) เท่ากับ 0.17 และร้อยละของโลหะผสมเหล็กและโคบอลต์ (% total metal (Fe+Co) loading) เท่ากับ 10 และ 15 จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SF-Imp และ 15%(Co-Fe)/K/SF-Imp

3.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาด้วยวิธีเคลือบฝัง เริ่มจากละลายโคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรตในน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้เคลือบฝังลงบนตัวรองรับซิลิกา โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 90 นาที จากนั้นนำไปอบในตู้อบซ้ำมคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นำของผสมที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยร้อยละของโคบอลต์ (% Co loading) เท่ากับ 10 จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/Q10-Imp

3.3.7 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM); JEOL รุ่น JSM-6480LV

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) ที่ช่วยวิเคราะห์องค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

- เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD); Bruker รุ่น D8 advance

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ใช้วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันจะมีรูปแบบเฉพาะตัวขึ้นอยู่กับสารที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ในการวิเคราะห์ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

- เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N₂ physisorption); Micromeritics รุ่น ASAP 2020

เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสมการของบรูว์นอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation) และหาค่าปริมาตรและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจากไอโซเทอมของการดูดซับ

- เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิของปฏิกิริยารีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR)

เป็นเทคนิคการศึกษาพฤติกรรมการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อควอตซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน 5 % ในแก๊สไนโตรเจน โดยอุณหภูมิของเตาเผาเริ่มที่ 100 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยสมการการรีดิวซ์ของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

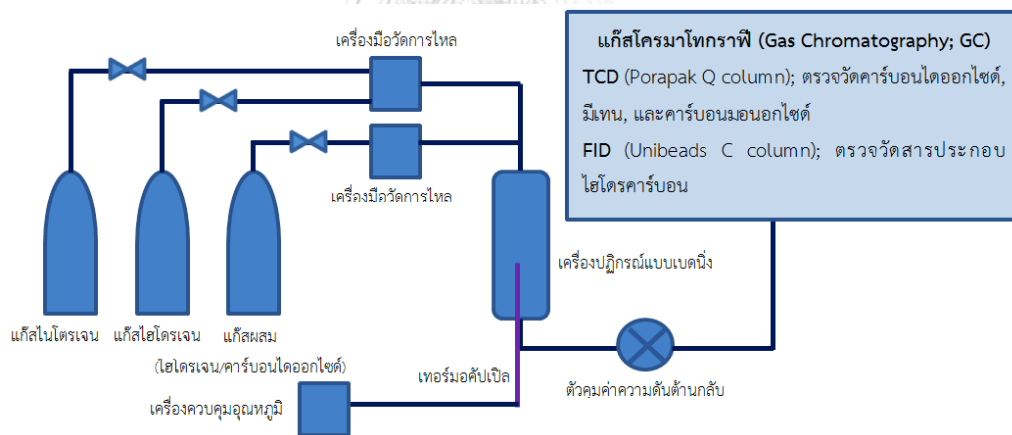


3.3.8 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ จะทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งปริมาณ 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 กรัม ตามค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio; W/F) เท่ากับ 1, 5, 10, 15 และ 20 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกผสมกับทรายควอตซ์ในอัตราส่วน 1:4 โดยน้ำหนัก จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจน เพื่อไล่ความชื้นออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 380 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนแก๊สเป็นแก๊สไฮโดรเจนเพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 250, 300, 350, 360 และ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 25 บาร์ ซึ่งถูกควบคุมโดยวาล์วความดันด้านกลับ และใช้แก๊สผสมของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ (อัตราส่วนไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3:1) โดยมีอัตราการไหลของแก๊สตามค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 1, 5, 10, 15 และ 20 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล เพื่อเริ่มทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทุก 30 นาที โดยเครื่องตรวจวัดในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบด้วย เทอร์มัลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal conductivity detector; TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน, และคาร์บอนมอนอกไซด์ และเฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Flame ionization detector; FID) ซึ่งสามารถตรวจวัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ โดยตารางที่ 3.1 แสดงสถานะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการทดสอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 3. 1 สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สตัวพา (Carrier gas)	ฮีเลียม 99.995% (He), ไฮโดรเจน 99.99% (H ₂)
ชนิดของคอลัมน์ (Column type)	TCD: Porapak Q FID: Unibeads C
อุณหภูมิขณะเริ่มฉีดสาร (Injection temperature)	120 °C
อุณหภูมิของคอลัมน์ (Column temperature)	โปรแกรมอุณหภูมิ 130 °C, 7.0 นาที 200 °C, 17.0 นาที อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 15 °C/นาที
ชนิดของตัวตรวจวัด (Detector type)	เทอร์มัลคอนดักทีวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID)
อุณหภูมิของตัวตรวจวัด (Detector temperature)	200 °C



รูปที่ 3. 1 แผนภาพอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิบัติการไฮโดรเจนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

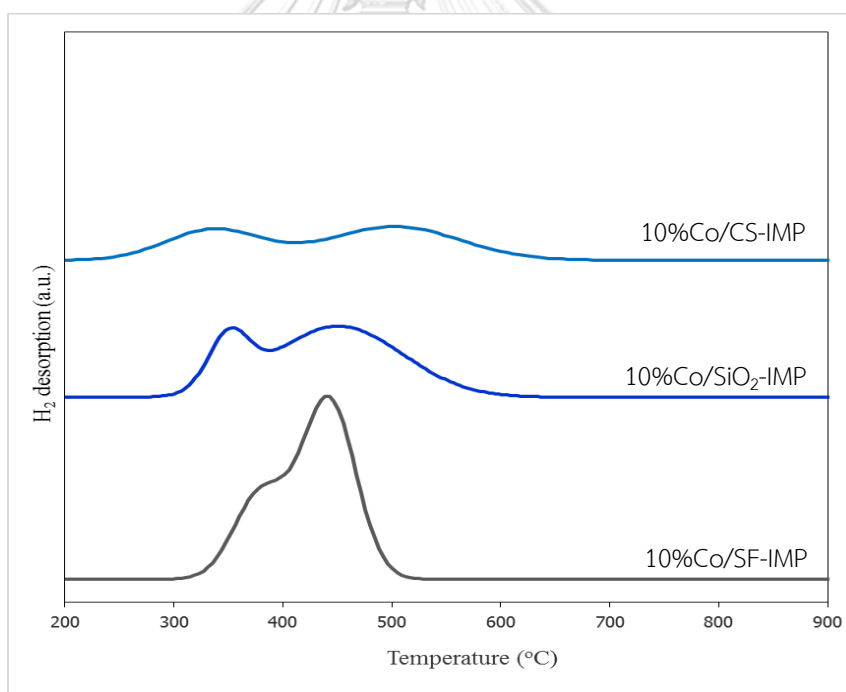
ในบทนี้ได้แบ่งผลการทดลองออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่หนึ่ง เป็นการศึกษาปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ทำการศึกษาผลของตัวรองรับและค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio; W/F) ที่ต่างกัน และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่สอง เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst), ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter) และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ส่วนที่สาม เป็นการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนที่สี่ เป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม ทั้งอุณหภูมิ, ร้อยละของโลหะคู่โดยน้ำหนักบนตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาและค่า W/F ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

4.1 การศึกษาผลของตัวรองรับและค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio; W/F) ที่ต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ศึกษาผลของตัวรองรับและค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อนต่อประสิทธิภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ คือ 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส และความดัน 25 บาร์ เพื่อทำการเปรียบเทียบผลของตัวรองรับที่มีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุนของคาร์บอนทรงกลมและเส้นใยซิลิกา และผลของตัวรองรับ ที่มีโครงสร้างแบบมีรูพรุนของซิลิกา

4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hydrogen-Temperature programmed reduction (H_2 -TPR) ในรูปที่ 4.1 พบว่ามี การรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 2 บริเวณ คือ บริเวณแรกเป็นการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250-400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co_3O_4) ไปเป็นโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) และบริเวณที่สองเป็นการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 450-650 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) ไปเป็นโลหะโคบอลต์ (Co) จากผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP สามารถถูกรีดิวซ์ในบริเวณแรกได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co_3O_4) มีอันตรกิริยากับคาร์บอนทรงกลมที่อ่อน ทำให้การรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ในช่วงแรก เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ [27]



รูปที่ 4. 1 H_2 -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP

จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption) ในตารางที่ 4.1 พบว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ของตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมมีค่าต่ำ แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมมีโครงสร้าง

แบบไม่มีรูพรุน (Non-porous structure) ซึ่งในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเส้นใยซิลิกาซึ่งมีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุนและตัวรองรับซิลิกาซึ่งมีโครงสร้างแบบมีรูพรุน (Porous structure)

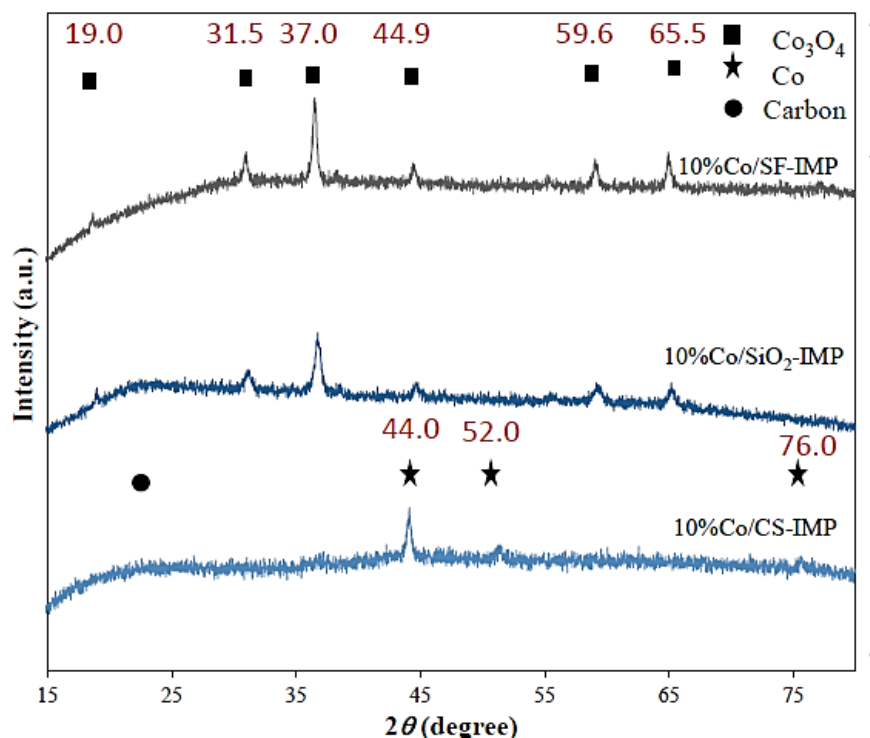
ตารางที่ 4. 1 ลักษณะทางกายภาพของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst)

ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (เมตร ² /กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (เซนติเมตร ³ /กรัม)	เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาคโคบอลต์ (นาโนเมตร)
SiO ₂	258.30	0.93	14.47	-
SF	3.40	0.00	1.91	-
CS	2.50	0.00	2.12	-
10Co/SiO ₂ -IMP	209.60	0.75	14.25	14.00
10Co/SF-IMP	6.20	0.01	4.35	20.20
10Co/CS-IMP	47.20	0.01	34.59	14.20

*ขนาดอนุภาคของโคบอลต์คำนวณได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

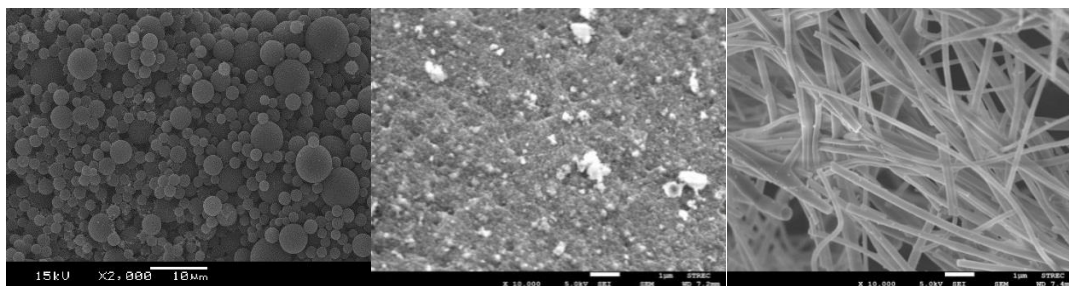
จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงรูปแบบพีคของเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ในรูปที่ 4.2 พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co₃O₄) ที่ 2θ เท่ากับ 19.0, 31.5, 37.0, 44.9, 59.6 and 65.5° [27, 39] ซึ่งพบพีคทั้งหมดนี้ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP และในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP พบพีคที่ 2θ เท่ากับ 22.0° ซึ่งเป็นพีคของคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) และพีคของโลหะโคบอลต์ (Co) ที่ 2θ เท่ากับ 44.0, 52.0 และ 76.0° [39]เนื่องจากในในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP เกิดการรีดักชันอัตโนมัติ (Autoreduction) จากโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co₃O₄) ไปเป็นโลหะโคบอลต์ (Co) เกิดจากตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อให้ความร้อน

ขณะเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้หมู่ฟังก์ชันบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH), หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) หรือกรดไนตริก เกิดการสลายตัว ทำให้เกิดการรีดักชันอัตโนมิติ จากการเกิดการรีดักชันอัตโนมิติของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้ประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ [39]



รูปที่ 4. 2 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ตามลำดับ

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP มีลักษณะที่เป็นทรงกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.52 ± 0.94 ไมโครเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SF-IMP มีลักษณะที่เป็นเส้นใย มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.21 ± 0.03 ไมโครเมตร



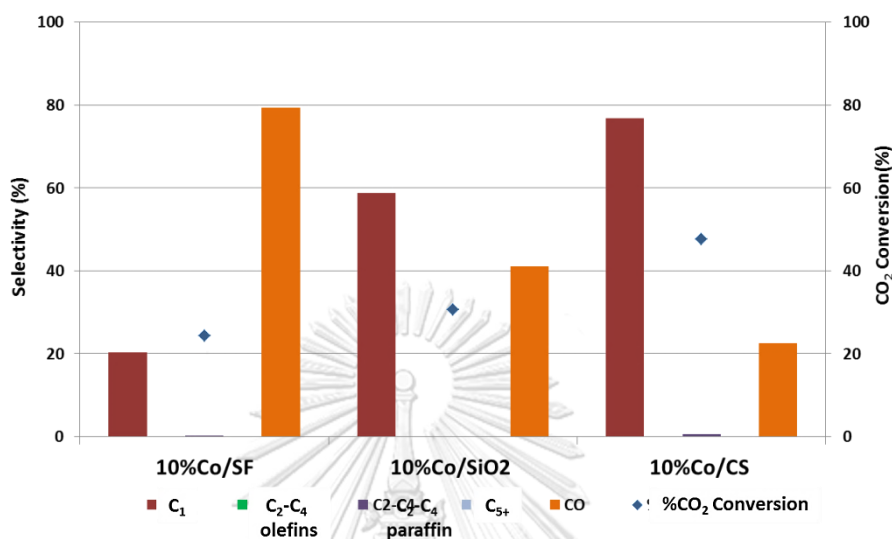
รูปที่ 4. 3 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ตามลำดับ

4.1.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

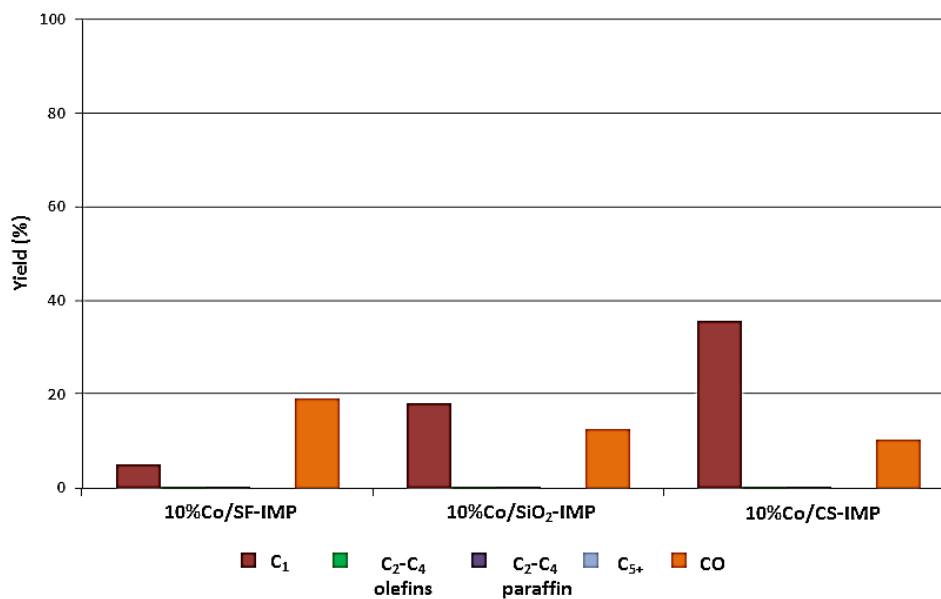
4.1.2.1 ผลของตัวรองรับ

การศึกษาผลของตัวรองรับ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ จะใช้ตัวรองรับ คือ คาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS), เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF) และซิลิกา (Silica, SiO₂) โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเหล่านี้ จะได้ 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SF-IMP และ 10%Co/SiO₂-IMP ตามลำดับ ผลการทดลองในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนตามค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 1 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของสารไฮโดรคาร์บอน (%Selectivity) ที่สูงที่สุด ซึ่งผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ มีเทน (Methane, CH₄) นอกจากนี้ ร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP มีค่าน้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SF-IMP และ 10%Co/SiO₂-IMP เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP มีตัวรองรับแบบไม่มีรูพรุน ซึ่งจะช่วยลดปัญหาการถ่ายโอนมวลสารผ่านรูพรุนและการอุดตันของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในรูพรุน เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับแบบมีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SiO₂-IMP และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP สามารถเกิดการรีดักชันอัตโนมัติ ทำโคบอลต์ออกไซด์เปลี่ยนเป็นโลหะโคบอลต์ได้ในขณะเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโลหะโคบอลต์เป็นบริเวณเร่งในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ

คาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาที่ดี เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SF-IMP และ 10%Co/SiO₂-IMP



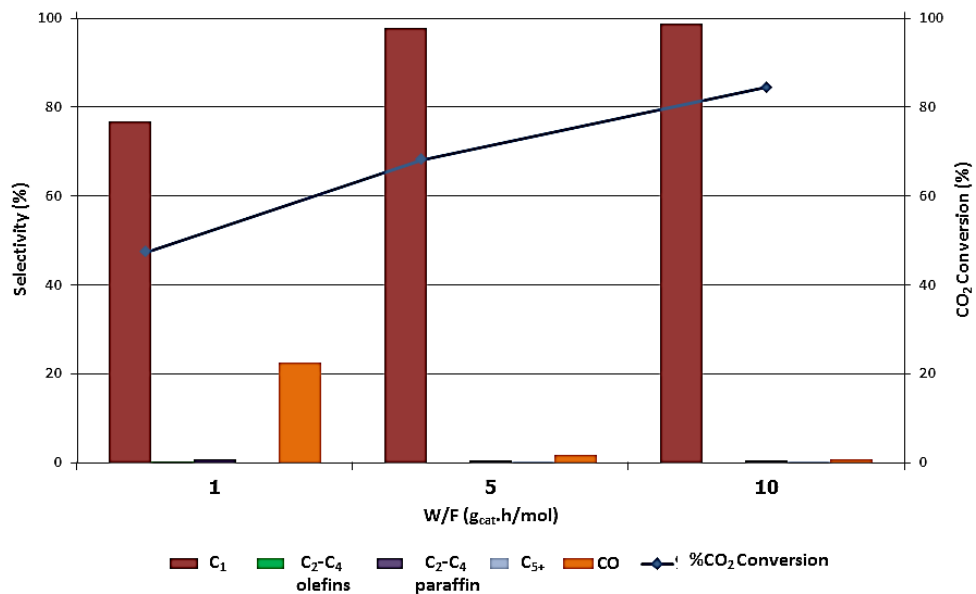
รูปที่ 4. 4 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 1 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล



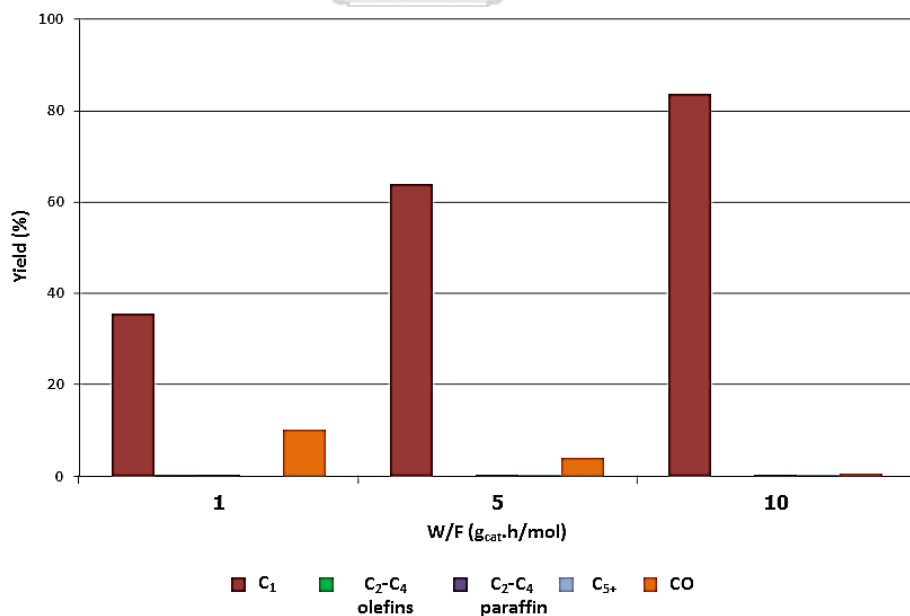
รูปที่ 4. 5 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับต่างกัน ในสถานะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 1 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล

4.1.2.2 ผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F)

การศึกษาผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) ที่ 1, 5 และ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล ในสถานะการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียสและความดัน 25 บาร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP พบว่า ผลการทดลองในสถานะที่ค่า W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีที่สุด เนื่องจากสารป้อนได้มีระยะเวลาในการสัมผัสและทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ในสถานะที่ค่า W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของมีเทนมีค่าสูงที่สุด แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ยังคงไม่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไม่มีตัวส่งเสริมโพแทสเซียม ซึ่งจะช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ในปฏิกิริยา



รูปที่ 4. 6 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ที่ W/F เท่ากับ 1, 5 และ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์



รูปที่ 4. 7 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ที่ W/F เท่ากับ 1, 5 และ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์

4.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst), ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter)

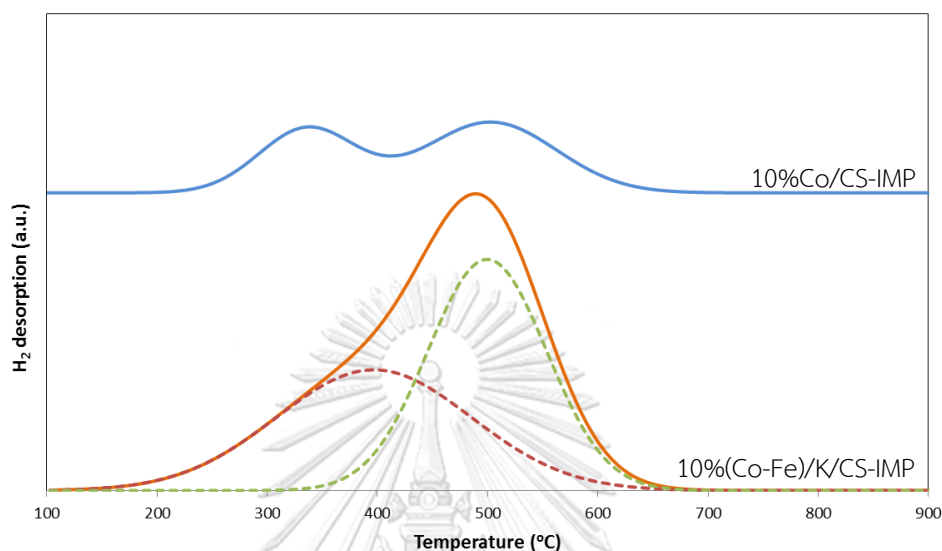
ศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ค่า W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล และความดัน 25 บาร์

4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hydrogen-Temperature programmed reduction (H_2 -TPR) ในรูปที่ 4.8 พบว่าโคบอลต์มีการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 2 บริเวณ คือ บริเวณแรกเป็นการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250-400 องศาเซลเซียส และบริเวณที่สองเป็นการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 450-650 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co_3O_4) ไปเป็นโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) และการรีดิวซ์ของโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) ไปเป็นโลหะโคบอลต์ (Co) ตามลำดับ [27] และพบว่าเหล็กมีการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 บริเวณ คือ บริเวณแรกเป็นการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 235-410 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของเหล็ก(III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) ไปเป็นเหล็ก(II, III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) และการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 435-700 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของเหล็ก(II, III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) ไปเป็นโลหะเหล็ก (Fe) [35]

เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ จากช่วงการรีดิวซ์ทั้งสองช่วงของโลหะโคบอลต์และเหล็กจะเห็นได้ว่าโลหะทั้งสองมีช่วงการรีดิวซ์ของทั้งสองช่วงอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าช่วงแรกและช่วงที่สองของการรีดิวซ์ของโลหะทั้งสองซ้อนทับกัน แสดงให้เห็นเป็นเส้นประสีแดงและเขียวในรูปที่ 4.8 ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP สามารถถูกรีดิวซ์ได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP เห็นได้จากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่มากกว่าที่ถูกรีดิวซ์ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-

Fe)/K/CS-IMP แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP



รูปที่ 4. 8 H₂-TPR ของของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP

จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N₂ physisorption) ในตารางที่ 4.2 พบว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีค่าใกล้เคียงกัน

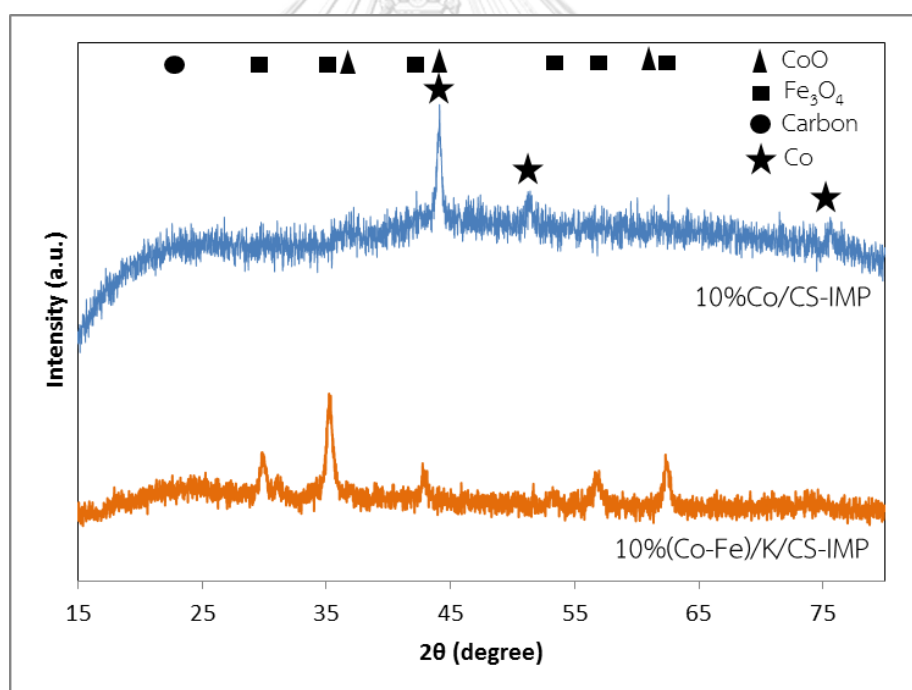
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4. 2 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (เมตร ² /กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (เซนติเมตร ³ / กรัม)	เส้นผ่าน ศูนย์กลางรูพรุน (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาค โคบอลต์ (นาโนเมตร)
10Co/CS-IMP	47.20	0.01	34.59	14.20
10%(Co-Fe)/K/CS-IMP	12.24	0.00	13.46	16.14

*ขนาดอนุภาคของโคบอลต์คำนวณได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

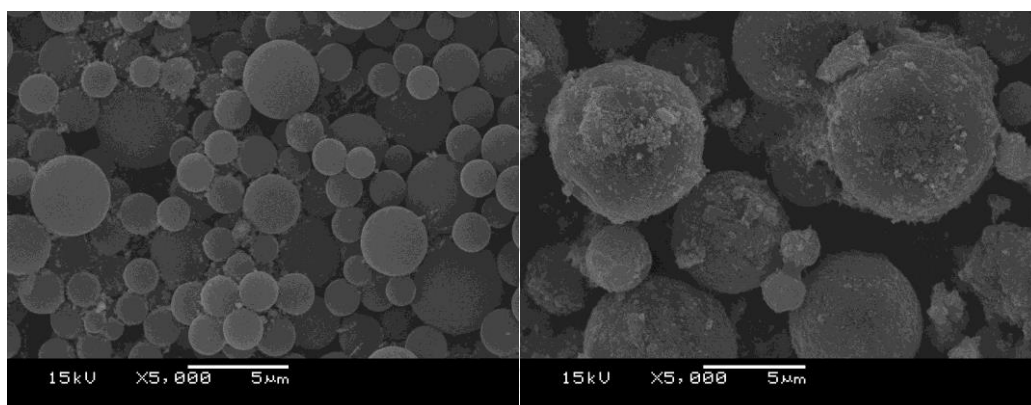
จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงรูปแบบพีคของเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในรูปที่ 4.9 พบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกเหล็ก(II, III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) ที่ 2θ เท่ากับ 30.2° , 35.6° , 43.2° , 53.6° , 57.3° และ 62.7° [40] และพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) ที่ 2θ เท่ากับ 36.4° , 42.3° และ 61.6° [39] ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีออกไซด์ของทั้งเหล็กและโคบอลต์ และในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP พบพีคของโลหะโคบอลต์ (Co) ที่ 2θ เท่ากับ 44.0 , 52.0 และ 76.0° จะเห็นได้ว่าไม่พบพีคของโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co_3O_4) และเหล็ก(III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) ในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยามีตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม ซึ่งจะทำให้เกิดการรบกวนสัญญาณของพีคตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.1.1



รูปที่ 4. 9 รูปแบบของเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron

microscopy, SEM) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีลักษณะที่เป็นทรงกลม โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.52 ± 0.94 ไมโครเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.25 ± 2.38 ไมโครเมตร

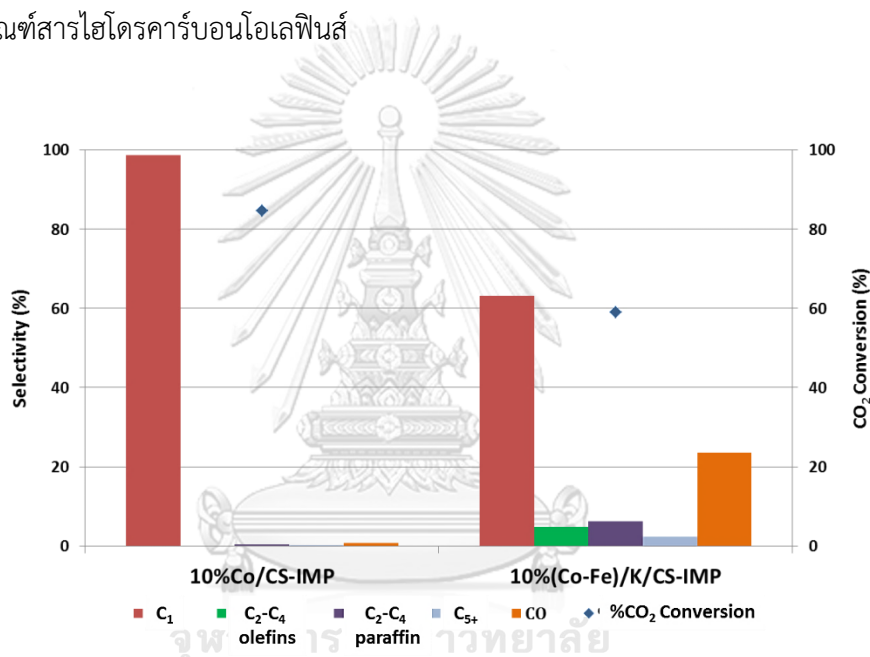


รูปที่ 4. 10 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ตามลำดับ

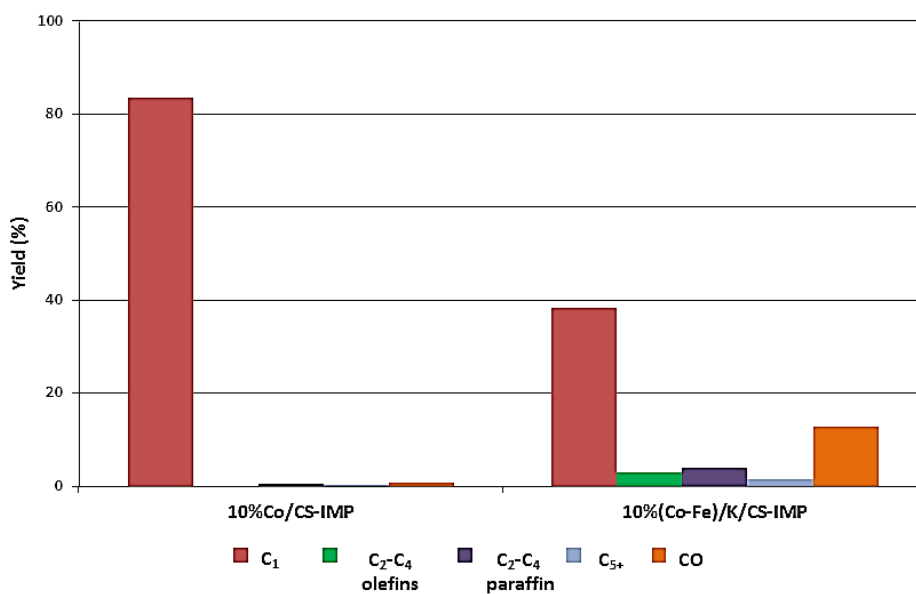
4.2.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter) คือ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ให้อัตราการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึงร้อยละ 84.59 ได้มีเทนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก แต่ยังไม่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้อัตราการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ ร้อยละ 59.06 และให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ในช่วง C_2-C_4 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ มีอัตราการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ในช่วง C_2-C_4 เท่ากับร้อยละ 4.79 และ 2.87 ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP จากการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H_2 -TPR เห็นได้จากปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ทำให้ปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มี

โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ คือ โคบอลต์และเหล็ก โดยโคบอลต์ช่วยให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง และเหล็กจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเหล็กคาร์ไบด์ ซึ่งเป็นบริเวณกระตุ้นในการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ นอกจากนี้โพแทสเซียม (Potassium, K) ที่เป็นตัวส่งเสริมจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กเกิดเหล็กคาร์ไบด์ (Iron carbide) ได้มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ เนื่องจาก โพแทสเซียมช่วยเพิ่มการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์และลดการดูดซับของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา [41] ซึ่งจะช่วยเพิ่มการเกิดผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์



รูปที่ 4. 11 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล



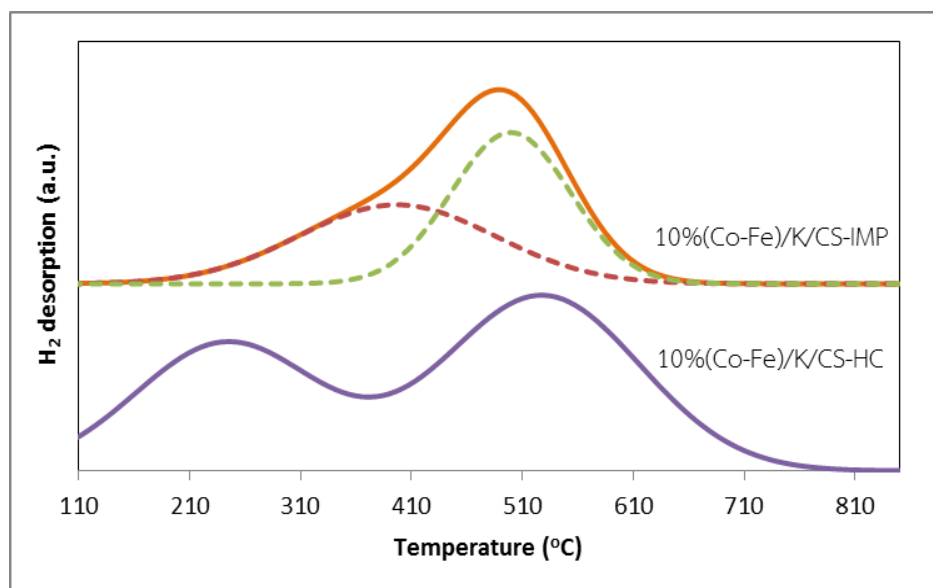
รูปที่ 4. 12 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล

4.3 การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีเคลือบผงเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่ายในขั้นตอนเดียว และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ค่า W/F เท่ากับ 10 กรัม_(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล และความดัน 25 บาร์

4.3.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hydrogen-Temperature programmed reduction (H₂-TPR) ในรูปที่ 4.13 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีการรีดิวซ์ 2 ช่วงของทั้งโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์ ซึ่งเกิดซ้อนทับกันเพราะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกัน ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.2.1 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีการรีดิวซ์ในช่วงแรกและช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 230 และ 520 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีการรีดิวซ์ในช่วงแรกและช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 380 และ 490 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การรีดิวซ์ในแต่ละช่วงของแต่ละโลหะออกไซด์มีความแตกต่างกัน เนื่องจากโลหะออกไซด์เกิดอันตรกิริยาที่ต่างกันกับตัวรองรับในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4. 13 H₂-TPR ของของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC

จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N₂ physisorption) ในตารางที่ 4.3 พบว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีค่าใกล้เคียงกัน

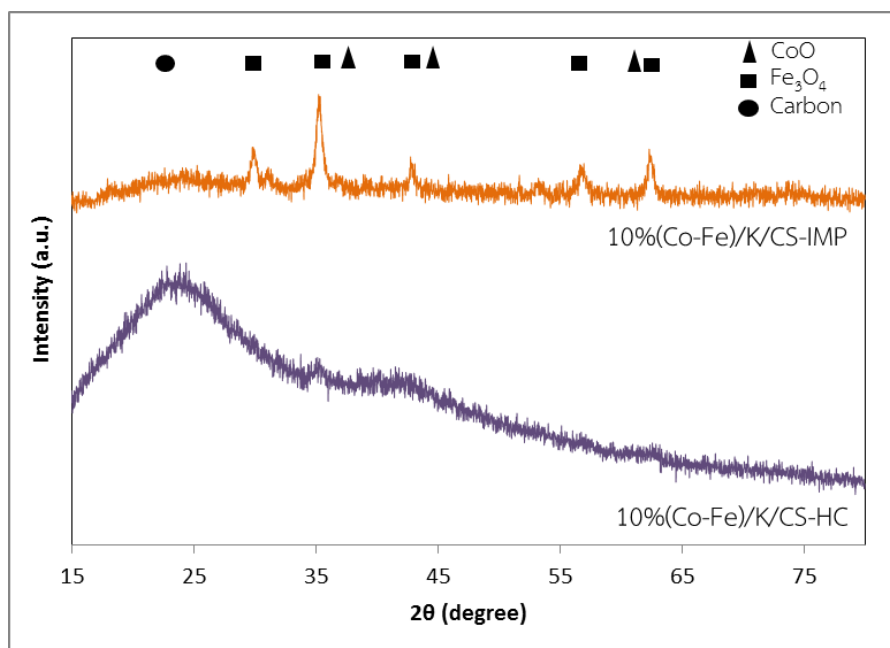
ตารางที่ 4. 3 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน และวิธีเคลือบฝัง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (เมตร ² /กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (เซนติเมตร ³ / กรัม)	เส้นผ่าน ศูนย์กลางรูพรุน (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาค โคบอลต์ (นาโนเมตร)
10%(Co-Fe)/K/CS-HC	8.05	0.00	2.61	8.07
10%(Co-Fe)/K/CS-IMP	12.24	0.00	13.46	16.14

*ขนาดอนุภาคของโคบอลต์คำนวณได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

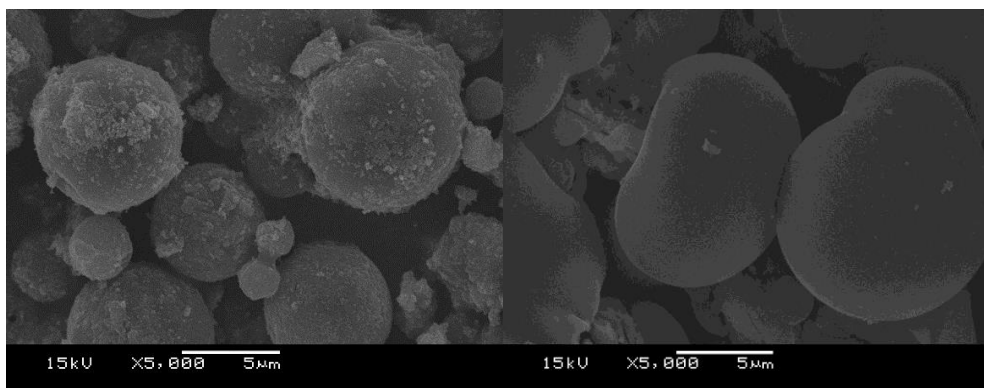
จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงรูปแบบพีคของเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-

HC ในรูปที่ 4.14 พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) ที่ 2 θ เท่ากับ 36.4°, 42.3° และ 61.6° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกเหล็ก(II, III) ออกไซด์ (Fe₃O₄) ที่ 2 θ เท่ากับ 30.2°, 35.6°, 43.2°, 53.6°, 57.3° และ 62.7° ซึ่งพบพีคของผลึกโคบอลต์ ออกไซด์และเหล็กออกไซด์ดังกล่าว ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ส่วนในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC พบเพียงพีคที่ 2 θ เท่ากับ 22.0° ซึ่งเป็นพีคของคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ไม่มีผลึกโคบอลต์ ออกไซด์และผลึกเหล็กออกไซด์อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออาจมีผลึกโคบอลต์ออกไซด์และผลึกเหล็ก ออกไซด์อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อย เนื่องจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ที่เติมโลหะไปพร้อมกับการเตรียมตัวรองรับ อาจทำให้โลหะไม่เกาะอยู่บนผิวของตัวรองรับหรือโลหะเข้าไปอยู่ในคาร์บอนทรงกลมแทนที่จะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าไม่พบพีคของโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co₃O₄) และเหล็ก(III) ออกไซด์ (Fe₂O₃) ในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม เมื่อเกิดการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบนพื้นผิวของคาร์บอนทรงกลม ทำให้เกิดการรักรัดชั้นอัตโนมัติขณะเผาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.1.1



รูปที่ 4. 14 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC

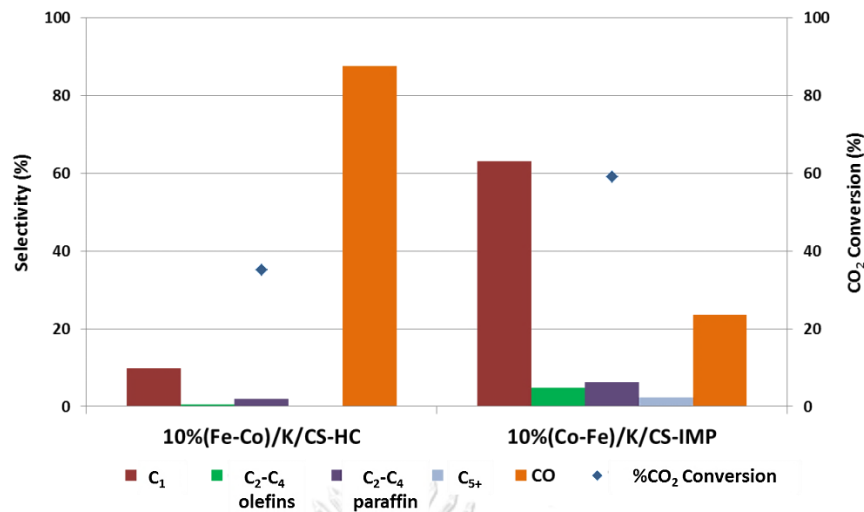
จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.25 ± 2.38 ไมโครเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.97 ± 2.64 ไมโครเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีลักษณะที่เป็นทรงกลม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีรูปทรงที่ค่อนข้างบิดเบี้ยว ไม่เป็นทรงกลม เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่มีการเติมโลหะลงไปในการละลายไซโลสที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม อาจทำให้โลหะไม่เกาะบนพื้นผิวของตัวรองรับ หรืออาจทำให้โลหะเข้าไปอยู่ภายในคาร์บอนทรงกลมขณะที่กำลังเตรียมตัวรองรับดังกล่าว และจะเห็นได้ว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีพื้นผิวที่เรียบ มีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยามาเกาะบนพื้นผิวในปริมาณที่น้อยมาก สอดคล้องกับผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ที่ไม่พบพีคของโลหะออกไซด์ของทั้งโคบอลต์และเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC



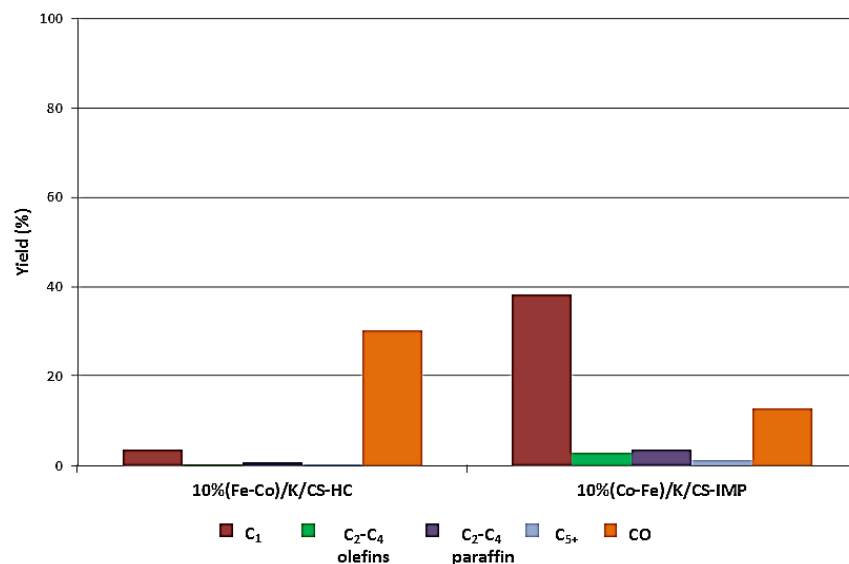
รูปที่ 4. 15 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ตามลำดับ

4.3.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

จากการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่ได้จากวิธีเคลือบผงและ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีโลหะโคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับ เห็นได้จากเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันที่แสดงพีคของโคบอลต์และเหล็กออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ทำให้เกิดบริเวณกระตุ้นในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่สูง และมีร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ช่วยเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้คาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ สามารถเกิดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปซ์ได้ดี นอกจากนี้ ไม่พบพีคของโคบอลต์และเหล็กออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC สามารถยืนยันได้จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC มีพื้นผิวเรียบ มีการเกาะของโลหะบนตัวรองรับน้อย แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ส่งผลให้มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดสารไฮโดรคาร์บอนที่ต่ำ



รูปที่ 4. 16 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มีวิธีการเตรียมต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล



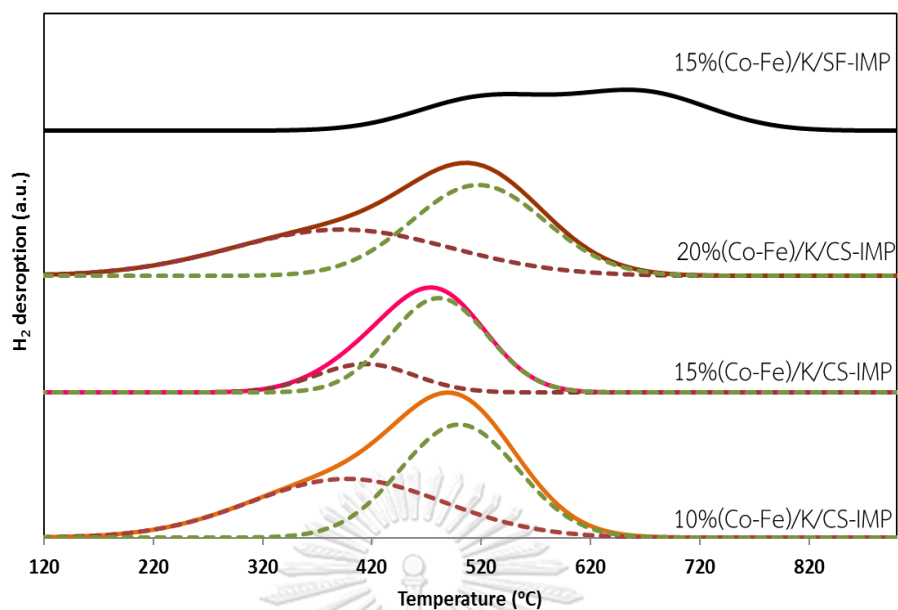
รูปที่ 4. 17 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มีวิธีการเตรียมต่างกัน ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล

4.4 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ ปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (%Metal loading), อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ รวมถึงศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

4.4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hydrogen-Temperature programmed reduction (H_2 -TPR) ในรูปที่ 4.18 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆมีการรีดิวซ์ 2 ช่วงของทั้งโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์ ซึ่งเกิดซ้อนทับกันเพราะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกัน ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.2.1 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ซึ่งมีตัวรองรับเป็นเส้นใยซิลิกา มีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ต่ำ เนื่องจากการมีการใช้ปริมาณไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ที่น้อย เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มีตัวรองรับเป็นคาร์บอนทรงกลม



รูปที่ 4. 18 H_2 -TPR ของของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP

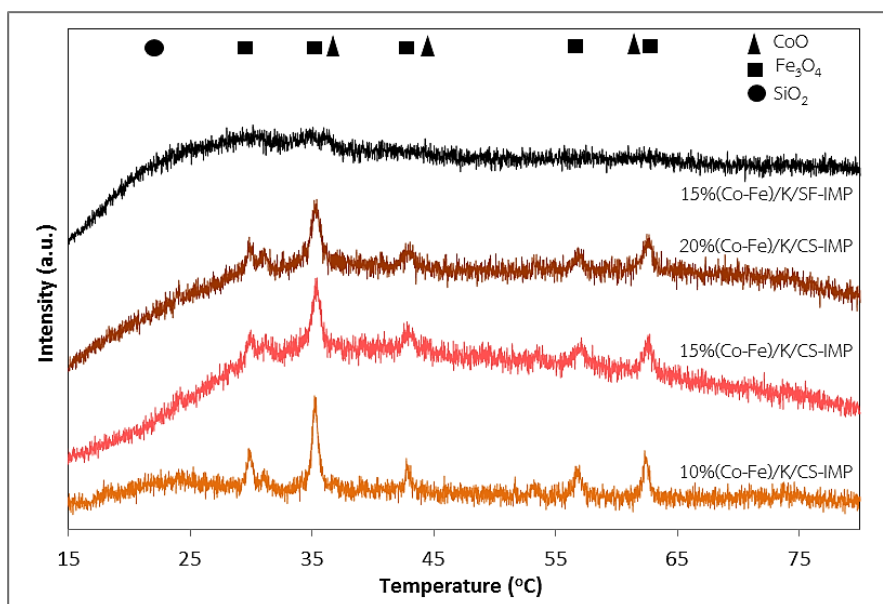
จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption) ในตารางที่ 4.4 พบว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP มีค่าใกล้เคียงกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP พื้นที่ผิวที่มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 44.83 เมตร²/กรัม

ตารางที่ 4. 4 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (เมตร ² / กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (เซนติเมตร ³ / กรัม)	เส้นผ่าน ศูนย์กลางรูพรุน (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาค โคบอลต์ (นาโนเมตร)
10%(Co-Fe)/K/CS-IMP	12.24	0.00	13.46	16.14
15%(Co-Fe)/K/CS-IMP	44.83	0.00	10.02	14.14
20%(Co-Fe)/K/CS-IMP	26.42	0.00	12.34	12.55
15%(Co-Fe)/K/SF-IMP	22.49	0.00	30.35	12.07

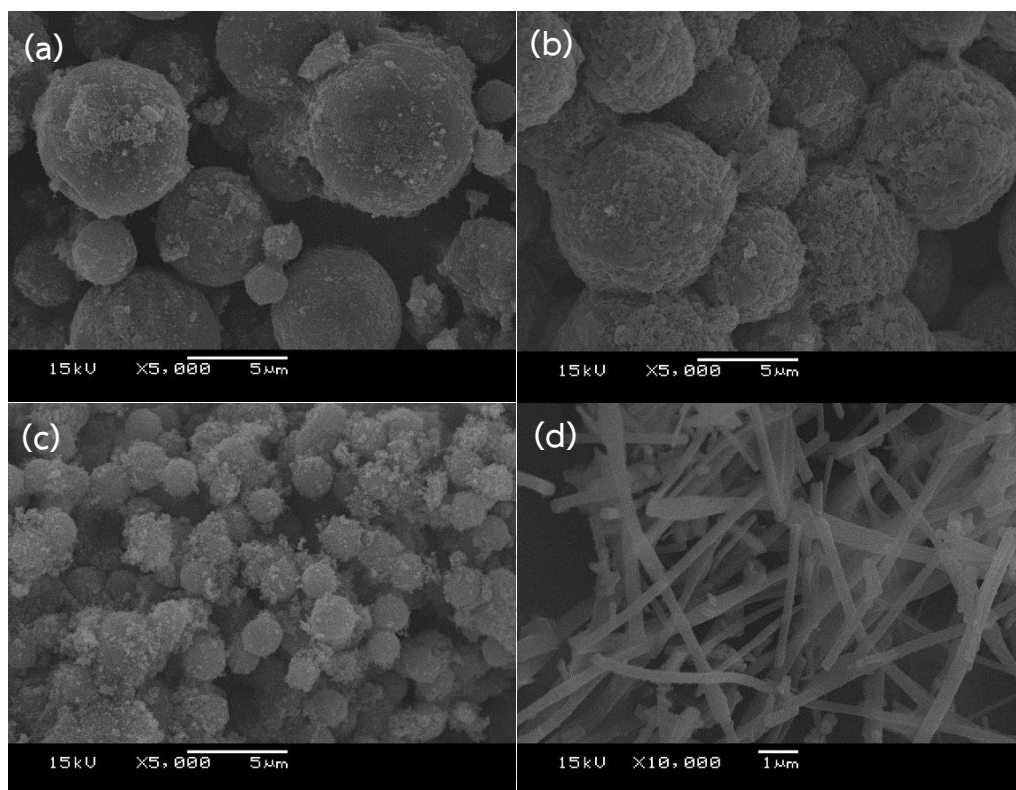
*ขนาดอนุภาคของโคบอลต์คำนวณได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงรูปแบบพีคของเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ในรูปที่ 4.19 พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) ที่ 2θ เท่ากับ 36.4° , 42.3° และ 61.6° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกเหล็ก(II, III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) ที่ 2θ เท่ากับ 30.2° , 35.6° , 43.2° , 53.6° , 57.3° และ 62.7° ซึ่งพบพีคของผลึกโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์ดังกล่าว ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP พบเพียงพีคที่ 2θ เท่ากับ 21.3° ซึ่งเป็นพีคของซิลิกาออกไซด์อสัณฐาน (Amorphous SiO_2) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ไม่พบหรืออาจมีผลึกโคบอลต์ออกไซด์และผลึกเหล็กออกไซด์ในปริมาณน้อยอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าไม่พบพีคของโคบอลต์(II, III) ออกไซด์ (Co_3O_4) และเหล็ก(III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) ในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม เมื่อเกิดการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบนพื้นผิวของคาร์บอนทรงกลม ทำให้เกิดการรีดักชันอัตโนมัติขณะเผาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.1.1



รูปที่ 4. 19 รูปแบบของเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.25 ± 2.38 , 6.85 ± 1.32 , 1.90 ± 0.22 และ 0.27 ± 0.06 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีลักษณะที่เป็นทรงกลม และตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP มีลักษณะที่เป็นเส้นใย และจะเห็นได้ว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP มีโลหะเกาะอยู่บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาในปริมาณที่น้อย สอดคล้องกับผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ไม่พบพีคของโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP



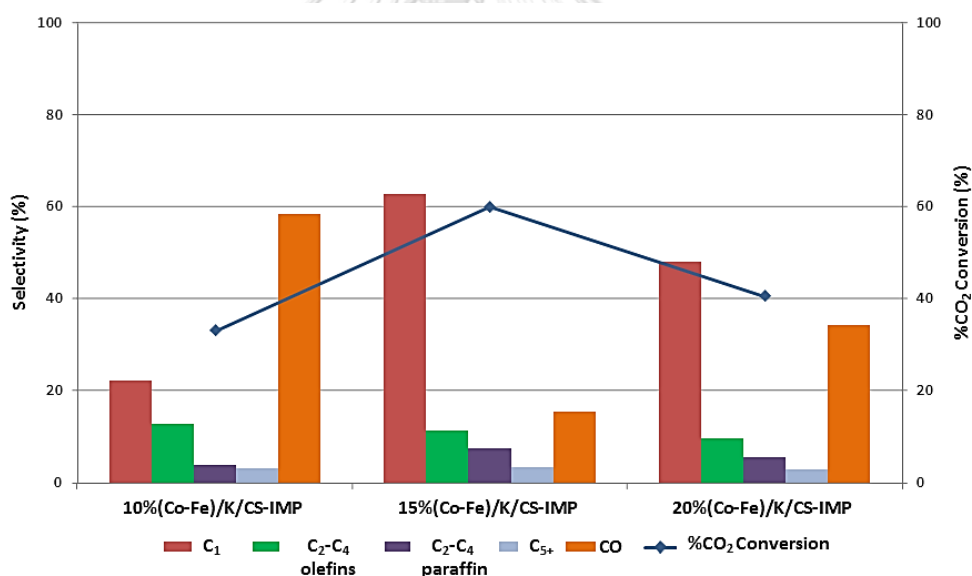
รูปที่ 4. 20 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, (b) 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP, (c) 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ (d) 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ตามลำดับ

4.4.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

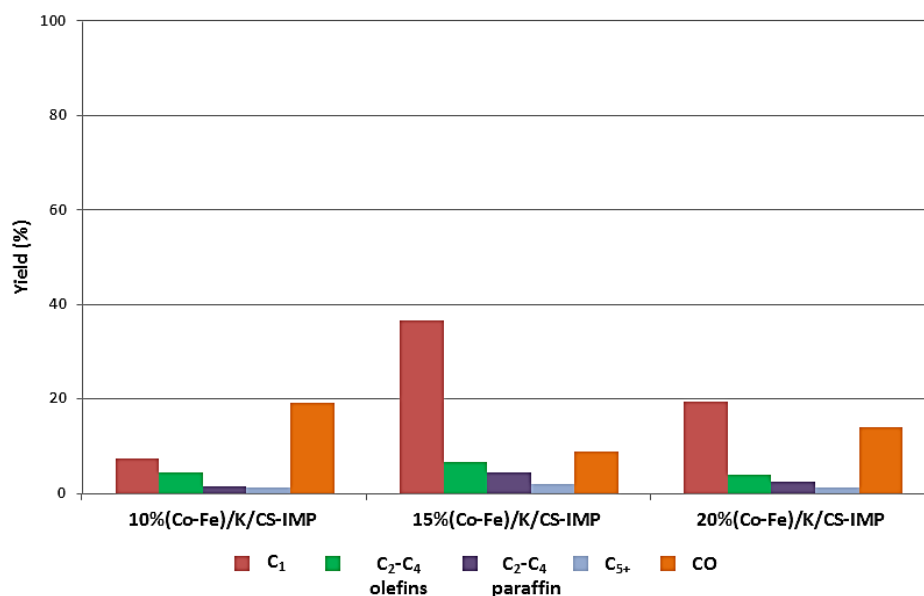
4.4.2.1 ผลของร้อยละของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (%Metal loading)

จากการศึกษาผลของร้อยละของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนร้อยละของโคบอลต์และเหล็ก เท่ากับ 10, 15 และ 20 ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่สูงที่สุด เท่ากับ ร้อยละ 59.98 และ 6.50 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำที่สุด เท่ากับ 15.39 และ 8.79 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการ

เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจาก การเพิ่มปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาค่อยๆเกิดการเกาะกลุ่มกัน (Agglomeration) [34] ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวที่ไม่ดีของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เห็นได้จากผลของการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาค่อยๆเกิดการรวมกลุ่มกัน ตั้งแต่การเพิ่มปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 10, 15 และ 20 และตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดี และการเพิ่มเพิ่มปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าร้อยละ 15 ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำลง



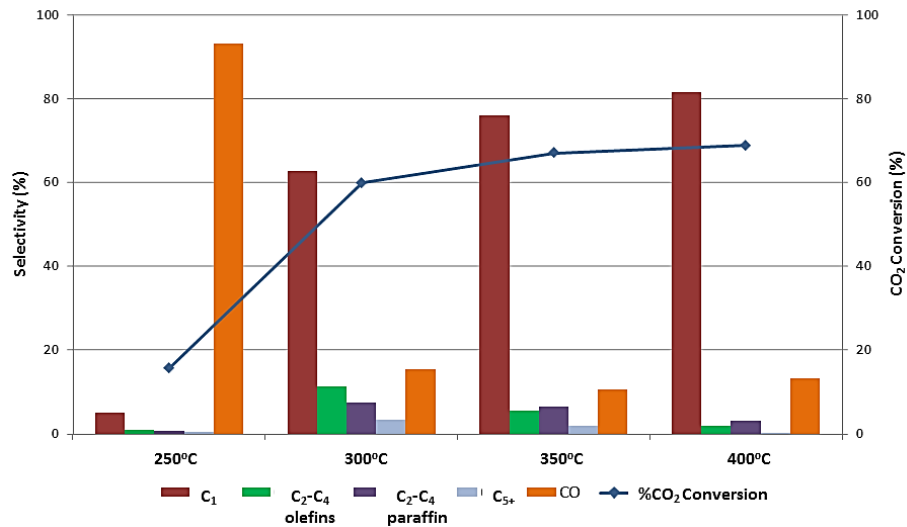
รูปที่ 4. 21 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) * ชั่วโมง/โมล



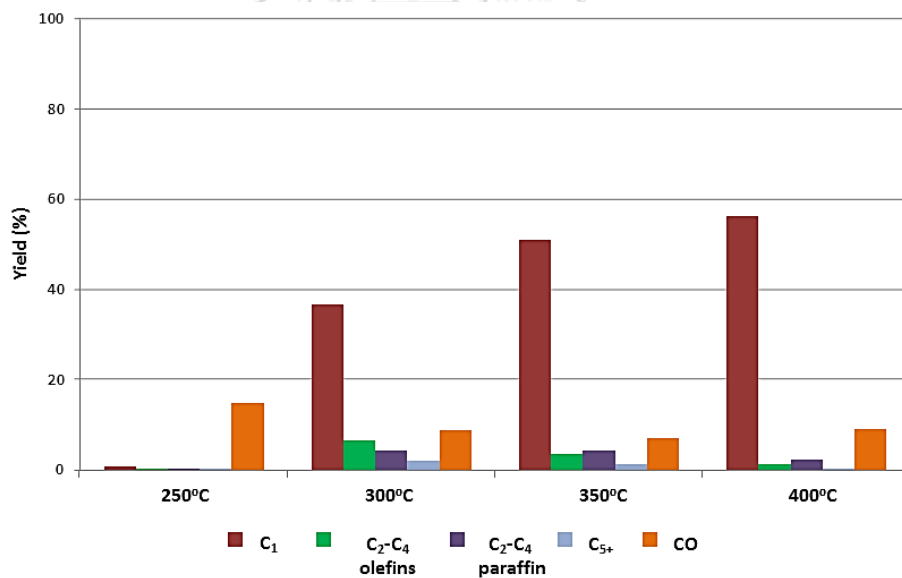
รูปที่ 4. 22 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP, 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 20%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสถานะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล

4.4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Temperature)

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่สูงที่สุดเท่ากับ ร้อยละ 11.17 และ 6.50 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP เนื่องจากที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส จะเกิดผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่สูง [42] และจะเกิดสารไฮโดรคาร์บอนโซลันที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น



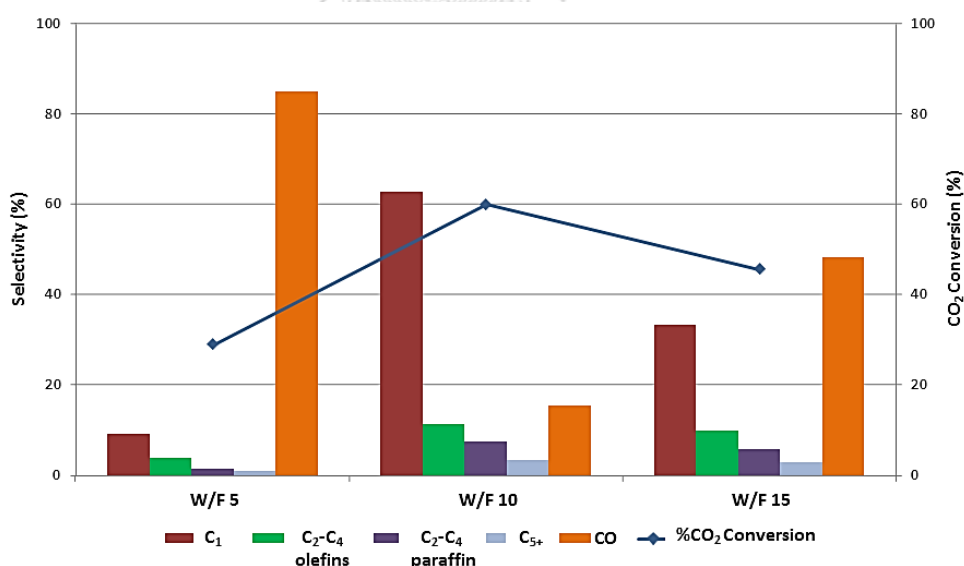
รูปที่ 4. 23 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล



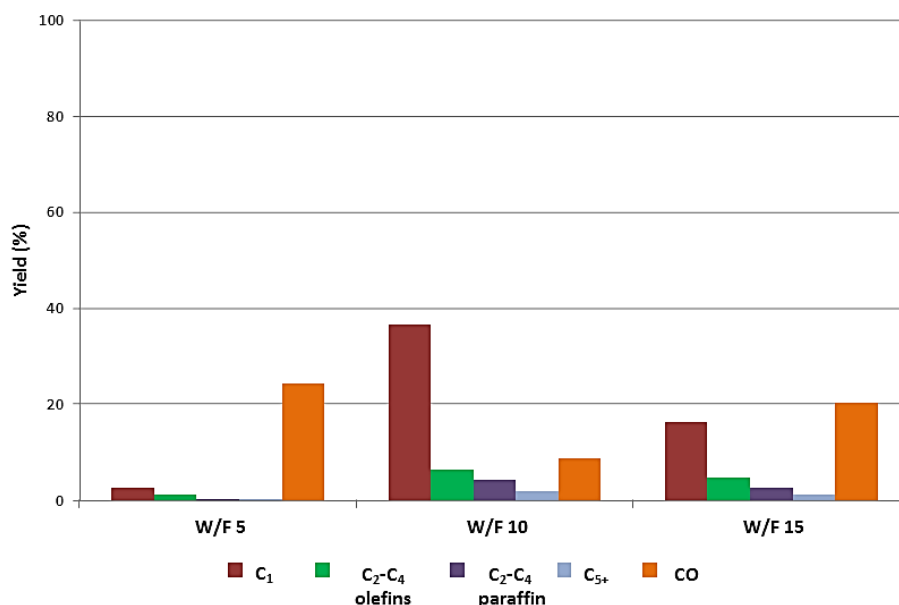
รูปที่ 4. 24 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล

4.4.2.3 ผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F)

จากการศึกษาผลของค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เท่ากับ 5, 10 และ 15 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) * ชั่วโมง/โมล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในการทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส พบว่า ในการทำปฏิกิริยาที่ W/F เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) * ชั่วโมง/โมล ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงที่สุด เท่ากับ ร้อยละ 59.98 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ เท่ากับ ร้อยละ 11.17 และ 6.50 ตามลำดับ และนอกจากนี้ยังให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำที่สุด เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาต้องให้อัตราการไหลของสารป้อนที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดระยะเวลาที่เหมาะสมที่ทำให้สารตั้งต้นสัมผัสและทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา หากมีอัตราการไหลของสารป้อนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร็วเกินไป อาจทำให้สารตั้งต้นมีเวลาน้อยในการสัมผัสและทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่ดี ดังนั้น ค่า W/F เท่ากับ 10 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) * ชั่วโมง/โมล เป็นค่า W/F ที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4. 25 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 5, 10 และ 15 กรัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) * ชั่วโมง/โมล

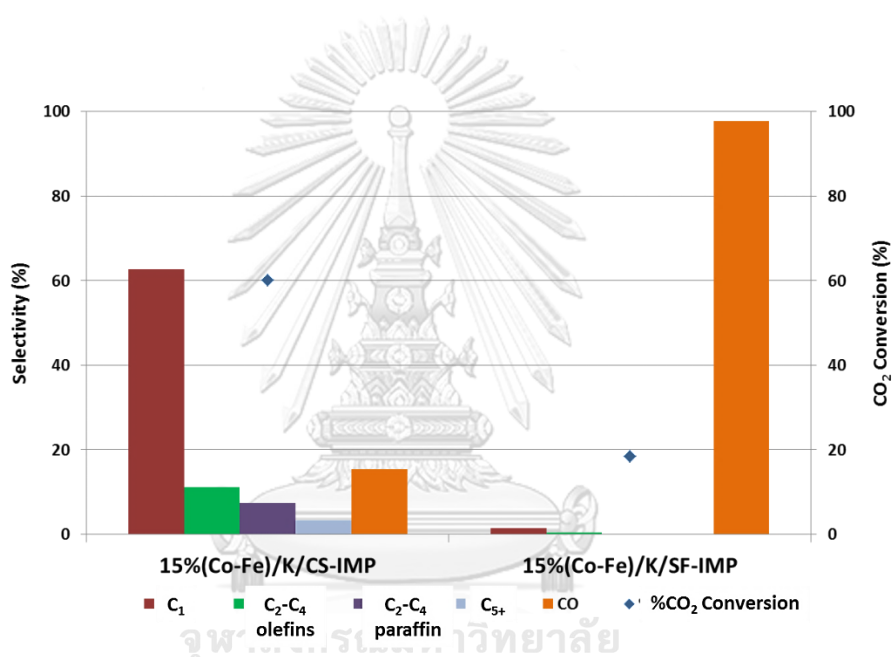


รูปที่ 4. 26 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในสถานะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 5, 10 และ 15 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล

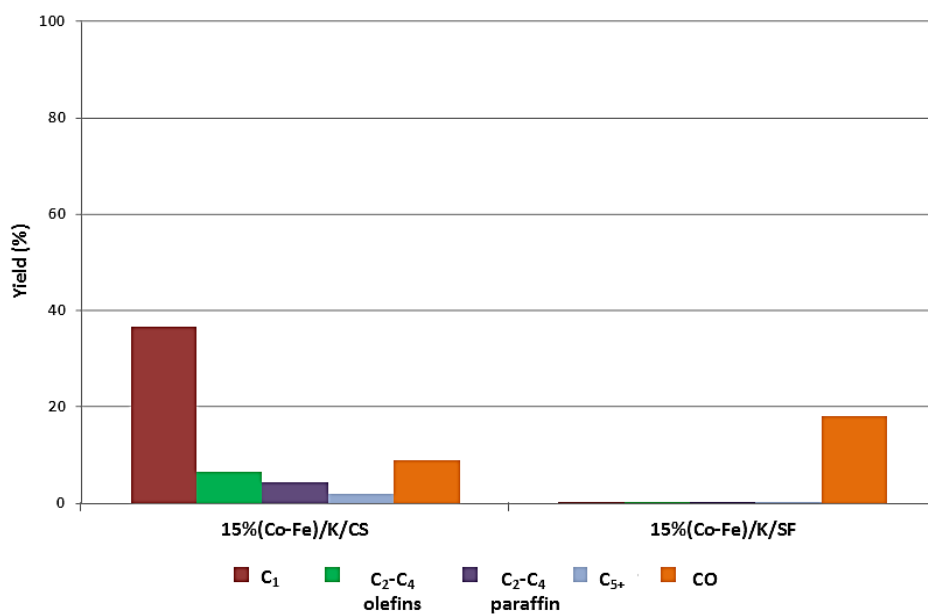
4.4.2.4 ผลของตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา (Supports)

จากการศึกษาผลของตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา คือ คาร์บอนทางกลมและเส้นใยซิลิกา ซึ่งตัวรองรับทั้งสองเป็นตัวรองรับที่มีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุน ในตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)•ชั่วโมง/โมล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่มีตัวรองรับเป็นคาร์บอนทางกลม ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์, ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP นอกจากนี้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำกว่า เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP มีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP เห็นได้จากการใช้ปริมาณไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ที่ต่ำกว่า จากผลของการวิเคราะห์อุณหภูมิของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hydrogen-Temperature programmed reduction (H₂-TPR) และจากผลของ

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ไม่พบพีคของโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ซึ่งเห็นได้จากผลของการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบโลหะที่เกาะอยู่บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาในปริมาณที่น้อย ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP เนื่องจาก ไม่มีบริเวณกระตุ้นของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีกว่าเส้นใยซิลิกา



รูปที่ 4. 27 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล



รูปที่ 4. 28 กราฟและแผนภูมิแท่งแสดงค่าร้อยละผลผลิต (%Yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP และ 15%(Co-Fe)/K/SF-IMP ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ความดัน 25 บาร์ และ W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันได้สำเร็จ และนำมาใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยศึกษาถึงผลของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา, วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา, ร้อยละของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา, ค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) และตัวรองรับ โดยสามารถสรุปผลการทดลองได้เป็น 4 ส่วน ดังนี้

5.1.1 การศึกษาผลของตัวรองรับและค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio; W/F) ที่ต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาผลของตัวรองรับและค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อนต่อประสิทธิภาพในปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ คือ 10%Co/CS-IMP, 10%Co/SiO₂-IMP และ 10%Co/SF-IMP ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 360 องศาเซลเซียส และความดัน 25 บาร์ พบว่าตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากตัวรองรับมีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุนและสามารถเกิดการรีดักชันอัตโนมัติ แต่ยังไม่ให้ผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่ต้องการ และผลการทดลองในสภาวะที่ค่า W/F เท่ากับ 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีที่สุด เนื่องจากสารป้อนได้มีระยะเวลาในการสัมผัสและทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (Monometallic catalyst), ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ (Bimetallic catalyst) ที่มีตัวส่งเสริม (Promoter)

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ระหว่าง 10%Co/CS-IMP และ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีตัวส่งเสริมโพแทสเซียม คือ 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ที่ต้องการ เนื่องจาก โพแทสเซียมช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กเกิดเหล็กคาร์ไบด์ ซึ่งเป็นบริเวณกระตุ้นที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ ประกอบกับโคบอลต์ทำให้คาร์บอนเกิดการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP มีความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CS-IMP จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP เกิดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า

5.1.3 การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีเคลือบผง และ 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า เนื่องจาก การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันไม่พบโลหะเหล็กและโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-HC ทำให้ไม่มีบริเวณกระตุ้นในการเร่งปฏิกิริยา เป็นผลมาจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน โดยการเติมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปพร้อมกับการเตรียมตัวรองรับ อาจทำให้โลหะไม่อยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ ดังนั้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบผงจึงเป็นวิธีที่ดีกว่า

5.1.4 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของโลหะโคบอลต์และเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 15 และมีตัวรองรับเป็นคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมโดยใช้วิธีเคลือบฝังของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะความดันที่ 25 บาร์, อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส, ค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม_(ตัวเร่งปฏิกิริยา)·ชั่วโมง/โมล ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงที่สุด เท่ากับ ร้อยละ 59.98 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ เท่ากับ ร้อยละ 11.17 และ 6.50 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาผลของความดันที่ใช้ในปฏิกิริยาและค่าอัตราส่วนอะตอมระหว่างเหล็กและโพแทสเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

รายการอ้างอิง

- [1] Centi, G. and Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. Catalysis Today 148 (2009): 191-205.
- [2] Song, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. Catalysis Today 115 (2006): 2-32.
- [3] Wang, J., You, Z., Zhang, Q., Deng, W., and Y., W. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts. Catalysis Today 215 (2013): 186-193.
- [4] Nam, S.S., Kim, H., Kishan, G., Choi, M.J., and Lee, K.W. Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts Applied Catalysis A: General 179 (1999): 155-163.
- [5] Saeidi, S., Amin, N.A.S., and Rahimpour, M.R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products-A review and potential future developments. Journal of CO₂ Utilization 5 (2014): 66-81.
- [6] Dry, M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catalysis Today 71 (2002): 227-241.
- [7] Satthawong, R., Koizumi, N., Song, C., and Prasassarakich, P. Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe-Co bimetallic catalysts. Catalysis Today 251 (2015): 34-40.
- [8] Zhao, G., Zhang, C., Qin, S., Xiang, H., and Li, Y. Effect of interaction between potassium and structural promoters on Fischer-Tropsch performance in iron-based catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 286 (2008): 137-142.
- [9] Inada, M., Enomoto, N., Hojo, J., and Hayashi, K. Structural analysis and capacitive properties of carbo spheres prepared by hydrothermal carbonization. Advanced Power Technology 28 (2017): 884-889.

- [10] Deshmukh, A.A., Mhlanga, S.D., and Coville, N.J. Carbon spheres. Materials Science and Engineering R 70 (2010): 1-28.
- [11] Qiao, W.M., et al. Carbon nanospheres produced in an arc-discharge process Carbon 44 (2006): 158-193.
- [12] Qian, H.S., Han, F.M., Zhang, B., Guo, Y.C., Yue, J., and Peng, B.X. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size Carbon 42 (2004): 761-766.
- [13] Miao, J.Y., Hwang, D.W., Chang, C.C., Lin, S.H., Narasimhulu, K.V., and Hwang, L.P. Uniform carbon spheres of high purity prepared on kaolin by CCVD. Diamond and Related Material 12 (2003): 1368-1372.
- [14] Miao, J.Y., et al. Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts. Carbon 42 (2004): 813-822.
- [15] Hoekstra, J., Beale, A.M., Soulamani, F., Versluijs-Helder, M., Geus, J.W., and Jenneskens, L.W. Shell decoration of hydrothermally obtained colloidal carbon spheres with base metal nanoparticles. New Journal of Chemistry 39 (2015): 6593-6601.
- [16] Jihye, R., Young, W.S., Dong, J.S., and Dong, J.A. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. Carbon 48 (2010): 1990-1998.
- [17] Liu, Y.C., Qiu, X.P., Huang, Y.Q., and Zhu, W.T. Mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalysts for electrochemical oxidation of methanol. Journal of Power Sources 111 (2002): 160-164.
- [18] Liu, Y.C., Qiu, X.P., Huang, Y.Q., and Zhu, W.T. Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. Carbon 40 (2002): 2375-2380.
- [19] Mondal, K.C., Cele, L.M., Witcomb, M.J., and Coville, N.J. Carbon microsphere supported Pd catalysts for the hydrogenation of ethylene. Catalysis Communications 9 (2008): 494-498.
- [20] Jung, K.T., Chu, Y.H., Haam, S., and Shul, Y.G. Synthesis of mesoporous silica fiber using spinning method. Journal of Non-Crystalline Solids 298 (2002): 193-201.

- [21] Krissanasaeranee, M., Vongsetskul, T., Rangkupan, R., Supaphol, P., and Wongkasemjit, S. Preparation of ultra-fine silica fibers using electrospun poly(vinyl alcohol)/silatrane composite fibers as precursor. Journal of the American Ceramic Society 91 (2008): 2830–2835.
- [22] Attia, S.M., Wang, J., Wu, G., Shen, J., and Ma, J. Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. Journal of Materials Science and Technology 18 (2002): 211-218.
- [23] Wen, S., Liang, M., Zou, R., Wang, Z., Yue, D., and Liu, L. Electrospinning of palladium/silica nanofibers for catalyst applications. RSC Advances 5 (2015): 41513=41519.
- [24] Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., and Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Composites Science and Technology 63 (2003): 2223-2253.
- [25] Frenot, A. and Chronakis, I.S. Polymer nanofibers assemblies by electrospinning. Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003): 64-75.
- [26] Pham, Q.P., Sharma, U., and Mikos, A.G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. Tissue Engineering 12 (2006): 1197-1211.
- [27] Owen, R.E., Plucinski, P., Mattia, D., Murciano, L.T., Ting, V.P., and Jones, M.D. Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons. Journal of CO₂ Utilization 16 (2016): 97-103.
- [28] Budzianowski, W.M. Value-added carbon management technologies for low CO₂ intensive carbon-based energy vectors. Energy 41 (2012): 280-297.
- [29] Budzianowski, W.M. Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012): 342-349.
- [30] Kangvansura, P., et al. Product distribution of CO₂ hydrogenation by K- and Mn-promoted Fe catalysts supported on N-functionalized carbon nanotubes. Catalysis Today 275 (2016): 59-65.

- [31] Saeidi, S., et al. Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends Renewable and Sustainable Energy Reviews 80 (2017): 1292-1311.
- [32] Satthawong, R., Koizumi, N., Song, C., and Prasassarakich, P. Comparative Study on CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons over Fe-Based Bimetallic Catalysts Topics in Catalysis 57 (2014): 588-594.
- [33] Satthawong, R., Koizumi, N., Song, C., and Prasassarakich, P. Bimetallic Fe-Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons. Journal of CO₂ Utilization 3-4 (2013): 102-106.
- [34] Deerattrakul, V., Dittanet, P., Sawangphruk, M., and Kongkachuichay, P. CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets. Journal of CO₂ Utilization 16 (2016): 104-113.
- [35] Zhang, J., Lu, S., Su, X., Fan, S., Ma, Q., and Zhao, T. Selective formation of light olefins from CO₂ hydrogenation over Fe-Zn-K catalysts. Journal of CO₂ Utilization 12 (2015): 95-100.
- [36] Liu, R., Tian, H., Yang, A., Zha, F., Ding, J., and Chang, Y. Preparation of HZSM-5 membrane packed CuO-ZnO-Al₂O₃ nanoparticles for catalysing carbon dioxide hydrogenation to dimethyl ether. Applied Surface Science 345 (2015): 1-9.
- [37] Liu, C., et al. Synthesis of Y-Al₂O₃ nanofibers stabilized Co₃O₄ nanoparticles as highly active and stable Fischer-Tropsch synthesis catalysts. Fuel 180 (2016): 777-784.
- [38] Lim, J., Park, H.G., Kim, T.W., Kim, D., and Ha, K.S. Promoted Rh nanocrystal-incorporated carbon sphere catalysts for higher alcohol synthesis. Fuel 169 (2016): 25-32.
- [39] Xiong, H., Motchelaho, M.A.M., Moyo, M., Jewell, L.L., and Coville, N.J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Catalysis 278 (2011): 26-40.
- [40] Liu, J., Zhang, A., Liu, M., Hu, S., Ding, F., and Song, C. Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons. Journal of CO₂ Utilization 21 (2017): 100-107.

- [41] Yang, Y., Xiang, H.W., Xu, Y.Y., Bai, L., and Li, Y.W. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General 266 (2004): 181-194.
- [42] Visconti, C.G., et al. CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 200 (2017): 530-542.





ภาคผนวก ก
การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณสำหรับการเตรียมเส้นใยซิลิกา

คุณสมบัติของสารเคมี

สารเคมี	มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
เอทานอล (EtOH, C ₂ H ₅ OH)	46.07	0.789
น้ำกลั่น (DI water, H ₂ O)	18.00	1.00
กรดไฮโดรคลอริก ร้อยละ 37.0 (HCl)	36.46	1.18
เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ร้อยละ 98 (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si, TEOS)	208.33	0.933

ใช้ ซิลิกา (SiO₂) 4.73 กรัม, มวลโมเลกุล 60.09 (กรัม/โมล)

ซิลิกา 1 โมล เท่ากับ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 1 โมล

$$\text{ดังนั้น น้ำหนักของ TEOS} = \frac{4.73 \text{ กรัม} \times 208.33 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{60.09 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}} = 16.40 \text{ กรัม}$$

$$= \frac{16.40 \text{ กรัม}}{208.33 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}} = 0.0788 \text{ โมล}$$

สำหรับสารละลายที่ใช้เตรียมเส้นใยซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ

เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต:เอทานอล:น้ำกลั่น:กรดไฮโดรคลอริก เท่ากับ 1:2:2:0.01

TEOS 0.0788 โมล

ดังนั้น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต:เอทานอล:น้ำกลั่น:กรดไฮโดรคลอริก เท่ากับ 0.0788:0.1576:
0.1576:0.0008

$$\text{เอทานอล } 0.1576 \text{ โมล} = \frac{0.1576 \text{ โมล} \times 46.07 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{0.789 \frac{\text{กรัม}}{\text{ลบ.ซ.}}} = 9.33 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\text{น้ำ } 0.1576 \text{ โมล} = \frac{0.1576 \text{ โมล} \times 18 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{1 \frac{\text{กรัม}}{\text{ลบ.ซ.}}} = 2.84 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\text{กรดไฮโดรคลอริก } 0.0008 \text{ โมล} = \frac{0.0008 \text{ โมล} \times 36.46 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{1.18 \frac{\text{กรัม}}{\text{ลบ.ซ.}}} = 0.0247 \text{ มิลลิลิตร}$$

จาก โมล = (10 × ความหนาแน่น × ความบริสุทธิ์ × ปริมาตร)/(1000 × มวลโมเลกุล)

ดังนั้น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 0.0788 โมล = (10 × 0.933 × 98 × ปริมาตร)/(1000 × 208.33)

ปริมาตรเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต = 18.01 มิลลิลิตร

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้

อัตราส่วนโดยอะตอมของ K/Fe เท่ากับ 1

อัตราส่วนโดยอะตอมของ Co/(Co+Fe) เท่ากับ 0.17

ร้อยละน้ำหนักของโลหะ (Co และ Fe) บนตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ ร้อยละ 10

โดย มวลโมเลกุลของ Co เท่ากับ 58.9332 กรัม/โมล, Fe เท่ากับ 55.845 กรัม/โมล, K เท่ากับ 39.0983 กรัม/โมล, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291.03 กรัม/โมล, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 403.999 กรัม/โมล, KNO_3 เท่ากับ 101.1032 กรัม/โมล และ 1 โมล เท่ากับ 6.02×10^{23} อะตอม

อัตราส่วนโดยอะตอมของ Co/(Co+Fe) = 0.17 เท่ากับ อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Co+Fe) = 0.17

จาก $\frac{\text{Co}}{\text{Co+Fe}} = \frac{0.17}{1}$ จะได้ Co = 0.17 โมล และ Fe = 1 - 0.17 = 0.83 โมล

Co = (0.17 โมล) x (58.9332 กรัม/โมล) = 10.02 กรัม

Fe = (0.83 โมล) x (55.845 กรัม/โมล) = 46.35 กรัม

น้ำหนักรวม Co + Fe = 56.37 กรัม

แปลงเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

Co : Fe

$$\frac{10.02}{56.37} : \frac{46.35}{56.37}$$

0.1777 : 0.8222 อัตราส่วนโดยน้ำหนัก

ใน 10% ของ Co-Fe มี Co = 10 x 0.1777 = 1.777%

ใน 10% ของ Co-Fe มี Fe = 10 x 0.8222 = 8.222%

ในตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม มีตัวรองรับ 90 กรัม และมีโลหะ Co-Fe 10 กรัม

คาร์บอนทรงกลม 90 กรัม มี Co 1.777 กรัม

คาร์บอนทรงกลม 1 กรัม มี Co = $(1.777 \times 1)/90 = 0.0197$ กรัม

คาร์บอนทรงกลม 90 กรัม มี Fe 8.222 กรัม

คาร์บอนทรงกลม 1 กรัม มี Fe = $(8.222 \times 1)/90 = 0.0913$ กรัม

Co 58.9332 กรัม ได้จาก $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291.03 กรัม

Co 0.0197 กรัม ได้จาก $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (0.0197 \times 291.03)/58.9332 = 0.0973$ กรัม

Fe 55.845 กรัม ได้จาก $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 403.999 กรัม

Fe 0.0913 กรัม ได้จาก $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = (0.0913 \times 403.999)/55.845 = 0.6605$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยอะตอมของ K/Fe เท่ากับ 1

Fe 0.0913 กรัม = $(0.0913 \text{ กรัม})/(55.845 \text{ กรัม/โมล}) = 0.0016$ โมล

$$= (0.0016 \text{ โมล}) \times (6.02 \times 10^{23} \text{ อะตอม/โมล})$$

$$= 9.842 \times 10^{20} \text{ อะตอม}$$

จะได้ว่า K 9.842×10^{20} อะตอม

$$= (9.842 \times 10^{20} \text{ อะตอม})/(6.02 \times 10^{23} \text{ อะตอม/โมล}) = 0.0016 \text{ โมล}$$

$$= (0.0016 \text{ โมล} \times 39.0983 \text{ กรัม/โมล})$$

$$= 0.0639 \text{ กรัม}$$

K 39.0983 กรัม ได้จาก KNO_3 101.1032 กรัม

K 0.0639 กรัม ได้จาก $\text{KNO}_3 = (0.0639 \times 101.1032)/39.0983 = 0.1652$ กรัม

ดังนั้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP เตรียมได้จากตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม 90 กรัม, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.6605 กรัม, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0973 กรัม และ KNO_3 0.1652 กรัม



ภาคผนวก ข

ข้อมูลสำหรับการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ข้อมูลสำหรับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในปฏิกิริยา
คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4044 กรัม

ความดัน 25 บาร์

อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

W/F 10 กรัม(ตัวเร่งปฏิกิริยา) ชั่วโมง/โมล

ข้อมูลสแตนดาร์ดแก๊ส (STD) จากแก๊สโครมาโทกราฟี

STD (TCD)	1	2	3	4	ค่าเฉลี่ย
1%N ₂	159025.2	162712.6	132721.4	131326.4	146446.4
1%CO	171.2	149.4	134.5	274.0	182.3
1%CH ₄	544.9	563.5	408.2	721.0	559.4
1%CO ₂	1097.3	1105.8	831.2	924.7	989.8
STD (FID)	1	2	3	4	ค่าเฉลี่ย
1%CH ₄	15316980	15142184	15153487	20466983	16519909

ข้อมูลสารตั้งต้นแก๊สผสม (Mixed gas, 72%CO₂-24%H₂-4%Ar) จากแก๊สโครมาโทกราฟี

TCD	1	2	3	ค่าเฉลี่ย
Ar	7291.1	7224.4	7154.1	7223.2
CO ₂	46808.9	47980.4	47759.9	47516.4

ข้อมูลผลิตภัณฑ์จาก TCD และ FID จากแก๊สโครมาโทกราฟี

TCD	1	2	3	4	5	6	7	8
Ar	8280.5	9135	9927.6	9869.6	9236.7	9708.9	9731.2	8682.9
CO	3957.4	2843.1	1638	1938.1	575.3	2073.8	2259.9	915.3
CH ₄	1267.4	1982.5	2774.5	2916	2677.2	2652.7	2536.4	2487.4
CO ₂	40823	40434.8	40367.5	40324.6	41228.6	40840.1	41786.3	41283.4
FID	1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₄	25733332	51900599	68116378	71409613	67990691	65064581	63251186	60811649
C ₂ H ₆	4526391	9202956	13386400	13501117	12357334	11431539	11509068	10478379
C ₂ H ₄	8386850	17573623	30070117	34322621	34596062	33933594	34637594	32317652
C ₃ H ₈	3580534	6130324	9880082	10388779	10065229	9629807	11005138	8933273
C ₃ H ₆	10534655	21693604	41393872	47245452	47329846	45974551	44448841	42689465
i-C ₄ H ₁₀	202488.5	403346.6	786754	790142.8	742467.7	728278	756183.6	644769.4
n-C ₄ H ₁₀	3157270	5073539	7938507	8725914	8577591	8365284	8203347	7937547
t-C ₄ H ₈	7541778	14931515	29777610	34710977	35341679	34524768	33089162	32164667
c-C ₄ H ₈	125053.1	175394	272918.8	346691.6	350928.7	346078.1	348723.7	330402.3
i-C ₅ H ₁₂	314907.5	572832.2	1126557	1227660	1329089	1296224	1231012	1026014
n-C ₅ H ₁₂	2513755	3591373	5991028	6804225	6944314	6847794	6905689	7137367
C ₅ H ₁₀	5736324	12116657	26471925	32354960	33690178	32923106	34499706	33832982
i-C ₆ H ₁₄	788701.5	1235761	4034809	3141704	3962821	3592615	2843594	1691832
i-C ₆ H ₁₄	1926303	3826271	7216477	6646850	6364203	5765452	6297998	6550439

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของสารไฮโดรคาร์บอน (%Selectivity) ปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยาจากการทดสอบตัวเร่งปฏิริยา 10%(Co-Fe)/K/CS-IMP ในปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน สามารถหาได้โดยการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion), ร้อยละการเลือกเกิดของสารไฮโดรคาร์บอน (% Selectivity) และร้อยละผลผลิตของไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิด (%Yield)

จาก ค่าสแตนด์ดาร์ดแก๊ส (STD) ของ CH₄ (C₁) = 16519909

ดังนั้น จะได้ว่า ค่าสแตนด์ดาร์ดแก๊ส (STD) ของ C₂ = 16519909 × 2 = 33039818

ค่าสแตนด์ดาร์ดแก๊ส (STD) ของ C₃ = 16519909 × 3 = 49559727

ค่าสแตนด์ดาร์ดแก๊ส (STD) ของ C₄ = 16519909 × 4 = 66079636

ค่าสแตนด์ดาร์ดแก๊ส (STD) ของ C₅ = 16519909 × 5 = 82599545

ค่าสแตนด์ดาร์ดแก๊ส (STD) ของ C₆ = 16519909 × 6 = 99119454

การคำนวณ %CO₂ conversion ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)

จากสูตร
$$\%CO_2 \text{ Conversion} = \frac{\frac{\text{Area CO}_2 \text{ input} - \text{Area CO}_2 \text{ output}}{\text{Area Ar input}}}{\frac{\text{Area CO}_2 \text{ input}}{\text{Area Ar input}}} \times 100$$

จะได้
$$\%CO_2 \text{ Conversion} = \frac{\frac{47516.4 - 40823.0}{7223.2}}{\frac{8280.5}{47516.4}} \times 100 = 25.06$$

การคำนวณ %Selectivity ของ CH_4 ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)

อัตราการไหลของแก๊ส ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1) เท่ากับ 9.33 มิลลิลิตร/นาที

คิตรี้อยละของผลิตภัณฑ์ CH_4 เทียบกับสแตนดาร์ดแก๊ส (STD) ของ CH_4

$$\%C_1 = \frac{\text{Area C1 FID}}{\text{Area C1 STD}} \times \%C_1 \text{ STD} = \frac{25733331.5}{16519909} \times 1 = 1.56\%$$

$$\%CO = \frac{\text{Area CO TCD}}{\text{Area CO STD}} \times \%CO \text{ STD} = \frac{3957.4}{182.275} \times 1 = 21.71\%$$

$$\begin{aligned} \text{โมลแก๊สขาออก} &= \frac{\text{อัตราการไหลของแก๊สขาออก (มิลลิลิตร/นาที)}}{22400 \text{ (มิลลิลิตร/นาที)}} \\ &= \frac{9.33 \text{ (มิลลิลิตร/นาที)}}{22400 \text{ (มิลลิลิตร/นาที)}} = 0.0004 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ } C_1 \text{ ขาออก} &= \text{โมลแก๊สขาออก} \times \%C_1 = 0.0004 \times 1.56 \\ &= 0.0006 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ CO ขาออก} &= \text{โมลแก๊สขาออก} \times \%CO = 0.0004 \times 21.71 \\ &= 0.0090 \text{ โมล} \end{aligned}$$

โมลของผลิตภัณฑ์สารที่มีอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นทั้งหมด

$$= \text{โมลของสารไฮโดรคาร์บอน} + \text{โมลของ CO} = 0.0010 + 0.0090 = 0.0100 \text{ โมล}$$

$$\begin{aligned} \%Selectivity \text{ ของ } C_1 &= \frac{\text{โมลของ } C_1 \text{ ขาออก}}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์สารที่มีอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นทั้งหมด}} \times 100 \\ &= \frac{0.0006}{0.0100} \times 100 = 6.43\% \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น } \%Selectivity \text{ ของ } C_1 \text{ ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)} = 6.43\%$$

การคำนวณ %Yield ของ CH₄ ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)

$$\begin{aligned}\%Yield \text{ ของ } CH_4 &= (\%CO_2 \text{ conversion} \times \%Selectivity)/100 \\ &= (25.06 \times 6.43)/100 = 1.61\%\end{aligned}$$

ดังนั้น %Yield ของ C₁ ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1) = 1.61%



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวเจนจิรา รัตติวัลย์ เกิดเมื่อวันที่ 26 กันยายน พ.ศ. 2535 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปีการศึกษา 2557 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2558 และสำเร็จการศึกษาในภาคต้น ปีการศึกษา 2560

การเสนอผลงานวิจัย มีดังนี้

Ratthiwal, J. and Reubroycharoen, P. 'Carbon Dioxide Hydrogenation to Hydrocarbons over Cobalt on Carbon Catalysts', in Proceeding of the 6th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2017), October 12-14, 2017 Bangkok, Thailand.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY