ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์เบาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเส้นใย Co-Fe/CNT-SiO_2

น.ส.กนกกร พงษ์ภมร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO LIGHT OLEFINS OVER Co-Fe/CNT-SiO_2 FIBER CATALYST

Miss Kanokkorn Pongpamorn

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2018
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์เบาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเส้นใย Co-Fe/CNT-SiO_2
โดย	น.ส.กนกกร พงษ์ภมร
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์)

.... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

กนกกร พงษ์ภมร : ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโอเลฟินส์เบาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเส้นใย Co-Fe/CNT-SiO_2. (CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO LIGHT OLEFINS OVER Co-Fe/CNT-SiO_2 FIBER CATALYST) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงทำให้เกิดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นสาเหตุหลักของการเกิดปรากฎการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) และส่งผลกระทบมากมายต่อโลกงานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์ในการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic Co-Fe) โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) เป็นตัวรองรับในการทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (H_2) ของคาร์บอนไดออกไซด์แทนการใช้คาร์บอนมอนอกไซด์ (10CoFe/CNT-SiO_2 fiber) โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของตัวรองรับจะให้ประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ที่มีการเติมตัวสนับสนุนโพแทสเซียม (10CoFe-K/CNT-SiO_2 fiber) จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวซึ่งคือการสร้างพันธะของคาร์บอนนั่นเอง และจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์คือ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา})}$• ชั่วโมง/โมล โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้สูงสุดและยังช่วยยับยั้งในการเกิดมีเทน ซึ่งจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 40.90 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์เท่ากับ 8.79 และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนเท่ากับ 58.96 และทำการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต ....
ปีการศึกษา	2561	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ....

5971903623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORD: CO2 hydrogenation, CNT-SF, Bimetallic CoFe catalyst

Kanokkorn Pongpamorn : CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO LIGHT OLEFINS OVER Co-Fe/CNT-SiO_2 FIBER CATALYST. Advisor: Assoc. Prof. Prasert Reubroycharoen, Ph.D.

Dealing with carbon dioxide waste is an on-going societal and technological challenge. One attractive proposition is to chemically convert waste carbon dioxide into useful chemical products. One possible route is to combine two well-known chemical processes, reverse water gas shift and Fischer-Tropsch synthesis, to make a catalyst capable of converting carbon dioxide directly into hydrocarbons. Catalytic hydrogenation of CO_2 to hydrocarbons is a modification of Fischer-Tropsch synthesis (FTS), where CO_2 is used as reactant instead of CO. My research deals with the development of active, selective and stable catalysts based on cobalt-iron with carbon nanotube-silica fiber (CNT-SiO_2 fiber) as support (10CoFe/CNT-SiO_2 fiber). One of the major focuses is the surface modification of CNTs to the catalytic performance of cobalt-iron catalysts in CO_2 hydrogenation. And to promote with potassium ion exhibited the higher olefins product (10CoFe-K/CNT-SiO_2 fiber). The modification by potassium metal ion can decrease the hydrogenation ability (suppress methane product) and increase the chain-growth probability. So that, the best condition of CO_2 hydrogenation to produce olefins of reaction were 350°C, 25 bar, W/F 10 $g_{(cat)}$•h/mol. Using 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber can produce highest olefins product and suppress the methane formation. With %CO_2 conversion = 40.90, %Selectivity of C_2-C_4 olefins = 8.79

Field of Study: Chemical Technology Student's Signature ....
Academic Year: 2018 Advisor's Signature ....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความร่วมมือจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆที่คอยให้คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือ ข้อชี้แนะ ให้ความรู้และข้อคิดเห็นต่างๆของงานวิจัยมาโดยตลอด ซึ่งเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำและคอยช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นตลอดจนการศึกษาวิจัย และช่วยตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ รวมถึงให้โอกาสในการทำงานวิจัยนี้ซึ่งทำให้งานวิจัยราบรื่นไปได้ดี

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์ ประธานสอบวิทยานิพนธ์ และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทั้งสองท่านคือ รองศาสตราจารย์ ดร. นพิดา หิญชีระนันทน์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ ที่ให้ความกรุณาและสละเวลาในการมาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือต่างๆ รวมถึงนักวิทยาศาสตร์ประจำห้องปฏิบัติการทุกท่านและพี่ๆเพื่อนๆในภาควิชาทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนการทำงานวิจัยรวมไปถึงค่าใช้จ่ายต่างๆจาก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษา

สุดท้ายนี้ของกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่คอยรับฟังให้กำลังใจ และให้คำปรึกษา ทั้งยังคอยสนับสนุนในการเรียนครั้งนี้ และอาจารย์ทุกๆท่านรวมถึงพี่ๆเพื่อนๆทุกคน ที่คอบให้คำแนะนำ คำปรึกษาและให้ความรู้จนสามารถทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบแด่บิดา มารดาและคณาจารย์ทุกท่าน ที่คอยอบรบสั่งสอนและให้คำแนะนำต่างๆ จนสำเร็จการศึกษาในครั้งนี้

กนกกร พงษ์ภมร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญ

หน้า

.... ค

บทคัดย่อภาษาไทย.. ค

.... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.. ง

กิตติกรรมประกาศ.. จ

สารบัญ.. ฉ

บทที่ 1 บทนำ 6

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา... 6

1.2 มูลเหตจูงใจ.. 8

1.3 วัตถุประสงค์ 8

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ... 8

บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.. 10

2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation) 10

2.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons).. 11

2.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์โอเลฟินส์ (Mechanism on Fischer-Tropsch synthesis for olefins product)... 12

2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆในปฏกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 13

2.2.1 อุณหภูมิ (Temperature) 13

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)... 14

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Cobalt-based catalyst).. 14

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Iron-based catalyst)... 15

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3 ตัวรองรับ (Support) 16

2.3.1 ตัวรองรับซิลิกา (SiO_2 porous) 16

2.3.2 เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SiO_2 fiber) 17

2.2.3.1 กระบวนการเตรียมเส้นใยซิลิกา 17

2.2.3.1.1 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel process) 17

2.2.3.1.2 เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) 19

2.2.3.2 หลักการของการเกิดเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ 20

2.2.3.3 ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ 20

2.2.3.4 ประโยชน์และการใช้งาน 21

2.3.3 ตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT) 22

2.3.3.1 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ 22

2.3.3.2 ทฤษฎีการเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์ 26

2.4 ตัวสนับสนุน 27

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 28

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย 31

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ 31

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 31

3.1.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 32

3.2 สารเคมี 32

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย 33

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับเส้นใยซิลิกา 33

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา 33

3.3.3 การเตรียมตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) 34

3.3.4 การล้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ 34

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CoFe/CNT-SiO_2 fiber catalyst) 34

3.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (CoFe/SiO_2 fiber catalyst) 35

3.3.7 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization) 35

3.3.8 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic performance) 36

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 39

4.1 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 39

4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) 39

4.1.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance) 45

4.1.2.1 ผลของตัวรองรับ 45

4.1.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Temperature) 47

4.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic CoFe based catalyst) ที่มีอัตราส่วนของโลหะที่แตกต่างกันโดยใช้ตัวรองรับที่แตกต่างกันสองชนิดคือ เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ 49

4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ CoFe(x)/SiO_2 fiber (Catalyst characterization) 49

4.2.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance) 52

4.2.3 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา bimetallic CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber (Catalyst characterization) 54

4.2.4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance) 56

4.2.5 เปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) 59

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.3 ศึกษาผลของการเติมโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์-เหล็ก (CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber catalyst) ที่มีการเติมตัวสนับสนุน (Promoter 61

4.3.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) 61

4.3.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance) 64

ผลของการเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์และเหล็กร้อยละโดยน้ำหนัก (%Metal loading)64

4.4 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.50 (10CoFe(0.50)-K(x)/CNT-SiO_2 fiber catalyst) ที่มีการเติมตัวสนับสนุน 67

4.4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) 67

4.4.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance) 70

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 73

5.1 สรุปผลการทดลอง 73

5.2 ข้อเสนอแนะ 75

บรรณานุกรม 76

ภาคผนวก 84

ภาคผนวก ก 85

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 85

การคำนวณสำหรับการเตรียมเส้นใยซิลิกา 85

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 86

ภาคผนวก ข 90

ข้อมูลสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 90

ภาคผนวก ค 92

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน (%Selectivity H/C) จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 Hydrogenation) 92

ประวัติผู้เขียน 94

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1. 1 ผลิตภัณฑ์รวมที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 7

รูปที่ 2. 1 ผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนได้ออกไซด์ 10

รูปที่ 2. 2 แสดงกลไลการเกิดโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ 13

รูปที่ 2. 3 กลไลการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-K/Al_2O_3 15

รูปที่ 2. 4 โครงสร้างซิลิกา (SiO_2) การไฮโดรไลซิสและควบแน่นของสารประกอบอัลคอกซีไซเลน... 19

รูปที่ 2. 5 แผนภาพของกระบวนการปั่นเส้นใยซิลิกาด้วยไฟฟ้าสถิตย์ 19

รูปที่ 2. 6 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีอาร์คดิสชาร์จ 23

รูปที่ 2. 7 การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ 23

รูปที่ 2. 8 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยกระบวนการตกสะสมไอเคมีด้วยความร้อน 24

รูปที่ 2. 9 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการเติบโตแบบแบ่งเฟส..................................... 25

รูปที่ 2. 10 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีซีวีดีแบบขดลวดความร้อน 25

รูปที่ 2. 11 การเติบโตของท่อคาร์บอนแบบ VLS mechanism 26

รูปที่ 2. 12 การเติบโตของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบ Tip growth และ แบบ Base growth........ 27

รูปที่ 3. 1 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์......................... 37

รูปที่ 4. 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของตัวรองรับ SiO_2-porous, SiO_2 fiber และ CNT-SiO_2 fiber 40

รูปที่ 4. 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 porous, 10Co/SiO_2 fiber และ 10Co/CNT-SiO2 fiber 41

รูปที่ 4. 3 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน คือ CNT-SiO_2 fiber, SiO_2 fiber, SiO_2 porous, 10Co/CNT-SiO_2 fiber, 10Co/SiO_2 fiber และ 10Co/SiO_2 porous 44

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4. 4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกันต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 46

รูปที่ 4. 5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 48

รูปที่ 4. 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)/SiO_2 fiber ที่กำลังขยาย 10,000เท่า, 25000เท่า, 50,000เท่า 50

รูปที่ 4. 7 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์คือ SiO_2 porous,10Fe/SiO_2 fiber, 10CoFe(0.20)/SiO_2 fiber, 10CoFe(0.50)/SiO_2 fiber, 10CoFe(0.80)/SiO_2 fiber และ 10Co/SiO_2 fiber 52

รูปที่ 4. 8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และค่าร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 53

รูปที่ 4. 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)/CNT-SiO_2 fiber ที่กำลังขยาย 25000เท่า และ 50,000เท่า 54

รูปที่ 4. 10 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ 56

รูปที่ 4. 11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ในการทำปฏิกิริยา .. 58

รูปที่ 4. 12 การเปรียบเทียบผลของการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอัตราส่วนระหว่างโลหะโคบอลต์และเหล็กเท่ากับ 0-1 60

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4. 13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 20CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 30CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber และ 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber 62

รูปที่ 4. 14 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเพิ่มปริมาณของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์คือ 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 20CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 30CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber และ 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber 64

รูปที่ 4. 15 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเติมตัวสนับสนุน CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber ซึ่งทำการเพิ่มร้อยละของโลหะโคบอลต์และเหล็กต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 66

รูปที่ 4. 16 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe-5K/CNT-SiO_2 fiber และ 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber........68

รูปที่ 4. 17 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์คือ 10CoFe/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe-5K/CNT-SiO_2 fiber และ 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber........ 70

รูปที่ 4. 18 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียม 72

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2. 1 ข้อมูลทั่วไปของโลหะโคบอลต์........14
ตารางที่ 2. 2 คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะโคบอลต์........15
ตารางที่ 2. 3 ข้อมูลทั่วไปของโลหะเหล็ก........16
ตารางที่ 2. 4 คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะเหล็ก........16
ตารางที่ 3. 1 ภาวะต่างๆของเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟี........38
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุน ปริมาณของโลหะและขนาดของอนุภาคโลหะโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งในส่วนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์....43
ตารางที่ 4.2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกันในภาวะที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์........46
ตารางที่ 4. 3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO_2 conversion) และค่าร้อย-ละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 250-400 องศาเซลเซียส ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์..47
ตารางที่ 4. 4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของโลหะบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SiO_2 fiber และ 10%CoFe(0.50)/SiO_2 fiber........51
ตารางที่ 4. 5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์........53
ตารางที่ 4. 6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber; x=0-1 .. 55
ตารางที่ 4. 7 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์........57

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4. 8 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเพิ่มปริมาณของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (x)CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber 63

ตารางที่ 4. 9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มร้อยละของโลหะต่างๆต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 65

ตารางที่ 4. 10 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กมีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ 69

ตารางที่ 4. 11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมเท่ากับ 1-10 ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 71

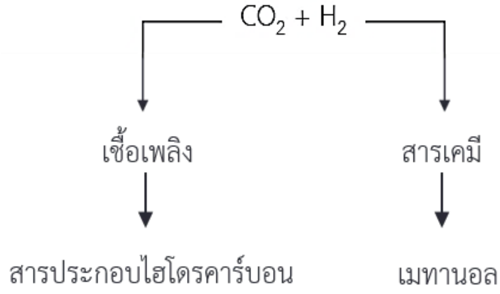
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ภาวะโลกร้อน (Global warming) เป็นการเกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gas) ที่ปกคลุมชั้นบรรยากาศของโลกซึ่งจะส่งผลให้อุณหภูมิภายในโลกสูงขึ้นและเป็นเหตุให้ฤดูกาลทั่วโลกเกิดความเปลี่ยนแปลงโดยภาวะโลกร้อนหรือภาวะภูมิอากาศเปลี่ยนแปลง (Climate change) ซึ่งเป็นปัญหาหลักที่เกิดขึ้นในปัจจุบันและสามารถสังเกตุได้จากผลกระทบที่เกิดขึ้นต่อโลกในปัจจุบัน โดยแก๊สดังกล่าวที่เพิ่มขึ้นนั้นส่วนใหญ่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นหลัก โดยองค์ประกอบที่สำคัญของแก๊สเรือนกระจกได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), มีเทน (CH_4), ไนตรัสออกไซด์ (N_2O), ซีเอฟซี (CFCs), ไฮโดรฟลูโร-คาร์บอนคาร์บอน (HFCs), เพอร์ฟลูโรคาร์บอน (PFCs) และซัลเฟอร์เฮกซาฟลูออร์ไรด์ (SF_6) เป็นต้น [1] ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นแก๊สที่ถูกปล่อยสู่บรรยากาศในปริมาณมากและคาดว่าจะเพิ่มมากขึ้นในทุกๆปี โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนเกินที่เพิ่มเข้าสู่บรรยากาศนี้ส่วนใหญ่มาจากการเผาไหม้ในอุตสาหกรรมต่างๆ จากการผลิตพลังงานรวมไปถึงการขนส่งและจากกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ นอกจากนี้ยังมาจากการเปลี่ยนแปลงการใช้ที่ดินและการทำลายป่ายังปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นสู่สิ่งแวดล้อมอีกด้วย และยังรวมไปถึงการเดินทางการท่องเที่ยวและกิจกรรมจากภายในครัวเรือน เป็นต้น และการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นมีส่วนเพิ่มคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศประมาณ 3 ใน 4 ของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมดจากกิจกรรมของมนุษย์ในรอบ 20 ปีที่ผ่านมา และในปัจจุบันมนุษย์มีความต้องการที่จะใช้พลังงานที่สูงขึ้นจึงส่งผลทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถูกปล่อยสู่บรรยากาศเพิ่มมากขึ้นจึงได้มีการรณรงค์และพยายามที่จะลดปริมาณการเพิ่มขึ้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การลดปริมาณการใช้พลังงานลงซึ่งอาจเป็นไปได้ยาก และอีกวิธีที่มีประสิทธิภาพในการลดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คือ การนำเอาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดโดยการผลิตเป็นสารประกอบที่มีมูลค่าเพิ่มต่างๆ โดยในปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่สนใจศึกษาการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจนเพื่อผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทโอเลฟินส์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการทำปฏิกิรยา ซึ่งสามารถใช้เป็นพลังงานทดแทนที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตสารเคมีและเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดและไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม และยังเป็นการแก้ไขปัญหาการขาดแคลนพลังงานอีกด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่1. 1 ผลิตภัณฑ์รวมที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ [2]

โดยงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาการผลิตโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการทำปฏิกิริยา โดยจะใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการดำเนินปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถนำเอาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กลับมาใช้ใหม่ให้เกิดประโยชน์มากยิ่งขึ้น และยังสามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทต่างๆได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่อไป และจากการใช้ปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลให้มีการใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากเชื้อเพลิงฟอสซิลเช่น ปิโตรเลียมและแก๊สธรรมชาติลดลงสำหรับการสังเคราะห์สารเคมีต่างๆในภาคอุตสาหกรรม [3-7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะใช้กันอย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากหาง่าย ราคาถูก และยังช่วยเร่งในการเกิดปฏิกิริยาทั้งในรีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Reverse water gas shift reaction) และในปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) และยังช่วยทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น (%CO_2 Conversion) และยังมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง [8] โดยจะให้ผลิตภัณฑ์หลักที่เป็นสารประกอบของไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงคือมีเทนเป็นหลัก [9, 10] และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่ใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันโดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ และเหล็กเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์ [11] ทั้งยังช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์เพิ่มขึ้น [12] เมื่อมีการเติมตัวสนับสนุนซึ่งโลหะที่นิยมใช้เป็นตัวสนับสนุนในปฏิกิริยาเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์คือโพแทสเซียมหรือโลหะในหมู่อัลคาไล (Alkali metal) [13, 14]

ตัวรองรับมีหน้าที่สำคัญในการทำปฏิกิริยา โดยพื้นที่ผิวของตัวรองรับจะส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้หากมีพื้นที่ผิวสูงและการกระจายตัวของโลหะที่ดี สามารถเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับก็เป็นสิ่งสำคัญเช่นกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์ตัวรองรับที่เป็นซิลิกาแบบเส้นใยที่มีการปรับปรุงพื้นผิว [15] และตัวรองรับที่เป็นวัสดุคาร์บอนคือ ท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง [16] และยังมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง [17, 18] เพื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทโอเลฟินส์ต่อไป

งานวิจัยนี้จึงสนใจทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์และซิลิกาไฟเบอร์เพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับและใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างโคบอลต์และเหล็ก และมีการเติมโพแทสเซียมเป็นตัวสนับสนุนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทโอเลฟินส์ และเพื่อเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น

1.2 มูลเหตุจูงใจ

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้รับจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลนั้นมีความน่าสนใจที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับทางเลือกในปฏิกิริยาอื่นๆได้ เนื่องจากมีลักษณะของพื้นที่ผิวและโครงสร้างที่มีความเป็นเอกลักษณ์เฉพาะ จึงนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์

CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.3 วัตถุประสงค์

1.3.1 เพื่อศึกษาการเตรียมตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลเพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 เพื่อศึกษาการผลิตโอเลฟินส์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับที่เตรียมได้ทั้งสองคือ ซิลิกาไฟเบอร์ และคาร์บอนนาโนทิวบ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้ได้ทราบถึงคุณสมบัติของตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้ ความว่องไวและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัว

สนับสนุนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาอื่นๆได้ต่อไป

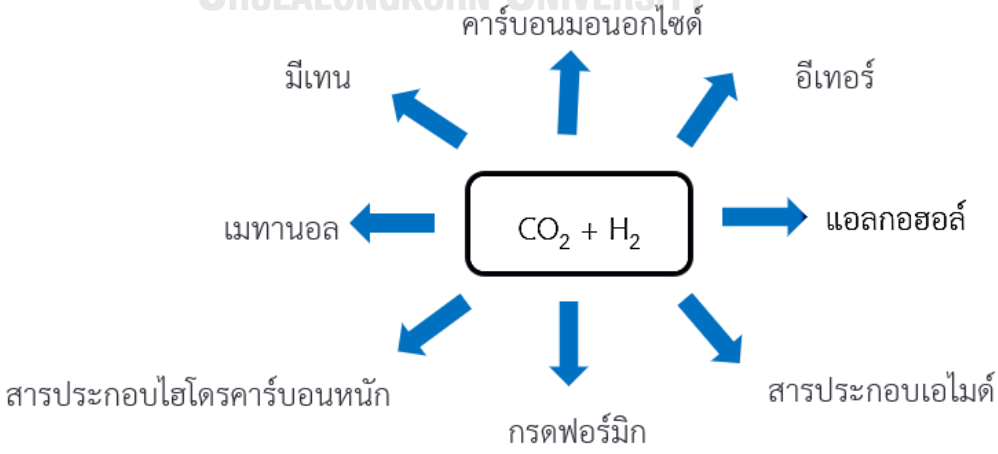
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 2
วารสารปริทรรศน์

2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation)

ในปัจจุบันได้มีการตระหนักถึงการใช้เชื้อเพลิงและวัสดุสิ้นเปลืองที่มาจากฟอสซิล เช่น น้ำมันดิบและแก๊สธรรมชาติเนื่องจากเริ่มมีปริมาณที่ลดลงและยังเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดสิ้นไป และเมื่อนำมาเข้าสู่กระบวนการเผาไหม้จะทำให้เกิดการปลดปล่อยของแก๊สเรือนกระจกได้ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน, สารประกอบไนตรัสต่างๆเป็นต้น และปัจจุบันได้มีการตระหนักถึงการปลดปล่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจากเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกโดยการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นในทุกๆปี [1, 19] จึงมีงานวิจัยจำนวนมากให้ความสนใจในการศึกษาการนำคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่ให้เกิดประโยชน์สูงสุดทั้งยังเป็นการลดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศอีกด้วย และคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีความสามารถใช้เป็นวัตถุดิบหลักของคาร์บอนในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีชนิดต่างๆได้ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นยังมีข้อดีหลายประการเช่น ไม่มีความเป็นพิษ, มีอยู่ในปริมาณมาก ทั้งยังถือว่าเป็นพลังงานทดแทนซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในทางเคมีเพื่อใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีต่างๆได้ [20] โดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีความน่าสนใจเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่หลากหลายได้ เช่น เชื้อเพลิงทดแทน สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆดังแสดงในรูปที่ 2.1 เป็นต้น ทั้งยังสามารถช่วยลดปัญหาการปล่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศและเป็นการตอบสนองความต้องการในการใช้พลังงานของมนุษย์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2. 1 ผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนได้ออกไซด์ [1]

อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นสารประกอบต่างๆต้องใช้พลังงานจากภายนอกเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นโมเลกุลที่เสถียรภาพสูง หรือจำเป็นจะต้องใช้สารตั้งต้นที่มีพลังงานสูงเช่น ไฮโดรเจน (H_2) เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโมเลกุลที่มีความเสถียรสูงจึงทำให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลนั้นเป็นไปได้ยาก [21]

2.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons)

การเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะสามารถทำได้โดยผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถที่จะให้ผลิตภัณฑ์ได้อย่างหลากหลาย เช่น เมทานอล, แอลกอฮอล์, กรดฟอร์มิก, สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ และการผลิตโอ-เลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม [1, 5] โดยปฏิกิริยาทางตรงจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังต่อไปนี้

$$nCO_2 + 3nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + 2nH_2O \quad \Delta_rH_{573\,K} = -128 \text{ KJ/mol}$$

และกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ทางอ้อมนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนคือ ในขั้นตอนแรกจะเกิดผ่านปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Reverse water gas shift) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการผันกลับของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และเป็นการเติมไฮโดรเจนให้แก่คาร์บอนไดออกไซด์เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ ซึ่งปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกิริยาหลักของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ [2, 22-24] และเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและสามารถผันกลับได้ เมื่อให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta_rH_{573\,K} = 41.1 \text{ KJ/mol}$$

จากนั้นคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์จะถูกนำไปใช้ต่อในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) ต่อไป [20, 25] โดยในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์นั้นเป็นปฏิกิริยาที่ทำการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆได้ โดยหลักการของปฏิกิริยานี้ประกอบด้วย 6 ปฏิกิริยาย่อยดังต่อไปนี้

$$nCO + (2n+1)H_2 \leftrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_20 \qquad (1)$$

$$nCO + 2nH_2 \leftrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \qquad (2)\ \Delta_rH_{573\,K} = -166 \text{ KJ/mol}$$

$$nCO + 2nH_2 \leftrightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O \qquad (3)$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O \quad (5)$$

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2 \quad (6)$$

โดยในปฏิกิริยาที่ (1) เป็นการสังเคราะห์มีเทนและในปฏิกิริยาที่ (2) เป็นการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้นและโอเลฟินส์ ปฏิกิริยาที่ (3) เป็นปฏิกิริยาของการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาที่ (4) เป็นปฏิกิริยาของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift) และในปฏิกิริยาที่ (5), (6) เป็นปฏิกิริยาของการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่มสภาพเนื่องจากเกิดคาร์บอนปกคลุมบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาลดลง [26]

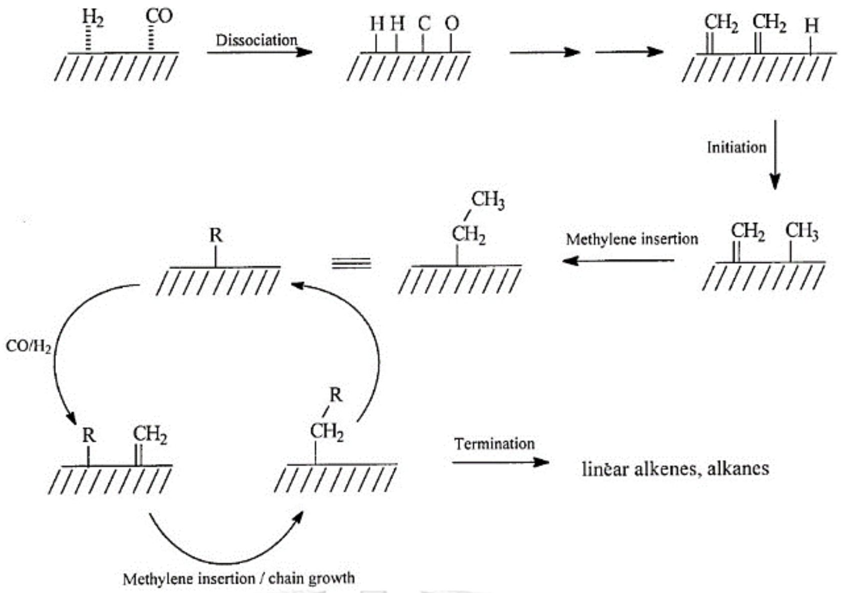
2.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์โอเลฟินส์ (Mechanism on Fischer-Tropsch synthesis for olefins product)

กลไกการเกิดผลิตภัณฑ์โอเลฟินส์จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์นั้นเกิดขึ้นเป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. **ขั้นเริ่มต้น** โมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ถูกป้อนเข้ามาจะถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนกลายเป็นอะตอมของคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน จากนั้นเกิดพันธะของคาร์บอนกับไฮโดรเจนบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. **ขั้นเติบโต** ในขั้นตอนนี้เป็นการเติมอะตอมของไฮโดรเจนและคาร์บอนเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะที่ใหญ่ขึ้น
3. **ขั้นสิ้นสุด** เมื่อเกิดพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมกับไฮโดรเจนจะกลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแล้วจะเกิดการอิ่มตัวของโมเลกุลและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ

โดยการกำหนดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะขึ้นอยู่กับการเลือกใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิกิริยาด้วย โดยโลหะตัวเร่ง-ปฏิกิริยาที่นิยมใช้โดยทั่วไปในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเช่น นิกเกิล (Ni), โคบอลต์ (Co), เหล็ก (Fe), คอปเปอร์ (Cu), รูทีเนียม (Ru), แพลตินัม (Pt) เป็นต้น และจากรูปที่ 2.2 เป็นการแสดงถึงกลไลการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์จากการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก [27]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 2. 2 แสดงกลไกการเกิดโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ [27]

อย่างไรก็ตามปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเจนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีหลากหลาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวรองรับ, ตัวสนับสนุน ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เป็นต้น

2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

การเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นสามารถควบคุมได้โดยใช้ปัจจัยต่างๆ เช่น โลหะที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวรองรับ, ตัวสนับสนุน, ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยปัจจัยต่างๆเหล่านี้จะมีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและค่าการเปลี่ยนแปลงร้อยละของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

2.2.1 อุณหภูมิ (Temperature)

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการที่จะส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเน-ชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในการศึกษานั้นต้องทำการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิที่มีความเหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ รวมถึงจะต้องตระหนักถึงโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ด้วยเนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน และว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน หากมีอุณหภูมิที่ต่ำไปจะทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำงานได้ไม่เต็มประสิทธิภาพ หรือเมื่อมีอุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสียสภาพเช่น เกิดการเกาะตัวรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น (Agglomerated) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ในบางปฏิกิริยาจะเกิดการทำปฏิกิริยาได้ช้ามากที่ภาวะปกติหรืออาจจะได้ผลิตภัณฑ์ไม่ตรงตามความต้องการ แต่เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการร่วมทำปฏิกิริยาจะสามารถเข้าไปจะช่วยในการดำเนินปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ดีขึ้นรวดเร็วขึ้นทั้งยังได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดนั้นยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยไม่เกิดการเสียสภาพหลังจากทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง (High activity) และมีความสามารถในการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ได้ตามที่ต้องการ (Good selectivity) ทั้งยังต้องมีเสถียรภาพที่ดี (Stability) และในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีการเลือกใช้โลหะตัวเร่ง-ปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น โคบอลต์ (Cobalt), เหล็ก (Iron), นิกเกิล (Nickel), รูทีเนียม (Ruthenium), คอปเปอร์ (Copper) เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Cobalt-based catalyst)

โคบอลต์จัดเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมทำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากโลหะโคบอลต์เป็นโลหะที่มีราคาถูก หาง่าย มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันทั้งยังว่องไวในปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์ [12] และมีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยาสูงและยังสามารถช่วยเร่งในการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์อีกด้วย [20] ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้โคบอลต์เป็นโลหะตัวเร่ง-ปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนเป็นหลัก [28] โดยโลหะโคบอลต์และสารประกอบโคบอลต์มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกลั่นแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนออกจากน้ำมันดิบ เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2. 1 ข้อมูลทั่วไปของโลหะโคบอลต์

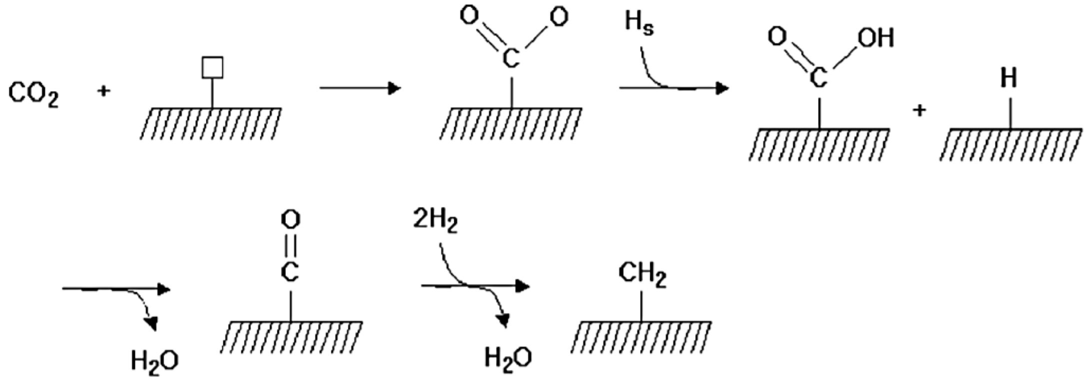
คุณสมบัติ	ค่า
ชื่อ	โคบอลต์ (Co)
เลขอะตอม	27
หมู่, คาบ, บล็อก	9, 4, d
มวลอะตอม	58.933200 กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Ar] $3d^7 4s^2$
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 15, 2

ตารางที่ 2. 2 คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะโคบอลต์

คุณสมบัติ	ค่า
ความหนาแน่น	8.90 ก./ซม.^{3}
ความหนาแน่นของของเหลวที่ m.p.	7.75 ก./ซม.^{3}
จุดหลอมเหลว	1768 K (1495 °C)
จุดเดือด	3200 K (2927 °C)
ความร้อนของการหลอมเหลว	16.06 กิโลจูล/โมล
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	377 กิโลจูล/โมล
ความร้อนจำเพาะ	(25 °C) 24.81 J/(mol·K)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Iron-based catalyst)

เหล็กจัดเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดที่นิยมทำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์และมีการใช้อย่างแพร่หลายในเชิงอุตสาหกรรม ซึ่งเหล็กเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์ [12, 28] และยังช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์ได้เมื่อมีการเติมตัวสนับสนุนเช่น โลหะหมู่อัลคาไล (Alkali metal) เช่น โซเดียม (Na), โพแทสเซียม (K) [20, 29] แต่ส่วนใหญ่จะนิยมใช้โพแทสเซียมเป็นตัวสนับสนุนในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Fe-based catalyst) เพื่อช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ [30] และยังช่วยเพิ่มความว่องไวในการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายยาวได้ ทั้งนี้ยังหาง่ายและราคาถูก จากรูปที่ 2.3 เป็นการแสดงกลไกการเกิดผลิตภัณฑ์โอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีโพแทสเซียมเป็นตัวสนับสนุน



รูปที่ 2. 3 กลไลการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-K/Al_2O_3 [31]

ตารางที่ 2. 3 ข้อมูลทั่วไปของโลหะเหล็ก

คุณสมบัติ	ค่า
ชื่อ	เหล็ก (Fe)
เลขอะตอม	26
หมู่, คาบ, บล็อก	8, 4, d
มวลอะตอม	55.845 กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Ar] $3d^6 4s^2$
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 14, 2

ตารางที่ 2. 4 คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะเหล็ก

คุณสมบัติ	ค่า
ความหนาแน่น	7.86 ก./ซม.^{3}
ความหนาแน่นของของเหลวที่ m.p.	6.98 ก./ซม.^{3}
จุดหลอมเหลว	1811 K (1538 °C)
จุดเดือด	3134 K (2861 °C)
ความร้อนของการหลอมเหลว	13.81 กิโลจูล/โมล
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	340 กิโลจูล/โมล
ความร้อนจำเพาะ	(25 °C) 25.10 J/(mol·K)

2.3 ตัวรองรับ (Support)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตัวรองรับคือ วัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง (โดยทั่วไปมักอยู่ในรูปออกไซด์หรือคาร์บอน) ใช้เพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ (Active metal) ได้ดี และยังช่วยปรับปรุงเสถียรภาพเชิงความร้อนของวัฏภาคโลหะกัมมันต์ขณะเกิดปฏิกิริยาได้ โดยตัวรองรับทั่วไปที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

2.3.1 ตัวรองรับซิลิกา (SiO_2 porous)

ซิลิกาเป็นตัวรองรับที่มีใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันซึ่งโดยส่วนใหญ่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเพื่อใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และยังเป็นตัวรองรับที่นิยมใช้ในหลายปฏิกิริยาเนื่องจากมีคุณสมบัติที่สำคัญหลายประการเช่น มีความเป็นกรดที่น้อยกว่าอลูมินา, มีความเป็นรูพรุน, มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูง โดยตัวรองรับที่ดีนั้นจะต้องมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูงและมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี และในปัจจุบันการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงนั้นค่อนข้างมีหลากหลายชนิด [32] แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับซิลิกามีประสิทธิภาพที่ดีในการใช้ทำ

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/K_2O/SiO_2$ แสดงให้เห็นว่ามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี เนื่องจากมีการดูดซับโมเลกุลของกรดฟอร์มิกได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพแทสเซียมเป็นตัวสนับสนุน $Cu/K_2O/SiO_2$ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ากรดฟอร์มิกมีการดูดซับบริเวณระหว่างคอปเปอร์และโพแทสเซียมซึ่งเป็นบริเวณกัมมันต์บริเวณใหม่ที่เกิดขึ้นระหว่างการมีปฏิสัมพันธ์ของตัวรองรับซิลิกากับคอปเปอร์และโพแทสเซียม แต่อย่างไรก็ตามการมีอันตรกิริยาแบบอ่อนระหว่างซิลิกากับคอปเปอร์ส่งผลให้เกิดการเกาะรวมตัวกันของโลหะคอปเปอร์ได้ ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.2 เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SiO_2 fiber)

ในปัจจุบันได้มีการปรับปรุงและพัฒนาตัวรองรับชนิดใหม่ขึ้นมาเป็นจำนวนมากเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาต่างๆ โดยเส้นใยซิลิกาเป็นหนึ่งในตัวรองรับทางเลือกที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างที่มีความเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว ซึ่งเส้นใยซิลิกานั้นจะมีโครงสร้างที่เป็นแบบไม่มีรูพรุน (Non-porous) โดยการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเกิดได้บนพื้นผิวภายนอกของเส้นใยซิลิกาเท่านั้น และนอกจากนี้ยังมีจุดเด่นคือสามารถทำให้โลหะสามารถกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับและง่ายต่อการทำปฏิกิริยา คือเมื่อมีสารตั้งต้นเข้ามาก็จะเข้าถึงบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ได้ง่าย (Active site) และยังมีการถ่ายโอนมวลและความร้อนที่ดี ทั้งยังมีความดันลดที่ต่ำ (Pressure drop) เนื่องจากไม่มีการอุดตันของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่มีปรากฏในงานวิจัยที่แสดงเห็นว่าเส้นใยซิลิกาสามารถใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch Synthesis, FTS) [33] และในปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิง (Steam reforming) อีกด้วย [16, 17] โดยจากการศึกษาปฏิกิริยาต่างๆพบว่าตัวรองรับที่เป็นเส้นใยซิลิกาให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่มีความเป็นรูพรุน โดยกระบวนการเตรียมเส้นใยซิลิกานั้นจะเริ่มด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel method) หลังจากได้รับเจลจากกระบวนการข้างต้นแล้วนั้น จะนำไปปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตย์ซึ่งก็คือ วิธีการอิเล็กโตรสปินนิ่ง (Electrospinning method) เพื่อให้ได้เป็นเส้นใยซิลิกาซึ่งเป็นการเตรียมที่ค่อนข้างง่ายได้ปริมาณมากและสะดวกต่อการใช้งาน

2.2.3.1 กระบวนการเตรียมเส้นใยซิลิกา

2.2.3.1.1 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel process)

กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์ออกไซด์ของสารอนินทรีย์และวัสดุที่ต้องการความบริสุทธ์สูงโดยทั่วไปกระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะของของเหลวที่เรียกว่า “Sol” เป็นของแข็งที่เรียกว่า “Gel” โดย “โซล” คืออนุภาคของแข็งที่เป็นคอลลอยด์

กระจายตัวอยู่ในของเหลวอย่างมีเสถียรภาพ ส่วน”เจล” หมายถึง ของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นแบบร่างแหในรูปแบบ 3 มิติและเต็มไปด้วยรูพรุน และในกระบวนการโซลเจลนั้นเมื่ออนุภาคคอลลอยด์ในรูปแบบ “โซล” เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) จะได้ของแข็งที่มีรูพรุนที่เรียกว่า “เจล” และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโซลเจลคือ ค่าความเป็นกรด-เบส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและสารตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ชนิดของตัวทำละลาย และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา [34] โดยในกระบวนการโซล-เจลนั้นมีสารตั้งต้นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายคือ สารจำพวกอัลคอกซีไซเลน (Alkoxysilane) ซึ่งเป็นสารประกอบ ไซเลนที่มีพันธะของ Si-O-R โดยหมู่ –R เป็นหมู่ของอัลคิล เช่น เตตระเอทิลออโทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นหนึ่งในสารประกอบที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เจลเพื่อนำมาเตรียมเป็นเส้นใยซิลิกา เนื่องจากสารเตตระเอทิลออโทซิลิเกต (TEOS) เป็นสารที่ใช้ศึกษากันมากเนื่องจากสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย และมีราคาถูก ทั้งยังสามารถใช้กรดหรือเบสเพื่อเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้ (Polymerization) และยังสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) ได้อย่างรวดเร็วซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์นั้นขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำ แออลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาโซลเจลของเตตระเอทิลออโทซิลิเกต จากโครงสร้างโมเลกุลของเตตระเอทิลออโทซิลิเกตดังสมการที่ปรากฎ โดย R คือ C_2H_5 แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

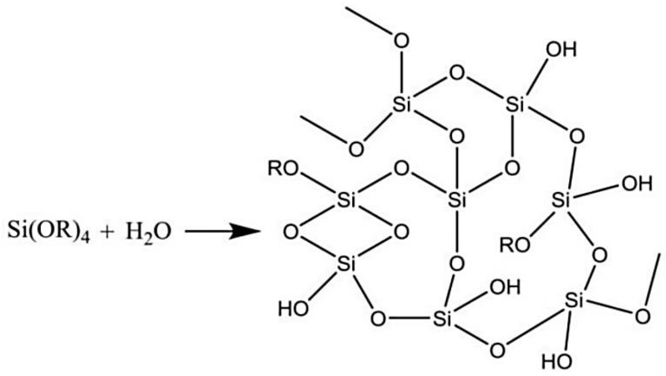
$$\text{Si-O-R} + H_2O \longrightarrow \text{Si-OH} + \text{R-OH} \qquad (1)$$

$$\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \longrightarrow \text{Si-O-Si} + H_2O \qquad (2)$$

$$\text{Si-O-R} + \text{HO-Si} \leftrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{R-OH} \qquad (3)$$

โดยสมการที่ (1) เป็นปฏิกิริยากับน้ำ สมการที่ (2) และ (3) เป็นปฏิกิริยาควบแน่นและแสดงให้เห็นว่ามีการเชื่อมโยงซิลิกอนเข้าด้วยกัน จากในกระบวนการจะผลิตทั้งจากภาวะที่เป็น “โซล” และ “เจล” เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆเช่น fiber, aerogel, aerogel, powder และ coating film ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆต่อไป เมื่อทำการใช้อัลคอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้คือซิลิกา (SiO_2) ที่มีโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) และมีรูพรุนโดยสารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ต่อไปจนกลายเป็นโครงร่างตาข่ายของซิลิกา

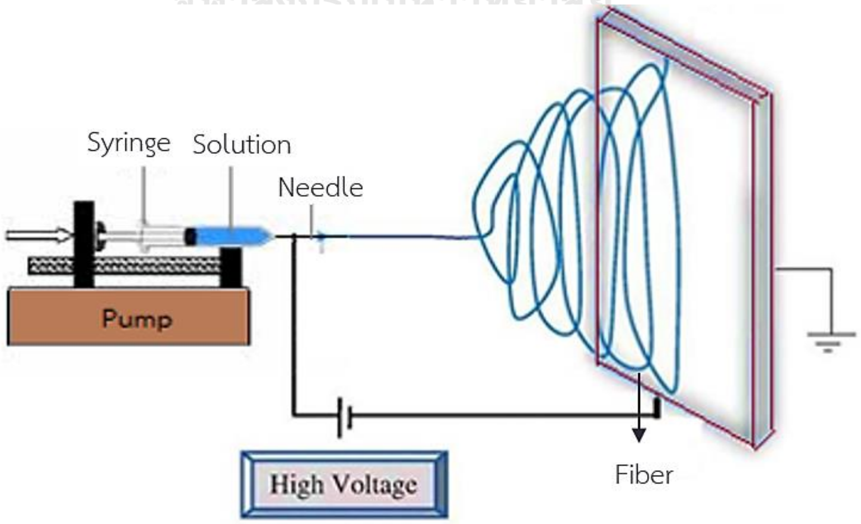
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 2. 4 โครงสร้างซิลิกา (SiO_2) ซึ่งได้จากการไฮโดรไลซิสและควบแน่นของสารประกอบอัลคอกซีไซเลน

2.2.3.1.2 เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning)

การปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต หรือ อิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) เป็นเทคนิคที่ใช้ปั่นเส้นใยจากพอลิเมอร์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ขนาดนาโนเมตรจนถึงไมโครเมตร จากสารละลายพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์หลอมเหลวโดยเทคโนโลยีการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์นี้ได้ถูกนามาใช้อย่างแพร่หลายในหลายอุตสาหกรรมและยังทำให้ได้เส้นใยที่มีลักษณะเฉพาะ เช่น มีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ มีพื้นที่ผิวสูง มีความพรุนตัวสูง และมีความยืดหยุ่นสูง การปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์หรืออิเล็กโตรสปินนิงนั้นมีส่วนประกอบทั้งหมด 4 ส่วนคือ หลอดฉีดยาสำหรับเก็บสารละลายพอลิเมอร์ (Syringe), อุปกรณ์ควบคุมการไหลของสารละลายพอลิเมอร์ (Controller), เครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage supplier), และตัวเก็บเส้นใย (Collector)



รูปที่ 2. 5 แผนภาพของกระบวนการปั่นเส้นใยซิลิกาด้วยไฟฟ้าสถิตย์

2.2.3.2 หลักการของการเกิดเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์

กระบวนการปั่นเส้นใยไฟฟ้าสถิตย์ เริ่มต้นจากการที่ประจุไฟฟ้าบวกจากเครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงถูกส่งไปยังเข็มฉีดที่มีการบรรจุสารละลายพอลิเมอร์บรรจุอยู่ภายในหลอดฉีด (Syringe) เมื่อเพิ่มกำลังศักย์ไฟฟ้าจนถึงจุดหนึ่งหยดของสารละลายพอลิเมอร์ที่ปลายเข็มฉีดจะเปลี่ยนเป็นหยดทรงกรวยที่เรียกว่าโคนเทเลอร์ (Taylor cone) โดยปรากฏการณ์นี้เกิดจากแรงผลักของประจุที่เหมือนกันในสารละลายพอลิเมอร์ที่เอาชนะแรงตึงผิวของสารละลายทำให้รูปร่างของหยดสารละลายเปลี่ยนเป็นโคนเทเลอร์ หลังจากนั้นสารละลายพอลิเมอร์จะพุ่งออกจากส่วนยอดของโคนเทเลอร์ไปยังตัวเก็บเส้นใยด้วยความเร็วสูง โดยสารละลายพอลิเมอร์ไม่ได้เคลื่อนที่เป็นเส้นตรงจากส่วนยอดของโคนเทเลอร์ไปยังตัวเก็บเส้นใยแต่จะถูกพ่นกระจายเคลื่อนที่ในลักษณะกว้างไปทั่วบริเวณที่เก็บเส้นใย (Collector) โดยปรากฏการณ์นี้เป็นผลมาจากสนามแม่เหล็กดังนั้นการเคลื่อนที่แบบดังกล่าวจึงเป็นการเพิ่มระยะทางให้กับสารละลายพอลิเมอร์ ทำให้ตัวทำละลายระเหยได้นานขึ้นและยังมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยอีกด้วย กระบวนปั่นเส้นใยไฟฟ้าสถิตนี้ใช้เวลาสั้นๆนับจากสารละลายพุ่งออกจากโคนเทเลอร์และเกิดการแข็งตัวเป็นเส้นใย แล้วเคลื่อนที่ไปยังตัวเก็บเส้นใย

2.2.3.3 ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ [35]

กลไกการเกิดเส้นใยมีความซับซ้อนเนื่องจากการสังเคราะห์เส้นใยให้มีลักษณะที่สมบูรณ์ตามความต้องการนั้นต้องอาศัยความสมดุลระหว่างแรงทางไฟฟ้า แรงตึงผิว และแรงต้านจากความหนืดของสารละลาย อัตราการระเหยของตัวทำละลาย โดยสิ่งเหล่านี้จะส่งผลต่อเส้นใยที่จะเกิดขึ้น

i) ศักย์ไฟฟ้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ศักย์ไฟฟ้าที่ให้มีอิทธิพลต่อการยืดและความเร็วในการฉีดพ่นลำของเหลว โดยพบว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้มีค่าสูงขึ้นจะทำให้เส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงและมีแนวโน้วที่จะเกิดความเป็นเม็ดบีดในเส้นใยมากขึ้นทำให้เส้นใยมีขนาดเส้นที่ไม่เท่ากัน ทั้งนี้เนื่องมาจากศักย์ไฟฟ้าจะส่งผลถึงการเกิด Taylor cone และ fiber jet ในระบบได้จึงจำเป็นต้องเลือกศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเหมาะสม

ii) ระยะห่างระหว่างปลายเข็มฉีดถึงตัวเก็บเส้นใย

ระยะห่างระหว่างปลายเข็มฉีดถึงตัวเก็บเส้นใยจะมีผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่เกิดขึ้นโดยเมื่อเพิ่มระยะห่างจะทำให้เส้นใยมีเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง แต่ถ้าระยะห่างมีการลดลงจะมีแนวโน้มที่ทำให้เกิดเม็ดบีดภายในเส้นใยมากขึ้นหรืออาจเกิดเส้นใยที่ไม่สมบูรณ์เนื่องจากสารละลายนั้นมีการระเหยที่ไม่สมบูรณ์ โดยการให้ระยะห่างระหว่างปลายเข็มฉีดถึงตัวเก็บเส้นใยในช่วงที่เหมาะสมจะทำให้การระเหยของตัวทำละลายเกิดได้อย่างสมบูรณ์และเส้นใยที่ได้รับจะมีความสมบูณ์เช่นกัน

iii) อัตราการไหลของสารละลาย

อัตราการไหลของสารละลายจะส่งผลต่อการเกิดเส้นใยโดยเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลาย จะทำให้เส้นใยมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีขนาดเพิ่มขึ้นและอาจจะส่งผลต่อการเกิดเม็ดบีดในเส้นใยมากขึ้นทั้งนี้อาจมีผลเนื่องจากกระบวนการระเหยของตัวทำละลายเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์

iv) ความเข้มข้นของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลายจะส่งผลต่อความหนืดและแรงตึงผิวของสารละลาย พบว่าความหนืดจะมีการเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้นข้นของสารละลายนั้นเพิ่มขึ้นและจะทำให้เส้นใยที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และอาจเกิดการอุดตันบริเวณปลายเข็มฉีดซึ่งจะส่งผลให้สารละลายไม่สามารถไหลออกมาได้ และเส้นใยที่มีความเข้มข้นของสารละลายต่ำจะมีแรงตึงผิวต่ำทำให้แรงไฟฟ้าเอาชนะแรงตึงผิวได้ง่ายขึ้นทำให้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเล็กและอาจทำให้เส้นใยแตกเป็นเม็ดบีดได้ง่าย ดังนั้นจึงต้องเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้นที่เหมาะสม

v) ความสามารถในการระเหยของตัวทำละลาย

ความสามารถในการระเหยที่เหมาะสมนั้นส่งผลต่อการเติบโตของเส้นใย โดยความสามารถในการระเหยต่ำจะมีผลจะทำให้เส้นใยที่ได้มีความพรุนสูง ส่วนการระเหยสูงจะได้เส้นใยที่มีความเรียบและเส้นความเป็นไมโครไฟเบอร์มากกว่าและอาจจะทำให้เกิดการอุดตันบริเวณปลายเข็มฉีดได้ง่าย ดังนั้นจะต้องเลือกใช้ระบบตัวทำละลายที่มีการระเหยที่เหมาะสมด้วย

vi) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเข็มฉีด

เส้นผ่านศูนย์กลางของเข็มฉีดที่ใช้มีผลในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง โดยถ้ามีขนาดเล็กจะทำให้เส้นใยที่ได้รับมีขนาดเล็กเช่นกันและส่งผลให้เกิดการอุดตันที่ปลายเข็มฉีดได้ง่าย ทั้งยังใช้เวลาในการฉีดนาน แต่หากใช้ขนาดเข็มฉีดใหญ่จะส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่และการฉีดสารละลายอาจจะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์

2.2.3.4 ประโยชน์และการใช้งาน [36]

กระบวนการผลิตเส้นใยโดยใช้ระบบไฟฟ้าสถิตย์มีจุดเด่นหลายประการ เช่น ความพรุนของเส้นใย และยังสามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยตามที่ต้องการได้โดยมีขนาดตั้งแต่ 40-2,000 นาโนเมตร ซึ่งการสังเคราะห์จะเลือกใช้ส่วนผสมของพอลิเมอร์กับตัวทำละลายที่เหมาะสม เส้นใยที่ได้จากการปั่นด้วยระบบไฟฟ้าสถิตย์นั้นจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กทำให้มีสัดส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรและการดึงยืดสูงส่งผลให้มีรูปร่างลักษณะและขนาดเฉพาะตัว เหมาะสำหรับใช้ในงานเฉพาะทางเช่น งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา, การแพทย์, วิศวกรรมรวมทั้งวัสดุเส้นใยอื่นๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.3.3 ตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT)

คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นอีกหนึ่งตัวรองรับที่มีความน่าสนใจในปัจจุบันเนื่องจากคุณสมบัติที่มีความโดดเด่นเช่น โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นท่อนาโนทิวบ์ซึ่งมีความเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว และมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่สูงส่งผลให้อนุภาคของโลหะมีอนุภาคขนาดเล็กและสามารถกระจายได้ดีบนตัวรองรับ [37] และยังส่งผลให้มีการกระจายตัวได้ดีของบริเวณก่อกัมมันต์ (Active site) ได้ดีบนตัวรองรับดังกล่าว โดยโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์นั้นยังมีลักษณะเป็นแบบเปิดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้บนพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดรวด ทั้งยังมีความเป็นรูพรุนสูง และมีความคดเคี้ยวต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่มีความเป็นรูพรุนชนิดอื่นๆ ซึ่งข้อดีดังกล่าวนั้นสามารถช่วยลดข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลและความร้อนที่บริเวณพื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา [38]

2.3.3.1 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์

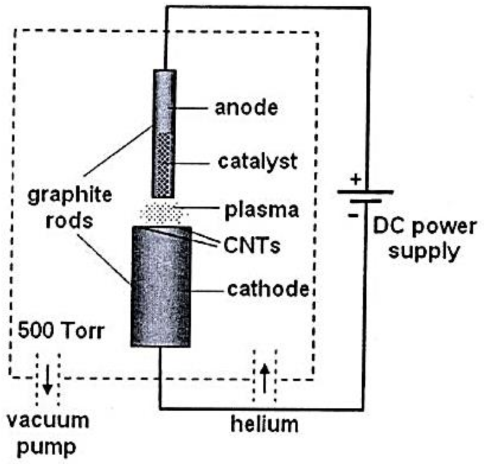
การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีต่างก็มีข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกันไปทั้งในด้านต่างๆเช่น ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว ปริมาณ และความบริสุทธิ์ของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้โดยสามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์หลักๆได้ดังนี้

i) วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีนี้เป็นที่นิยมและรู้จักกันอย่างกว้างขวางเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งทำได้โดยการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงประมาณ 50-120 แอมแปร์ ที่ความต่างศักย์ประมาณ 18-40 โวลต์ ตกคร่อมระหว่างแท่งแกรไฟต์สองแท่งที่มีระยะห่างระหว่างแท่งประมาณ 1 มิลลิเมตร ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม และอาร์กอน เป็นต้น ที่ความดันต่ำระหว่าง 50-700 มิลลิเมตรปรอท ความร้อนสูงที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองจะทำให้เกิดสถานะพลาสมาขึ้นทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ขึ้นตรงบริเวณกลางขั้วของแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วลบโดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่แตกต่างกันจากการศึกษาพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นขึ้นอยู่กับของผสมระหว่างแก๊สฮีเลียมและอาร์กอน เนื่องจากฮีเลียมและอาร์กอนมีสัมประสิทธิ์ของการแพร่ (Diffusion coefficient) และสมบัติการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่แตกต่างกันทำให้มีผลต่อความเร็วในการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ ส่งผลให้ขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดที่แตกต่างกัน ซึ่งการควบคุมขนาด ความยาว และปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นอาจทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิและความสม่ำเสมอของการเกิดสถานะพลาสมา และยังสามารถกำหนดชนิดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้โดยผสมโลหะบางชนิดเข้าไปในแท่ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

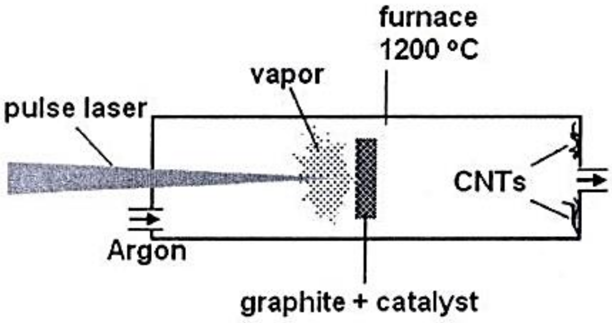
แกรไฟต์ เช่น เหล็ก นิกเกิล และโคบอลต์ ซึ่งเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถช่วยให้เกิดการสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียว อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเขม่าที่ประกอบด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์และโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมอยู่ในแท่งแกรไฟต์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซึ่งจะต้องมีการแยกโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและคาร์บอนนาโนทิวบ์ออกจากกันก่อนนำไปใช้ ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของการนำไปใช้งาน



รูปที่ 2. 6 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีอาร์คดิสชาร์จ [39]

ii) วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (Laser ablation)

การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์นี้จะใช้แสงเลเซอร์ที่มีความเข้มข้นสูงหรือ ความยาวคลื่นต่อเนื่องยิงไปยังแท่งแกรไฟต์ภายใต้ภาวะบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม และอาร์กอน เป็นต้น ที่ความดันต่ำประมาณ 500 มิลลิเมตรปรอท ภายใต้อุณหภูมิ 1200°C โดยไอร้อนจะขยายตัวและเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วซึ่งเทคนิคนี้จะคล้ายวิธีอาร์คดิสชาร์จที่มีการผสมโลหะบางชนิด เช่น เหล็ก นิกเกิล และโคบอลต์ เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้เกิดการสร้างท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์



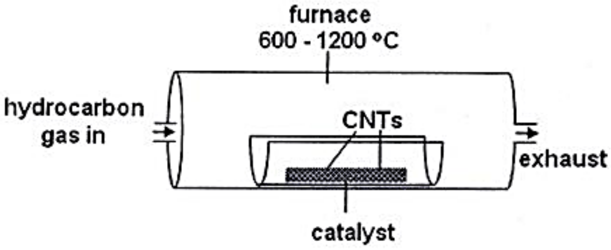
รูปที่ 2. 7 การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ [39]

iii) วิธีตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition; CVD)

วิธีนี้เป็นวิธีที่ให้ความร้อนแก่แก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน โดยแก๊สที่นิยมใช้คือ มีเทน (CH_4), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และอะเซทิลีน (C_2H_2) หรือใช้แอลกอฮอล์ที่ระเหยได้ง่าย เช่น เมทานอล (CH_3OH) และเอทานอล (C_2H_5OH) เป็นต้น โดยความร้อนที่นิยมใช้ในการแยกโมเลกุลของแก๊สให้แตกตัวเป็นอะตอมคาร์บอน คือพลาสมาหรือขดลวดความร้อนซึ่งวิธีนี้ต้องอาศัยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล เหล็ก โคบอลต์เป็นตัวช่วยในการสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโน-ทิวบ์ และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ประมาณ 650-900 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีนี้สามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นได้โดยการควบคุมของของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการไหลของแก๊ส ข้อดีของวิธีนี้คือ สามารถทำได้ทั้งในบรรยากาศปกติและบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม และอาร์กอนเป็นต้น และยังสามารถผลิตคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ในปริมาณมากและมีความบริสุทธิ์สูงอีกด้วยซึ่งวิธีการตกสะสมไอเคมีมี 3 เทคนิคด้วยกัน คือ

- <u>การตกสะสมของไอเคมีด้วยการใช้ความร้อน (Thermal Chemical Vapor Deposition; Thermal CVD)</u>

วิธีนี้จะใช้ เหล็ก นิกเกิล โคบอลต์ หรือโลหะผสมของทั้งสามชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบบนแผ่นฐานรองซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กทำได้โดยการนำไปกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาใส่ในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 600-1200 องศาเซลเซียสโดยมีอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนและแอมโมเนีย ดังรูปที่ 2.8

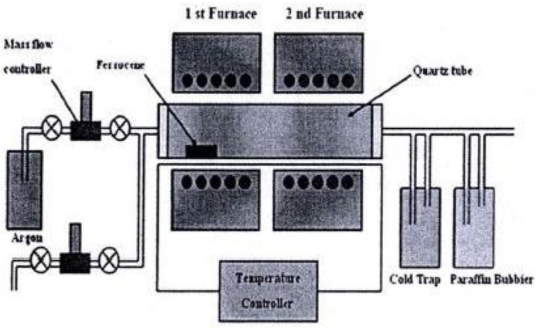


รูปที่ 2. 8 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยกระบวนการตกสะสมไอเคมีด้วยความร้อน [39]

- <u>วิธีการเติบโตแบบแบ่งเฟส (Vapor phase growth)</u>

วิธีนี้จะใช้เตาเผา 2 เตาโดยเตาแรกจะมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าเตาที่สองและมีตัวเร่งปฏิกิริยาวางอยู่เมื่อปล่อยแก๊สไฮโดรคาร์บอนเข้าไปยังเตาก็จะพาไอของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ระเหยออกมาแล้วไปรวมตัวกันที่เตาเผาตัวที่สองและจัดเรียงตัวกันเป็นท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้น โดยกระบวนการ

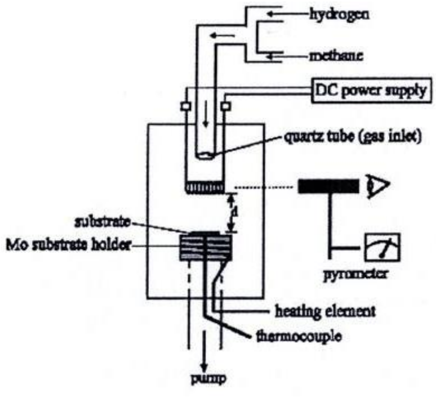
ทั้งหมดนั้นจะทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน และท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2. 9 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีการเติบโตแบบแบ่งเฟส [39]

- <u>การตกสะสมไอเคมีแบบขดลวดความร้อน Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HF-CVD)</u>

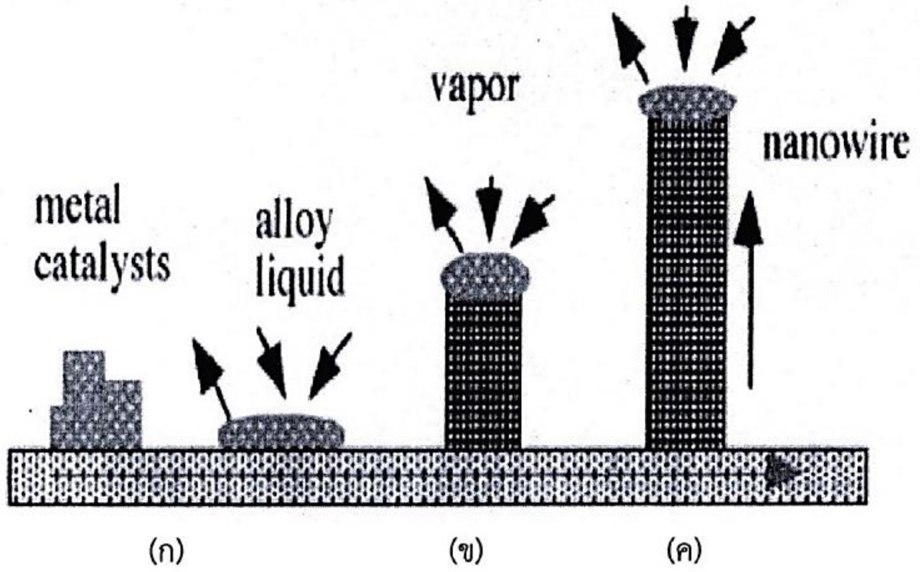
วิธีนี้จะมีหลักการคล้ายกับวิธีตกสะสมไอเคมีด้วยความร้อนเพียงแต่จะใช้ขดลวดความร้อน (Filament) ในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในห้องปฏิบัติการและในเชิงพาณิชย์ซึ่งมีหลักการคือ ให้ไฟฟ้ากระแสสูงจ่ายให้แก่ขดลวดความร้อนพื่อให้เกิดความร้อนขึ้นที่ขดลวดภายในแชมเบอร์ (Chamber) โดยภายในแชมเบอร์นั้นจะมีแก๊สที่มีส่วนประกอบของคาร์บอน เช่น ไอระเหยของแอลกอฮอล์ อะซีโตนหรือมีเทนเป็นต้น เมื่อให้ไหลผ่านเข้ามายังภายในแชมเบอร์ที่มีอุณหภูมิสูงประมาณ 1,600-2,000 องศาเซลเซียส โดยจะทำให้อะตอมคาร์บอนขนาดเล็กๆแตกตัวออกจากโมเลกุลของแก๊สและไปจับตัวกันที่โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้บนแผ่นฐานรองโดยที่แผ่นฐานรองจะมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 550-900 องศาเซลเซียสทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นของเหลวและจับตัวกับคารบอนที่ตกลงมาเกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นเหล็ก โคบอลต์ หรือ นิกเกิล เป็นต้น



รูปที่ 2. 10 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยวิธีซีวีดีแบบขดลวดความร้อน [39]

2.3.3.2 ทฤษฎีการเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์ [40]

การเติบโตของวัสดุนาโนได้แก่ ท่อนาโน (Nanotube), เส้นใยนาโน (Nanofibers), และเส้น-นาโน (Nanowires) นั้นมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนชนิดนั้นๆด้วย ซึ่งวัสดุดังกล่าวเกิดจากกระบวนการนิวคลีเอชัน (Nucleation) และการเจริญเติบโตของสารจากสถานะที่เป็นแก๊ส (Vapor) ของเหลว (Liquid) หรือของแข็ง (Solid) เมื่อความเข้มข้นเของอะตอม ไอออน หรือนิวเคลียสของสารมีมากพอจะเกิดการไหลไปรวมกันที่นิวคลีไอ (Nuclei) และเกิดกระบวนการนิวคลี-เอชันเจริญเติบโตเป็นวัสตุนาโนขึ้นโดยจะเรียกกลไกการเติบโตนี้ว่ากลไก VLS (Vapor-liquid-solid mechanism; VLS mechanism) สำหรับการเติบโตของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยอาศัยกลไก VLS นี้ อธิบายได้โดยเมื่อโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (Metal catalyst) ที่อยู่ในสถานะของแข็ง เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นของเหลวและเมื่อให้แหล่งกำเนิดคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊สไหลเข้ามาโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในสถานะของเหลวจะเป็นตัวดักจับอะตอมคาร์บอนโดยอะตอมคาร์บอนจะตกสะสมและแพร่ (Diffuse) เข้าไปในผิวโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดโลหะผสมระหว่างคาร์บอนและโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของเหลว (Alloy liquid) ขึ้นและเมื่ออะตอมคาร์บอนตกสะสมและแพร่มากขึ้นจนอิ่มตัวอย่างขีดสุดจะทำให้เกิดการตกตะกอนของอะตอมคาร์บอนที่ผิวนอกบริเวณรอยต่อพื้นผิวของของแข็งและโลหะผสมที่เป็นของเหลว (Solid-alloy liquid interface) เป็นโดมของฟลูเลอรีนส์ (Fullerene dome) และสร้างตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.11

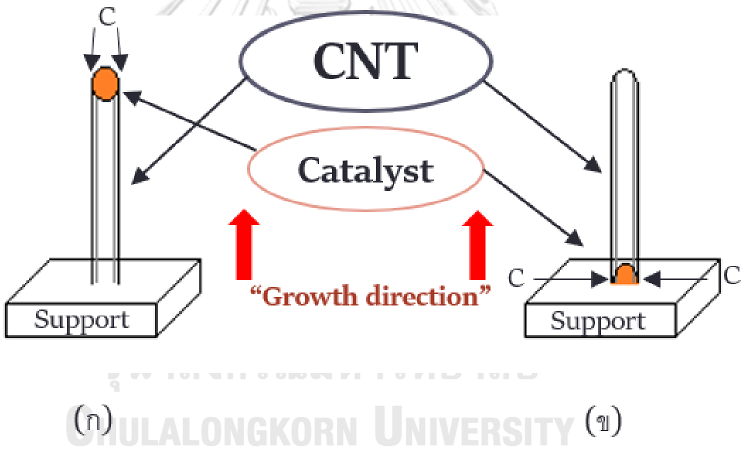


รูปที่ 2. 11 การเติบโตของท่อคาร์บอนแบบ VLS mechanism แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน [40]

i) **Alloying** เป็นขั้นตอนที่โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับความร้อนและมีไอของอะตอมคาร์บอนมาตกสะสมกลายเป็นโลหะผสมที่อยู่ในสถานะของเหลว

ii) **Nucleation** เป็นขั้นตอนที่ไอของอะตอมคาร์บอนเกิดการตกสะสมที่บริเวณผิวรอยต่อระหว่างของแข็งกับโลหะผสมที่เป็นของเหลว

iii) **Axial growth** เป็นขั้นตอนการเจริญเติบโตเป็นท่อนาโนคาร์บอนโดยรูปแบบการเติบโตของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์มีอยู่ด้วยกัน 2 แบบคือ แบบ Base growth และ Tip growth ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างโลหะตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวรองรับ (Support) ถ้าอันตรกิริยาระหว่างโลหะตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวรองรับมีความแข็งแรงต่ำ (Weak interaction) การเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์จะเป็นลักษณะของ Tip growth โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ด้านบนของปลายท่อซึ่งจะสามารถดำเนินปฏิกิริยาต่อไปได้ดังแสดงในรูป 2.12 (ก) แต่ถ้าอันตรกิริยาระหว่างโลหะตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวรองรับมีความแข็งแรง (Strong interaction) การเติบโตของคาร์บอนนาโนทิวบ์จะเป็นแบบ Base growth โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ด้านล่างของท่อดังแสดงในรูป 2.12 (ข)



รูปที่ 2. 12 แสดงการเติบโตของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ (ก) แบบ Tip growth และ (ข) แบบ Base growth [40]

2.4 ตัวสนับสนุน

ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตโอเลฟินส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหรือโคบอลต์ มีโอกาสให้ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้น้อยมากโดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะให้มีเทนเป็นหลักจึงจำเป็นต้องมีการเติมตัวสนับสนุน เช่น โลหะในหมู่อัลคาไล (Alkali metal) ซึ่งโพแทสเซียม (K) มีประสิทธิภาพสูงสุดในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินส์และยับยั้งการเกิดมีเทน [23, 28, 29, 41] เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมจะเข้าไปลดความสามารถในการดูดซับของไฮโดรเจน (H_2) ที่บริเวณบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

ลดความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ในขณะที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แบบแตกตัวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างแข็งแรงขึ้น (Strong adsorption) ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการเติบโตของโซ่สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Chain-growth probability) และนำไปสู่การเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว [14]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Satthawong และคณะ [12] ศึกษาอิทธิพลของการเติมตัวสนับสนุนคือ โพแทสเซียมที่มีอัตราส่วนของ Fe/K ต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยา bimetallic Co-Fe ที่มี Al_2O_3 เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์และเมื่อทำการเติมโพแทสเซียมในปริมาณเล็กน้อยส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์เพิ่มขึ้นและจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค H_2-TPD แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมส่งผลให้เกิดการดูดซับไฮโดรเจนได้ลดลงและเป็นการดูดซับอย่างอ่อน แต่จะช่วยเพิ่มการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและโพแทสเซียมยังช่วยสนับสนุนให้เกิดเหล็กคาร์ไบด์ได้มากขึ้นซึ่งเป็นเฟสที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และในขณะที่เหล็กซึ่งใช้เป็นโลหะในตัวเร่งปฏิกริยายังช่วยยับยั้งการดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนลดลง จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าการเติมตัวสนับสนุนที่เป็นโพแทสเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยา bimetallic Co-Fe ที่มี Al_2O_3 เป็นตัวรองรับนำไปสู่การให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงในปริมาณสูงขึ้นซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

Natthawan และคณะ [17] ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนนาโนทิวบ์-ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) จากปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิ่งของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2-fiber โดยพบว่าเส้นใยของคาร์บอนนาโนทิวบ์จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของโลหะนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาและจากงานวิจัยนี้พบว่าภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิ่งของเอทานอลในการผลิตคาร์บอนนาโนทิวบ์ให้ได้เปอร์เซ็นต์สูงสุดเท่ากับ 36 จะใช้โลหะนิกเกิลปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักและอัตราส่วนสตรีมต่อเอทานอลเท่ากับ 1:1 ที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดและจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30Ni/Silica fiber สามารถทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ปกคลุมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิ่งของเอทานอลนั้นเป็นการเกิดร่วมกัน โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์จะเกิดขึ้นบนตัวรองรับ Silica fiber และ CNT-SiO_2 fiber สามารถใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาต่างๆได้

และยังมีคุณสมบัติที่โดดเด่นคือ โครงสร้างที่มีลักษณะเฉพาะ โดยโครงสร้างจะมีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวงที่ได้จากคาร์บอนนาโนทิวบ์และมีโครงสร้างแบบเปิดจากซิลิกาไฟเบอร์ซึ่งจะช่วยลดปัญหาข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลและยังส่งเสริมให้มีความว่องไวและมีเสถียรภาพที่ดี

Suli และคณะ [18] ได้ทำการเปรียบเทียบพฤติกรรมการเหนี่ยวนำในปฏิกริยาฟิชเชอร์ทรอปช์โดยใช้ตัวรองรับที่แตกต่างกันคือซิลิกา (SiO_2) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT) ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และจากการศึกษาพบว่าในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นซิลิกาจะส่งผลต่ออุณหภูมิและค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%Conversion CO) ซึ่งทำให้เกิดความผันผวนเป็นอย่างมากในช่วงแรกของการดำเนินปฏิกิริยาเนื่องจากในช่วงแรกเป็นช่วงของการเกิดปฏิกิริยาของมีเทน (Methanation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงทำให้เกิดการผันผวนของอุณหภูมิและยังคงมีความผันผวนตลอดช่วงของการทำปฏิกิริยา ส่วนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์มีระยะเวลาของช่วงเหนี่ยวนำสั้นและเข้าสู่เสถียรภาพในการดำเนินปฏิกิริยารวมถึงอุณหภูมิและค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ได้รวดเร็วและคงที่ตลอดการดำเนินปฏิกิริยาทำให้มีประสิทธิภาพดี และส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูง มีความว่องไวสูงและส่งเสริมให้มีเสถียรภาพที่ดีตลอดช่วงการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์ และเมื่อวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM เพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าโครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวงซึ่งสามารถทำให้โลหะกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับดังกล่าว และจากงานวิจัยนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า อนุภาคโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่าบนตัวรองรับที่เป็นซิ-ลิกาจึงมีประสิทธิภาพที่ดีในการใช้เป็นตัวรองรับและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

Jingjuen และคณะ [19] ศึกษาการทำปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/ZrO_2 ที่มีการดัดแปลงโดยเติมตัวสนับสนุนที่เป็นโลหะอัลคาไลทั้งหมด เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเพิ่มผลิตภัณฑ์โอเลฟินส์ พบว่ามีเพียงลิเทียมที่เป็นตัวสนับสนุนที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำที่สุดและยังไม่ช่วยยับยั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทน และไม่ได้สนับสนุนให้เกิดผลิตภัณฑ์โอเลฟินส์เนื่องจากลิเทียมไอออนนั้นยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์และปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์ จึงทำให้ไม่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวสนับสนุนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตโอเลฟินส์ และจากงานวิจัยได้ทำการศึกษาและพบว่าโพแทสเซียมเหมาะสมที่สุดในการใช้เป็นตัวสนับสนุนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ จึงได้ทำการศึกษาการเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมซึ่งเป็นโลหะอัลคาไลไอออนที่เป็นตัวสนับสนุนที่ดีที่สุดในการผลิตโอเลฟินส์จากปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจาก Fe/ZrO_2 ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้สูงที่สุดถึง

ร้อยละ 13 และยังให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงด้วย และเมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมไอออนที่เหมาะสมจะส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์มากยิ่งขึ้น จากเทคนิค XRD พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโพแทสเซียมเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของไอออนคาร์ไบด์ (Fe_2C_3) สูงขึ้นซึ่งไอออนคาร์ไบด์เป็นเฟสที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมไอออนที่มากจนเกินพอจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ลดลง เนื่องจากเกิดจากตัวสนับสนุนในปริมาณมากนั้นจะเข้าไปปกคลุมบริเวณกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงส่งผลให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งแสดงให้เห็นจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค CO_2-Temperature desorption program เมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมจะทำให้การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าการเติมโพแทสเซียมไอออนในปริมาณที่เหมาะสมสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์สูงสุดที่ 1.0 wt%K^+-10% wt%Fe/ZrO_2

Owen และคณะ [20] ศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Na-Mo ได้แก่ SiO_2, CeO_2, TiO_2 Al_2O_3, MgO, ZrO_2 และ ZSM-5 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งตัวรองรับที่แตกต่างกันจะมีพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน โดย SiO_2 และ ZSM-5 มีขนาดพื้นที่ผิวเท่ากับ 56 และ 180 m^2/g ตามลำดับ และเป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นสองอันดับแรกและให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สูงและยังให้ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูงด้วย นอกจากขนาดของพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่มีความสำคัญแล้วนั้น อันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก็ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่นกันจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค H_2-TPR พบว่าตัวรองรับ ZSM-5 มีอันตรกิริยากับโลหะโคบอลต์อย่างอ่อนเนื่องจากเกิดการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) เป็นโลหะโคบอลต์ (Co) บนตัวรองรับที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและพบว่าทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่สั้นสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับชนิดอื่นและอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับยังส่งผลต่อขนาดของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับด้วย จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ขนาดอนุภาคของโลหะและอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับมีผลต่อการการให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์และยังช่วยให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นสูงขึ้น มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และเหล็กเป็นโลหะที่มีความว่องไวทั้งในปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์สูง ทั้งยังสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์ได้ดี ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์ได้สูงขึ้น

บทที่ 3
วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.บีกเกอร์ขนาด 80, 100, 250 มิลลิลิตร

2. ปิเปตขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร

3. ขวดน้ำกลั่น

4. เครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสาร

5. หลอดหยด

6. เทอร์โมมิเตอร์

7. อ่างควบคุมอุณหภูมิ

8. เครื่องให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า

9. เครื่อง Syringe pump

10. หลอดฉีดยาขนาด 3 มิลลิลลิตร

11. เข็มฉีด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.4 มิลลิเมตร

12. แผ่นฟรอยด์อลูมิเนียม

13. กรวยกรอง

14. กรวยบุชเนอร์

15. กระดาษกรอง

16. ตู้อบ

17. โถดูดความชื้น

18. ปั๊มสูญญากาศ

19. เครื่องอัลตร้าโซนิก

20. เตาเผา

21. ท่อควอตซ์

3.1.2 เครื่องมือสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Scanning electron microscope (SEM), รุ่น JEOL JSM-7610F

2. Energy dispersive spectroscope (EDS)

3. BET surface area (BET), รุ่น ASAP 2020 Micromeritics Instrument Corporation

4. X-ray diffractometer (XRD), รุ่น Philips X’ pert Diffractionmeter

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.1.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

1. เตาเผา (Furnace)
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)
3. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller)
6. อุปกรณ์ควบคุมความดัน (Back pressure regulator)
7. แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph), รุ่น Shimadzu GC-2014

3.2 สารเคมี

1. เตตระเอทิลออโทซิลิเกต (TEOS) 98.0%, บริษัท Sigma-Aldrich
2. เอทานอล (Ethanol) 99.5%, บริษัท Sigma-Aldrich
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) 37%, บริษัท Carlo Erba
4. กรดไนตริก (Nitric acid) 70%, บริษัท Sigma-Aldrich
5. น้ำกลั่น (Distillated water)
6. กลีเซอรอล (Glycerol) 99.5%, บริษัท Univar
7. นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Nickel nitrate hexahydrate, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$), บริษัท Univar
8. โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cobalt (II) nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$), บริษัท Univar
9. เหล็กไนเตรตโนนะไฮเดรต (Iron (III) nitrate nonahydrate, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, บริษัท Univar
10. โพแทสเซียมไนเตรต (Potassium nitrate, KNO_3), บริษัท Univar
11. ซิลิกา (Silica, Q10)
12. แก๊สฮีเลียม (Helium gas), บริษัท Praxair
13. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas 99.99%), บริษัท Big gas
14. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas 99.99%), บริษัท Big gas
15. แก๊สอากาศ (Air zero gas), บริษัท Big gas
16. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 24% ไฮโดรเจน 72% และอาร์กอน 4%, บริษัท Praxair
17. แก๊สไฮโดรเจน 5% และแก๊สไนโตรเจน 95%, บริษัท Praxair

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับเส้นใยซิลิกา

การเตรียมเส้นใยซิลิกาประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ในขั้นตอนแรกจะเป็นการเตรียมสารละลาย โดยใช้วิธีโซลเจล (Sol-gel method) เพื่อให้ได้รับเจลของสารละลายและนำเจลที่ได้รับไปทำการฉีด โดยใช้วิธีอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning technique) เพื่อให้ได้รับเส้นใยซิลิกา โดยขั้นตอนแรกเริ่มจากกระบวนการโซลเจล เตรียมสารเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 18 มิลลิลิตร ผสมกับน้ำกลั่น (DI water) 3 มิลลิลิตรและทำการปั่นกวนโดยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นหยดกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ปริมาณ 1 กรัม และปั่นกวนต่อเนื่อง 5 นาที จากนั้นเติมเอทานอล (EtOH) 9.4 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสมทำการปั่นกวน 5 นาที จากนั้นนำสารละลายผสมที่เตรียมได้ไปปั่นกวนในอ่างควบคุมอุณหภูมิโดยจะควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 55 องศาเซลเซียสและทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำสารละลายที่อยู่ในรูปของเจลที่ได้รับทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องสักครู่ และทำการเตรียมสารละลายเจลดังกล่าวใส่กระบอกฉีดยา (Syringe) เพื่อเตรียมฉีดเส้นใยโดยใช้วิธีอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning technique) โดยองค์ประกอบหลักของวิธีอิเล็กโทรสปินนิงคือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง (High voltage power supply) เครื่องฉีดสารละลายที่สามารถควบคุมอัตราการป้อนสารละลายได้ (Solution reservoir attached to capillary needle) และแผ่นโลหะรองรับเส้นใย (Collector) โดยในการฉีดเส้นใยนั้นจะใช้ภาวะที่ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ อัตราการป้อนสารละลาย 10 ไมโครลิตรต่อชั่วโมง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหัวเข็มฉีด 0.4 มิลลิเมตร และระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงแผ่นโลหะรองรับเท่ากับ 15 เซนติเมตร เมื่อได้เส้นใยซิลิกาแล้วนำเส้นใยที่ได้ไปอบในตู้อบดูดความชื้นอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน จากนั้นนำเส้นใยซิลิกาที่ได้รับไปเผา (Calcined) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ทำการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยซิลิกาโดยนำเส้นใยซิลิกาที่ทำการเผาแล้วมาแช่ด้วยกรดกรดไนตริกความเข้มข้น 2 M เพื่อเป็นการกำจัดสิ่งปนเปื้อนรวมถึงเป็นการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยซิลิกาด้วย ทำการแช่เป็นเวลา10 นาทีและจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นให้มี pH ประมาณ 7 จากนั้นนำเส้นใยซิลิกาที่ได้รับไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา [17] เริ่มจากทำการเตรียมสารละลายนิกเกิล 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งจะใช้นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตละลายในน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้เป็นสารละลายของนิกเกิลไนเตรทจากนั้นทำการแต้มสารละลายของนิกเกิลลงบน

เส้นใยซิลิกาโดยใช้วิธีการระบายบนเส้นใยให้ทั่วบนแผ่นกระจก จากนั้นนำแผ่นกระจกดังกล่าวไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืนหลังและนำมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะได้รับตัวเร่งปฏิกิริยา 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา

3.3.3 การเตรียมตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber)

การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิงของเอทานอล [16] โดยในปฏิกิริยานี้นอกจากจะมีประโยชน์ในการสังเคราะห์ไฮโดรเจนแล้วนั้นยังสามารถทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ โดยเริ่มต้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา “30NiSF” ในการทำปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิงของเอทานอล โดยภาวะที่ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์บนเส้นใยซิลิกาได้นั้นจะใช้ เอทานอล:น้ำ เท่ากับ 1:1 โมล ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้รับนั้นจะเกิดขึ้นและเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา

3.3.4 การล้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์

หลังจากการทำปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิงของเอทานอลซึ่งสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ได้นั้น นำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากนั้นนำมาล้างด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 M และกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3 M เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อเป็นการเอาโลหะนิกเกิลออกและเป็นการกำจัดสิ่งปนเปื้อนรวมถึงเป็นการปรับปรุงพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งมี pH ประมาณ 7 และนำคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ที่ได้รับไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CoFe/CNT-SiO_2 fiber catalyst)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์โดยวิธีการเคลือบฝัง (Incipient Wetness) เริ่มต้นจากทำการละลายโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตและ/หรือเหล็กไนเตรตโนนะไฮเดรตและ/หรือโพแทสเซียมไนเตรตในน้ำกลั่น จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวที่เตรียมได้ทำการผสมกับตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ในบีกเกอร์และนำไปทำการเคลือบฝังโดยใช้เครื่องอัลตร้าโซนิกเป็นเวลา 180 นาที เพื่อให้โลหะสามารถกระจายตัวได้ดีในตัวรองรับดังกล่าว จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนอะตอมของโคบอลต์ต่อโคบอลต์และเหล็กเท่ากับ 0-1 และร้อยละของโลหะผสมโคบอลต์และเหล็ก

เท่ากับ 10 และอัตราส่วนอะตอมของโพแทสเซียมต่อเหล็กเท่ากับ 0-10ใ นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้รับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/CNT-SiO_2 fiber, 10%Co-Fe(x)/CNT-SiO_2 fiber ; อัตราส่วน (x) คือ (Co/(Co+Fe) = 0-1), 10%Co-Fe(0.50)-K(y)/CNT-SiO_2 fiber ; อัตราส่วน(y) คือ K/Fe = 0-10

3.3.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (CoFe/SiO_2 fiber catalyst)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาโดยวิธีการเคลือบฝัง เริ่มต้นจากเตรียมสารละลายโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตและ/หรือเหล็กไนเตรตโนนะไฮเดรตและ/หรือโพแทสเซียมไนเตรตในน้ำกลั่น จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวที่เตรียมได้ ทำการระบายหรือทาบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาบนแผ่นกระจกจากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาข้ามคืน และนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนอะตอมของโคบอลต์ต่อโคบอลต์และเหล็กเท่ากับ 0-1 และร้อยละของโลหะผสมโคบอลต์และเหล็กเท่ากับร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SiO_2 fiber, 10%Co-Fe(x)/SiO_2 fiber ; อัตราส่วน(x) คือ (Co/(Co+Fe) = 0-1)

3.3.7 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization)

- <u>กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, (FESEM)</u>

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้ในการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบลักษณะทางสัญฐานวิทยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการตรวจสอบเพื่อวิเคราะห์โครงสร้าง รูปร่างลักษณะของพื้นผิวและความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง โดยในการในเทคนิคการวิเคราะห์จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีการเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุและองค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และรายงานในเชิงปริมาณได้

- <u>เทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD)</u>

เทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบของธาตุ และใช้ศึกษาการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพซึ่งพีคของธาตุแต่ละชนิดจะมีลักษณะที่เฉพาะตัว และเมื่อเพิ่มหรือลดปริมาณธาตุจะสามารถแสดงให้เห็นในกราฟที่ปรากฎโดยใช้หลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์เนื่องจากธาตุและสารประกอบต่างๆจะมีโครงสร้างที่มีความเฉพาะตัวที่แตกต่างกันซึ่งจะทำให้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์มีองศาที่แตกต่างกันไป และใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ในการวิเคราะห์ขนาดผลึกของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา

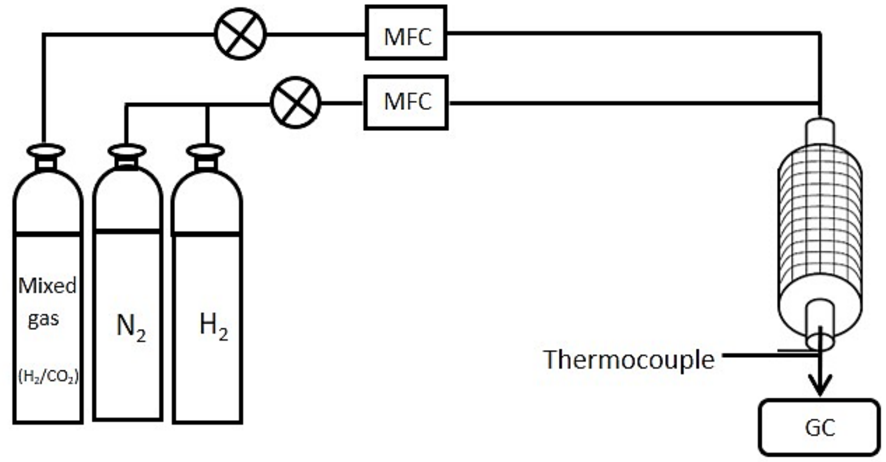
- เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน, (N_2 physisorption)

เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน เป็นเทคนิคที่ในใช้การศึกษาเพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของบรูนัวร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller; BET equation) และหาค่าปริมาตรและเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจากไอโซเทอมของการดูดซับ

3.3.8 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic performance)

ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ทำการทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งซึ่ง บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วงกลางของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์นั้นทำจากเหล็กสเตนเลสที่มีเตาให้ความร้อนหุ้มอยู่และทำการให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาภายใต้แก๊สไนโตรเจนโดยใช้อัตราการไหลเท่ากับ 80 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 10 นาทีเพื่อทำการไล่ความชื้นในตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิให้เป็น 380 องศาเซลเซียสภายใต้แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้อัตราการไหลเท่ากับ 80 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงเพื่อทำการดำเนินปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 25 บาร์ และใช้แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3:1 เพื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทุกๆ 30 นาทีโดยใช้เครื่องตรวจวัดคือแก๊สโครมาโทร กราฟี ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์จะใช้การตรวจสอบโดยเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟีระบบตรวจวัดแบบเทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal conductivity detector;TCD) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟีในระบบตรวจวัดที่เป็นเฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Flame ionization detector; FID) ซึ่งใช้สำหรับแยกผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆได้ ภาวะและเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์แสดงให้เห็นดังรูป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 3. 1 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

การทดสอบในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะประกอบด้วยเครื่องมือหลักๆ คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เครื่องควบคุมอุณหภูมิ เตาเผา เครื่องควบคุมระบบแก๊สและเครื่องมือวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโครมาโทกราฟีดังแสดงในรูปที่ 3.1

- **เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)**

ทำจากสเตนเลสสติลกันสนิม (Stainless steel) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 3/8" โดยจะทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในส่วนกลางของเครื่องปฏิกิกรณ์ซึ่งจะใช้ใยควอทซ์ (Quartz wool) เป็นชั้นกั้นเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางและไม่ให้สัมผัสกับแก๊สโดยตรงและยังเป็นการป้องกันการอุดตันของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในท่อ

- **เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)**

เครื่องควบคุมอุณหภูมิประกอบด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิอิเลคโทรนิกส์และเทอร์โมคัพเปิลที่เป็นอุปกรณ์วัดอุณหภูมิโดยตรงจากบริเวณส่วนกลางของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยระบบควบคุมนี้สามารถรองรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 0-600 องศาเซลเซียสที่แรงดันไฟฟ้า 220 โวลต์

- **เตาเผา (Furnace)**

เตาเผาเป็นส่วนที่ช่วยให้อุณหภูมิแก่เครื่องปฏิกรณ์โดยสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ 0-1200 องศาเซลเซียส ที่แรงดันไฟฟ้า 220 โวลต์

- **เครื่องควบคุมระบบแก๊ส (Gas controller system)**

เครื่องควบคุมระบบแก๊สจะทำหน้าที่ในการควบคุมอัตราการไหลของแก๊สที่จะเข้ามายังเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งแก๊สจะถูกควบคุมอัตราการไหลโดยอุปกรณ์ปรับแรงดันและวาล์วเปิดปิด โดยมีตัวตรวจวัดบอกค่าอัตราการไหลของแก๊สในระบบ

- **เครื่องมือการตรวจวัดสารผลิตภัณฑ์แก๊สโครมาโทรกราฟี (Gas chromatography)**

สารที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกส่งไปตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทรกราฟี โดยสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะตรวจวัดโดยเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟฟีในระบบตรวจวัดวิเคราะห์ที่เป็น Flame ionization detector ; FID ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งส่วนที่เป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะถูกตรวจวัดโดยเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟีในระบบตรวจวัดที่เป็น Thermal conductivity detector ;TCD โดยภาวะต่างๆของเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟีสามารถแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3. 1 ภาวะต่างๆของเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟี

แก๊สตัวพา (Carrier gas)	ฮีเลียม 99.995% (He)
	ไฮโดรเจน 99.99% (H_2)
ชนิดของคอลัมน์ (Column type)	TCD: Porapak Q
	FID: Unibeads C
อุณหภูมิในการเริ่มฉีดสาร (Injection temperature)	120°C
อุณหภูมิของคอลัมน์ (Column temperature)	โปรแกรมอุณหภูมิ
	130°C, 7.0 นาที
	200°C, 17.0 นาที
	อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 15°C/นาที
ชนิดของตัวตรวจวัด (Detector type)	Thermal conductivity detector (TCD)
	Flame ionization detector (FID)
อุณหภูมิของตัวตรวจวัด (Detector temperature)	200°C

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ (Monometallic catalyst) และทำการศึกษาในส่วนของตัวรองรับ (Support) ที่แตกต่างกัน และศึกษาอุณหภูมิ (Temperature) ที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ส่วนที่สองเป็นการศึกษาและเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้โลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วนต่างๆ (Bimetallic catalyst) บนตัวรองรับที่แตกต่างกันสองชนิดคือ เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ส่วนที่สามเป็นการศึกษาร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะคู่ที่มีการเติมตัวสนับสนุนโพแทสเซียม (K promoter) บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนที่สี่เป็นการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเติมตัวสนับสนุนโพแทสเซียม (CoFe-K/CNT-SiO_2 fiber catalyst) โดยอัตราส่วนต่างๆ บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.1 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

โดยทำการศึกษาในส่วนของตัวรองรับที่แตกต่างกันและอุณหภูมิที่แตกต่างกันเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 10Co/SiO_2 fiber, 10Co/SiO_2 porous และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสและให้ความดัน 25 บาร์ เพื่อทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์และเปรียบเทียบผลของตัวรองรับที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกันคือโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนและไม่มีรูพรุนของตัวรองรับ

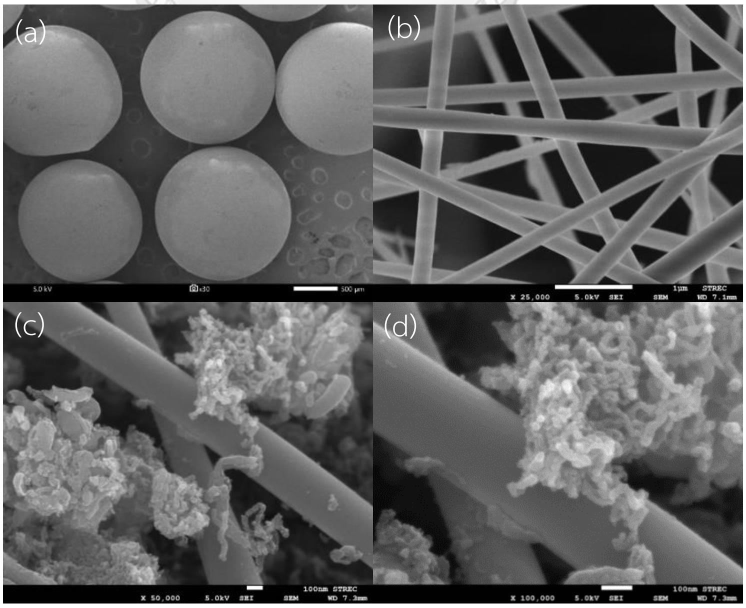
4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณสมบัติของตัวรองรับที่ต่างกันคือ เส้นใยซิลิกาแบบไม่มีรูพรุน (SiO_2 fiber; SF), ซิลิกาแบบมีรูพรุน (SiO_2 porous; SP) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์

(CNT-SiO_2 fiber; CNT-SF) และในส่วนนี้จะอธิบายลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณของพื้นที่ผิวจำเพาะ, คุณสมบัติ, โครงสร้าง, ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้ คือ Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), N_2 Physisorption (BET surface area), X-ray Diffraction (XRD),

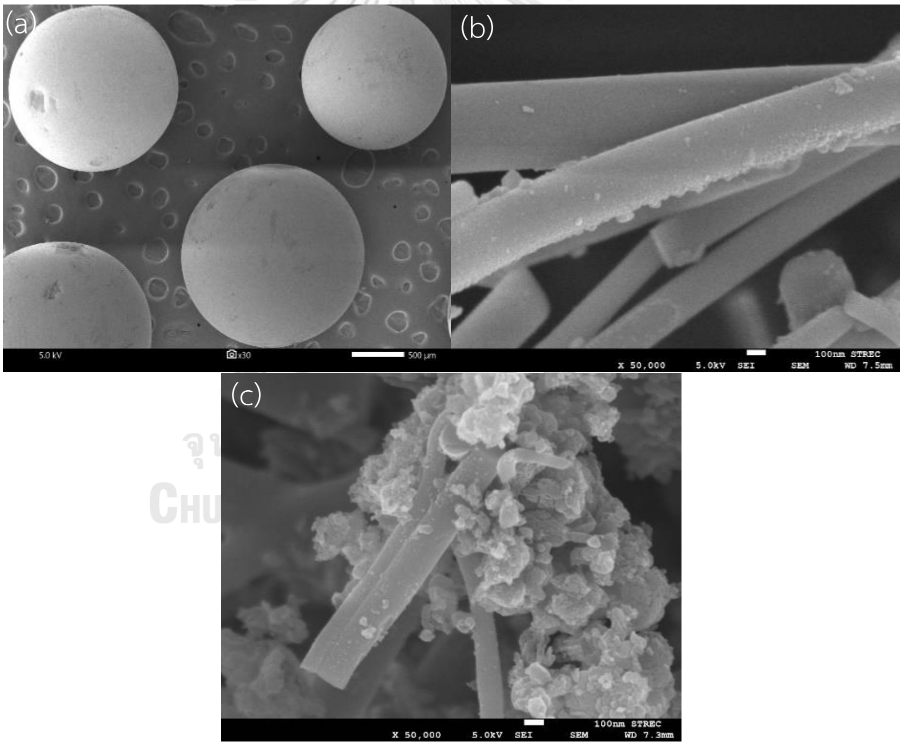
Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2-porous, 10Co/SiO_2 fiber และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber และในส่วนของตัวรองรับ SiO_2-porous, SiO_2 fiber และ CNT-SiO_2 fiber โดยทำการศึกษาจากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและพื้นผิวของตัวรองรับพบว่า SiO_2-porous มีลักษณะโครงสร้างเป็นทรงกลมซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 271.64 เมตร^2/กรัม และมีขนาดของรูพรุนเท่ากับ 13.92 นาโนเมตร และในส่วนของ SiO_2 fiber จะมีลักษณะโครงสร้างที่เป็นเส้นใยของซิลิกาซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 3.56 เมตร^2/กรัม และมีขนาดของรูพรุนเท่ากับ 0.0003 นาโนเมตร และ CNT-SiO_2 fiber จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เกิดขึ้นและเกาะตัวกันในลักษณะของท่อนาโนทิวบ์บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ ซึ่งก็คือการเกาะตัวของคาร์บอนในลักษณะที่เป็นท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์เติบโตออกไปซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 245.18 เมตร^2/กรัม และมีขนาดของรูพรุนเท่ากับ 6.06 นาโนเมตร [17]



รูปที่ 4. 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของตัวรองรับ (a) SiO_2-porous, (b) SiO_2 fiber และ (c), (d) CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

และในส่วนของการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาของ 10Co/SiO_2-porous, 10Co/SiO_2 fiber และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นพบว่า 10Co/SiO_2-porous นั้นมีค่อนข้างมีการกระจายตัวของโลหะที่ดีเนื่องจากบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับมีความเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ส่วนตัวเร่ง-ปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 fiber นั้นมีการกระจายตัวของโลหะที่ค่อนข้างเป็นกระจุก จากรูปที่ 4.2 (b) คือมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคโลหะขนาดเล็กบนพื้นผิวของเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์และจะเห็นได้ว่าผลึกของโคบอลต์นั้นไม่ได้มีการกระจายตัวบนเส้นใยซิลิกาทั้งหมด แต่จะมีเพียงบางส่วนของเส้นใยที่มีลักษณะขรุขระซึ่งก็คือการที่โลหะมาเกาะบริเวณดังกล่าว และตัวเร่งปฏิกริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber จากรูปที่ 4.2 (c) จะเห็นได้ว่าค่อนข้างมีการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สม่ำเสมอ ซึ่งจะช่วยส่งผลให้อนุภาคโลหะมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของโลหะได้ดีขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้น



รูปที่ 4. 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10Co/SiO_2-porous, (b) 10Co/SiO_2 fiber และ (c) 10Co/CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจนดังตารางที่ 4.1 โดยพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

จากตารางที่ 4.1 ในส่วนของตัวรองรับแสดงให้เห็นว่า ตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่ำที่สุดเนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างที่เป็นแบบไม่มีรูพรุน (Non-Porous structure) และยังสามารถยืนยันให้เห็นได้จากปริมาตรของรูพรุนรวมไปถึงขนาดของรูพรุนมีค่าที่ต่ำมาก จึงมีเพียงพื้นที่ผิวภายนอกเท่านั้นที่สามารถมีอัตรกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และจะใช้พื้นที่ผิวภายนอกสำหรับการทำปฏิกิริยาเท่านั้น ซึ่งต่างกับตัวรองรับที่มีลักษณะโครงสร้างแบบมีรูพรุน (Porous structure) คือซิลิกาที่โครงสร้างมีความเป็นรูพรุน (SiO_2-porous) และตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่ามาก และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกันนั้นจะแสดงให้เห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 fiber มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมโลหะเข้ามา ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการสะสมและรวมตัวกันของอนุภาคโลหะโคบอลต์บนพื้นผิวภายนอกของตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้น [17] และในส่วนของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 porous และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber นั้นมีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มโลหะเข้ามาเนื่องจากอนุภาคโลหะอาจจะเข้าไปอุดตันบริเวณรูพรุนของตัวรองรับดังกล่าวได้ และจากการใช้เทคนิค Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) เพื่อใช้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะที่เติมเข้ามา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber มีปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่ค่อนข้างใกล้เคียงกับการเตรียมทางทฤษฎีที่สุด คือร้อยละ 9.61 โดยน้ำหนัก และจากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer เพื่อศึกษาขนาดอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 fiber นั้นมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคโลหะสูงสุดเนื่องจากมีขนาดของอนุภาคโลหะที่ใหญ่ที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับชนิดอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับดังกล่าวที่มีความเป็นเส้นใยและไม่มีรูพรุนทั้งยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะอย่างจำกัดจึงทำให้โลหะเกิดการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น ส่งผลให้โลหะมีขนาดอนุภาคใหญ่

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุน ปริมาณของโลหะ และขนาดของอนุภาคโลหะโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งในตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดของรูพรุน (nm)	ปริมาณ Co* (wt%)	ขนาดอนุภาค Co** (nm)
SiO_2 porous	271.64	0.94	13.92	-	-
SiO_2 fiber	3.56	0.00035	0.39	-	-
CNT-SiO_2 fiber	245.18	0.37	6.06	-	-
10Co/SiO_2 porous	223.43	0.74	13.24	7.73	16.5
10Co/SiO_2 fiber	5.42	0.01	7.51	13.53	26.5
10Co/CNT-SiO_2 fiber	173.61	0.27	6.16	9.61	7.1

*ปริมาณโลหะโคบอลต์คำนวณได้จากการใช้เทคนิค EDS

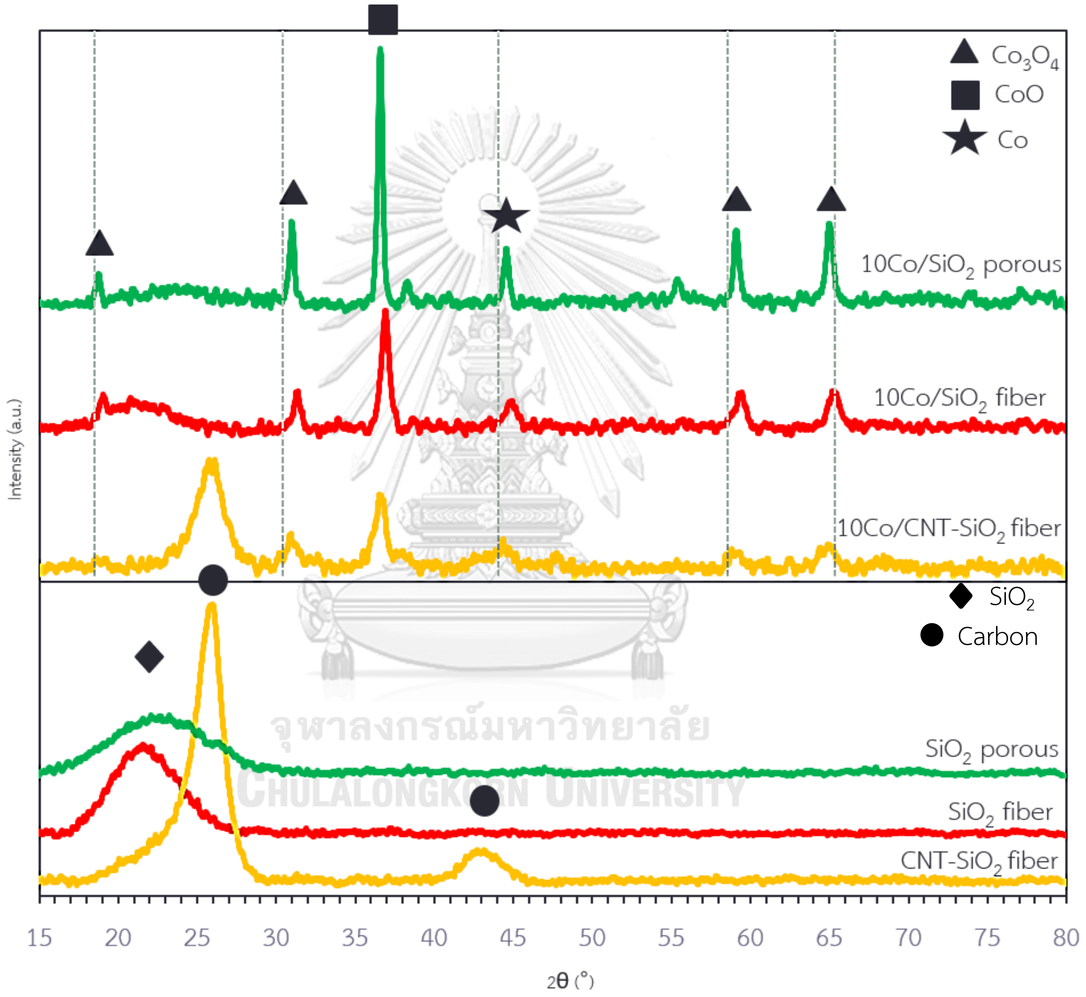
**เส้นผ่านศูนย์กลางของโลหะคำนวณได้จากเทคนิคจาก XRD

X-ray Diffraction (XRD)

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อดูการกระจายตัวของอนุภาคโลหะทั้งในส่วนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าในส่วนของตัวรองรับทั้ง 3 ชนิดคือ SiO_2 porous, SiO_2 fiber และ CNT-SiO_2 fiber นั้นจากรูปที่ 4.3 พบว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกซิลิกาที่ 2θ เท่ากับ 21.3° [42, 43] ซึ่งสามารถพบได้ในตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และซิลิกาแบบมีรูพรุน (SiO_2 porous) และในตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) นั้นจะพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกคาร์บอนที่ 2θ เท่ากับ 25.9° ซึ่งมีความเข้มของพีคสูงและที่ 2θ เท่ากับ 42.6° ซึ่งพีคมีลักษณะค่อนข้างกว้างและมีความเข้มข้นของพีคต่ำ [16, 17]

และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับต่างๆ คือ 10Co/SiO_2 porous, 10Co/SiO_2 fiber และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber จะพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกโคบอลต์ (II, III) ออกไซด์ Co_3O_4 ที่ 2θ เท่ากับ 19.0°, 31.6°, 38.6°, 55.8°, 59.7°, 65.2° และ CoO ที่ 2θ เท่ากับ 36.7° และพีคของโลหะโคบอลต์ Co ที่ 2θ เท่ากับ 44.5° [44-47] โดยพีคดังกล่าวที่ปรากฏจะพบได้ในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกัน และจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRD ยังแสดงให้เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber นั้นมีการกระจายตัวของโลหะได้ดีเนื่องจากความเข้มข้นของพีคที่ปรากฏค่อนข้างมีความเข้มข้นที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ใช้ตัวรองรับชนิดอื่นๆ และเนื่องจากอนุภาคของโลหะโคบอลต์นั้นมีขนาดเล็กดังแสดงใน

ตารางที่ 4.1 ส่งผลให้สามารถกระจายตัวได้ดีในตัวรองรับดังกล่าว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น $10Co/SiO_2$ fiber ซึ่งมีขนาดอนุภาคของโลหะที่ใหญ่ที่สุดเนื่องจากโลหะจะมีอันตรกิริยากับตัวรองรับที่ค่อนข้างอ่อน (Weak interaction) และสามารถเกาะได้เพียงบริเวณพื้นที่ผิวภายนอกเท่านั้น จึงมีโอกาสที่เกิดการเกาะกลุ่มและรวมตัวกันของอนุภาคโลหะได้ง่ายส่งผลให้เกิดการกระจายตัวที่ไม่ดีบนตัวรองรับดังกล่าว และแสดงให้เห็นได้จากความเข้มข้นของพีคจากเทคนิค XRD ที่ค่อนข้างมีความเข้มข้นของพีคที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น



รูปที่ 4. 3 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน คือ $CNT-SiO_2$ fiber, SiO_2 fiber, SiO_2 porous, 10Co/ $CNT-SiO_2$ fiber, $10Co/SiO_2$ fiber และ $10Co/SiO_2$ porous ตามลำดับ

4.1.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

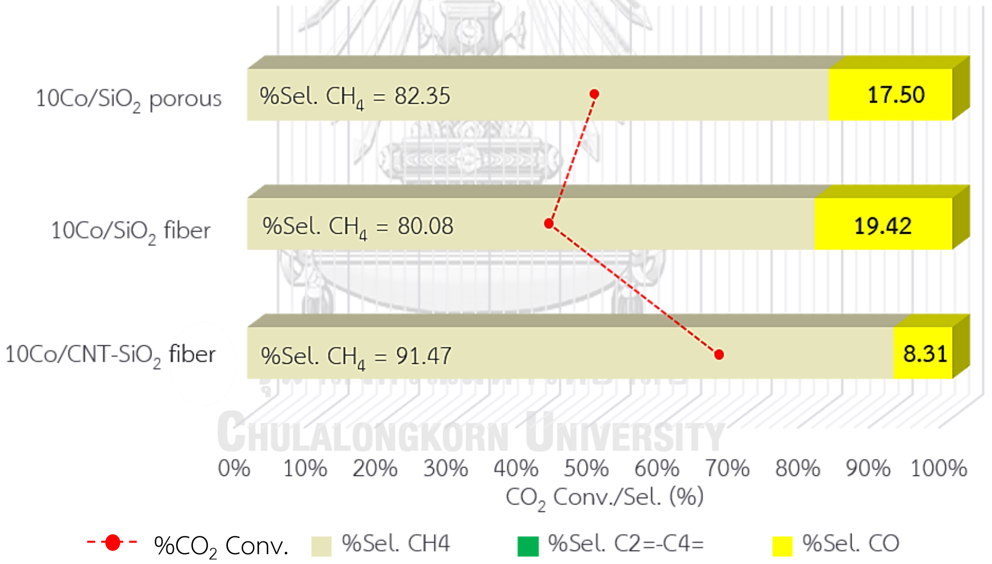
4.1.2.1 ผลของตัวรองรับ

การศึกษาผลของตัวรองรับที่แตกต่างกันจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักคือ 10Co/SiO_2 porous, 10Co/SiO_2 fiber และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 hydrogenation) โดยภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ ระยะเวลา 4 ชั่วโมง และทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนแก๊สเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และให้อัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล หลังทำปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber จะให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 Conversion) สูงที่สุดเท่ากับ 63.44% และยังให้ร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์ (%Sel. CO) ต่ำที่สุดเท่ากับ 8.31% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟท์และปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปนั้นเกิดได้ดี คือมีประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และยังให้ร้อยละการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นมีเทน (%Sel. CH_4) สูงที่สุดถึง 91.47% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงและอนุภาคโลหะโคบอลต์นั้นมีขนาดเล็กซึ่งสามารถกระจายตัวที่ดีได้ดีบนตัวรองรับดังกล่าวและคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) นั้นยังมีโครงสร้างที่เฉพาะตัวคือ จะมีโครงสร้างที่เป็นพื้นผิวแบบเปิด (Open structure) ของเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และโครงสร้างที่เป็นท่อ (Tubular structure) ที่มีความเป็นรูพรุนของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT) ซึ่งจะช่วยลดข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลและความร้อนได้ดีขึ้น และยังช่วยให้มีความดันลดต่ำอีกด้วย (Pressure drop) ทั้งยังมีเสถียรภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 porous และ 10Co/SiO_2 fiber แต่การใช้โลหะเดี่ยวโคบอลต์เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะให้ผลิตภัณฑ์หลักที่เป็นมีเทน

ตารางที่ 4.2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกันในภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล

Support	% CO_2 conversion	%Sel. CH_4	%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$	%Sel. CO
10Co/SiO_2 porous	46.88	82.35	0.00052	17.50
10Co/SiO_2 fiber	39.34	80.08	0.00013	19.42
10Co/CNT-SiO_2 fiber	63.44	91.47	0.0006	8.31

*W/F = 10 $g_{(cat)}$·h/mol



รูปที่ 4. 4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกัน

CHULALONGKORN UNIVERSITY

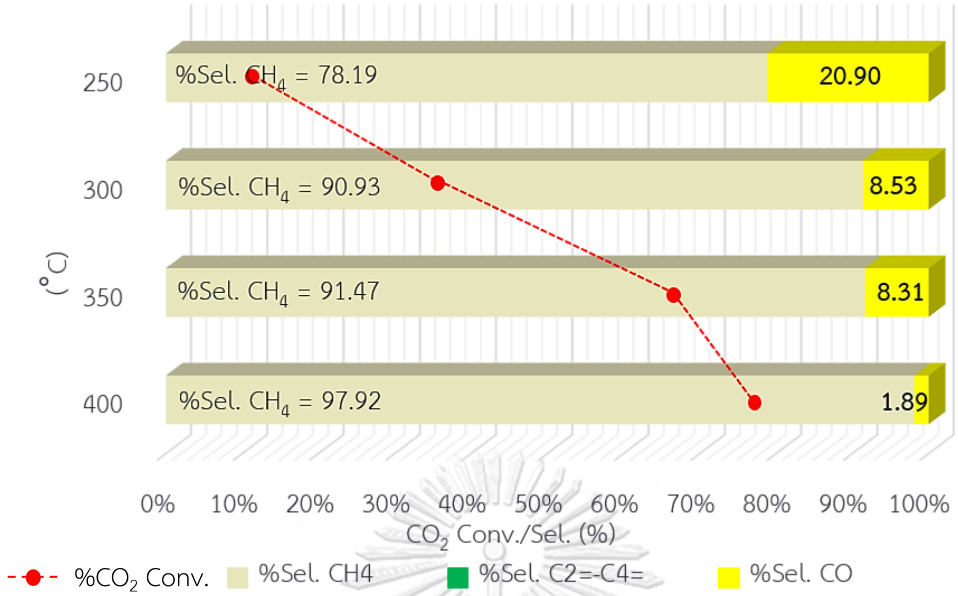
4.1.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Temperature)

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่อุณหภูมิ 250 - 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (10Co/CNT-SiO_2 fiber) ในการทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) เพิ่มสูงขึ้นและให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนสูงขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการให้อุณหภูมิที่สูงจะช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและเป็นการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาของการผลิตมีเทน (Methanation) ส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักที่เป็นมีเทน และถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) สูง แต่ด้วยข้อจำกัดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งเป็นตัวรองรับนั้น หากใช้อุณหภูมิสูงจนเกินไปจะส่งผลให้เกิดการสลายตัวของคาร์บอนกลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ได้ จึงส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสนั้นเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงและร้อยละของผลิตภัณฑ์คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าที่ต่ำ

ตารางที่ 4. 3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 250-400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล

Temperature (°C)	% CO_2 conversion	%Sel. CH_4	%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$	%Sel. CO
250	9.43	78.19	0	20.90
300	32.57	90.93	0.0009	8.53
350	63.44	91.47	0.0006	8.31
400	73.32	97.92	0.0007	1.89

*W/F = 10 $g_{(cat)}$·h/mol



รูปที่ 4. 5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่าง (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic CoFe based catalyst) ที่มีอัตราส่วนของโลหะที่แตกต่างกันโดยใช้ตัวรองรับที่แตกต่างกันสองชนิดคือ เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์

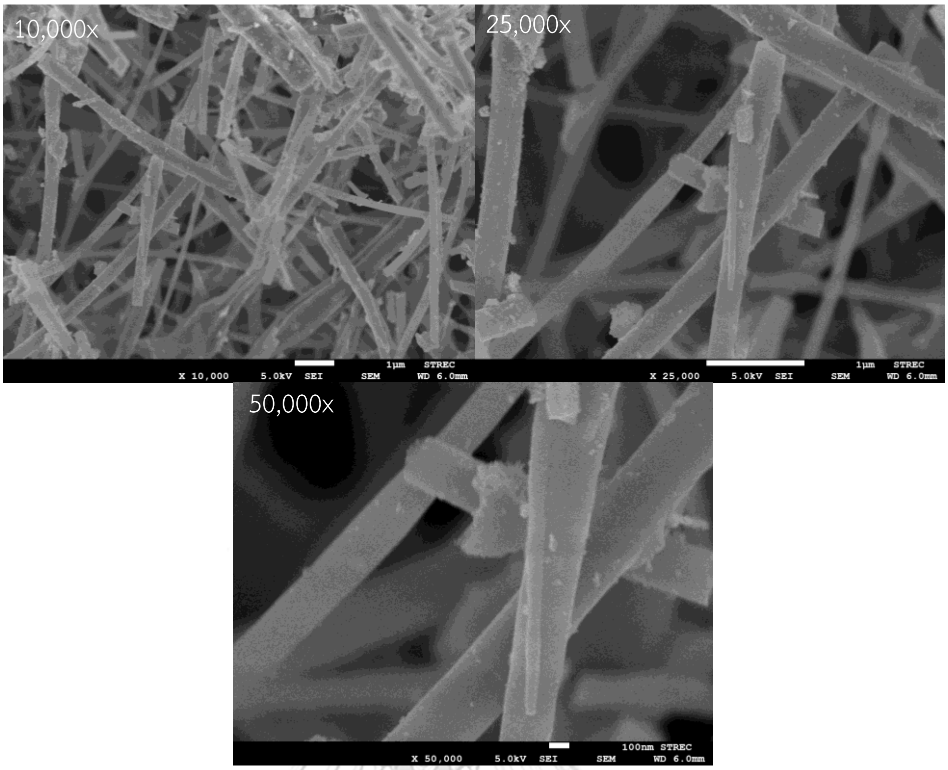
การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างโลหะโคบอลต์และเหล็ก $x = \frac{Co}{(Co+Fe)}$ เท่ากับ 0-1 (Atomic ratio = 0, 0.20, 0.50, 0.80, 1) โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) คือ 10CoFe(x)/SiO_2 fiber และ 10CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา})}$·ชั่วโมง/โมล และทำการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ CoFe(x)/SiO_2 fiber (Catalyst characterization)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โลบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมที่แตกต่างกัน 10CoFe(x)/SiO_2 fiber โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและพื้นผิว พบว่ามีลักษณะของกลุ่มก้อนของโลหะขนาดเล็กเกาะกระจายตัวบนพื้นผิวของเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ ซึ่งแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.6 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)/SiO_2 fiber ที่กำลังขยายต่างๆจะเห็นได้ว่าค่อนข้างมีกลุ่มก้อนขนาดเล็กของอนุภาคโลหะกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4. 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)/SiO_2 fiber ที่กำลังขยาย 10,000x, 25000x, 50,000x ตามลำดับ

N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ (SiO_2 fiber) สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน ดังตารางที่ 4.4 พบว่าตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) ที่ยังไม่มีการเติมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่ำที่สุด เนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุน (non-porous structure) และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับ 10Co/SiO_2 fiber มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเติมโลหะเข้ามาจะส่งผลให้เกิดการสะสมและรวมกันของอนุภาคโลหะโคบอลต์บนพื้นที่ผิวภายนอกของตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์จึงทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มสูงขึ้น [17] และเมื่อมีการเติมเหล็กเพิ่มเข้ามา (10%CoFe(x)/SiO_2 fiber) ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการสะสมตัวของอนุภาคโลหะสองชนิดที่แตกต่างกันเมื่อเพิ่มเข้ามาและอาจส่งผลให้อนุภาคของโลหะมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4. 4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของโลหะบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Co/SiO_2 fiber และ 10%CoFe(0.50)/SiO_2 fiber

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดของรูพรุน (nm)	ปริมาณโลหะ Co* (wt%)	ปริมาณโลหะ Fe* (wt%)	ขนาดอนุภาค CoFe** (nm)
SiO_2 fiber (SF)	3.56	0.00035	0.39	-	-	-
10Co/SF	5.42	0.01	7.51	13.53	-	26.5
10CoFe(0.50)/SF	11.48	0.02	7.96	4.65	4.10	10.8

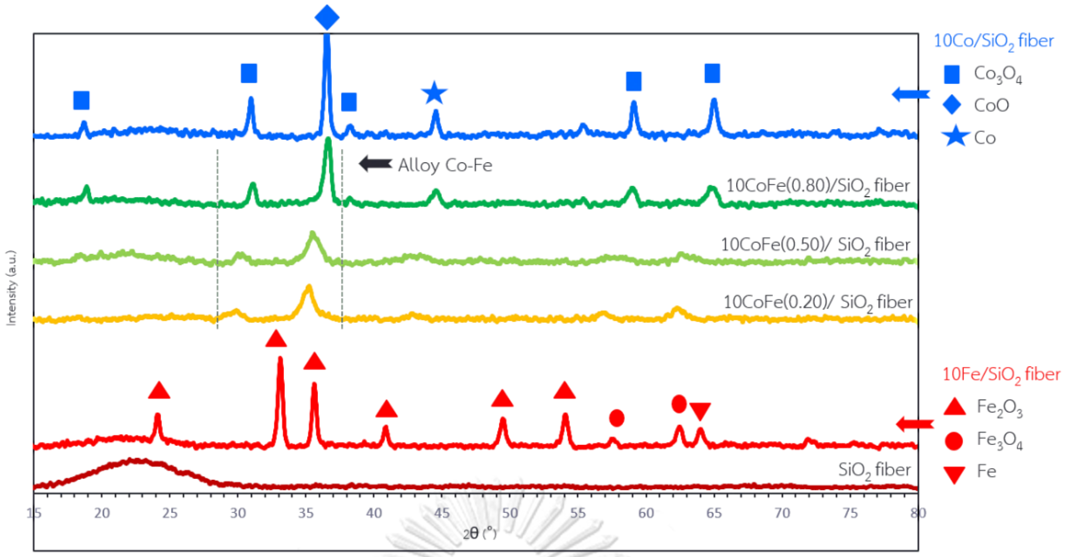
*ปริมาณโลหะคำนวณได้จากการใช้เทคนิค EDS

**เส้นผ่านศูนย์กลางของโลหะคำนวณได้จากเทคนิคจาก XRD

X-ray Diffraction (XRD)

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) ที่อัตราส่วนโดยอะตอม (Atomic ratio) ของโลหะที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0-1 จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SiO_2 fiber นั้นปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกโคบอลต์ (II, III) ออกไซด์ Co_3O_4 ที่ 2θ เท่ากับ 19.0°, 31.6°, 38.6°, 55.8°, 59.7°, 65.2° และ CoO ที่ 2θ เท่ากับ 36.7° และพีคของโลหะโคบอลต์ Co ที่ 2θ เท่ากับ 44.5° และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe/SiO_2 fiber นั้นปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกเหล็ก (II, III) ออกไซด์ Fe_2O_3 ที่ 2θ เท่ากับ 24.1°, 32.1°, 35.6°, 40.6°, 49.5°, 54.1° และ Fe_3O_4 ที่ 2θ เท่ากับ 57.0°, 62.0° และพีคของโลหะเหล็ก Fe ที่ 2θ เท่ากับ 64.1° [47-49] และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะต่างๆ (x เท่ากับ 0.20, 0.50, 0.80) จะพบพีคของอัลลอยโคบอลต์และเหล็ก (Alloy Co-Fe) ซึ่งพีคนั้นจะชิฟต์มาอยู่ในช่วง 2θ เท่ากับ 30 - 36° [50-55] ซึ่งไม่สามารถแยกเป็นพีคของโลหะเดี่ยวโคบอลต์และเหล็กได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4. 7 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์คือ SiO2 porous, 10Fe/SiO_2 fiber, 10CoFe(0.20)/SiO_2 fiber, 10CoFe(0.50)/SiO_2 fiber, 10CoFe(0.80)/SiO_2 fiber และ10Co/SiO_2 fiber ตามลำดับ

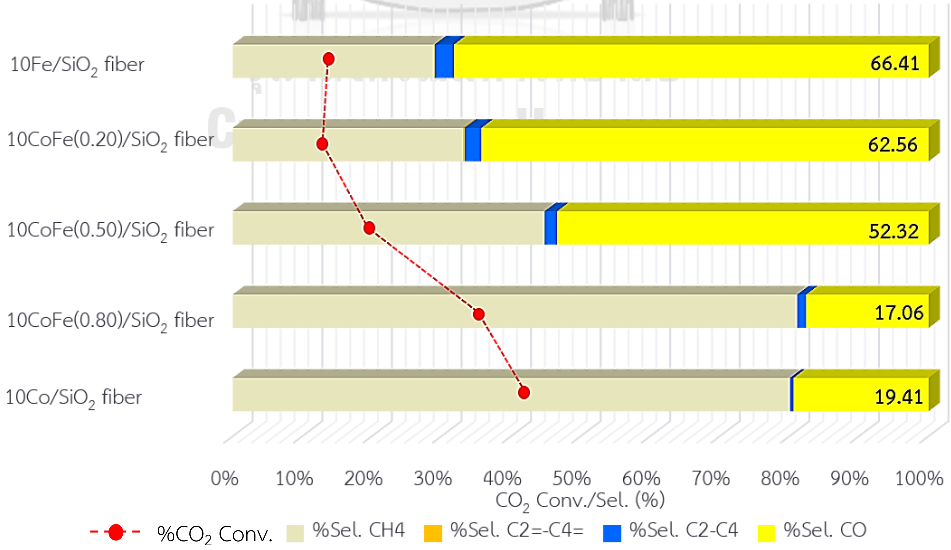
4.2.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0-1 ($\frac{Co}{Co+Fe}$ = 0-1) เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic CoFe catalyst) ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์และเหล็กเท่ากับ 10 และมีเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) เป็นตัวรองรับ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงเหล็กเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe/SiO_2 fiber จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) ที่มีค่าค่อนข้างต่ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากเหล็กนั้นมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำกว่าโคบอลต์และยังให้ร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (%Selectivity CO) ที่มีค่าสูงถึง 66.41% จึงส่งผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ต่ำ และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะพบว่าจะส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อโลหะโคบอลต์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากโลหะโคบอลต์นั้นมีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ดีและให้ร้อยละการเลือกเกิดของมีเทนสูง (%selectivity CH_4) [12, 28] เมื่อยิ่งมีการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนสูงขึ้นเช่นกัน และอีกส่วนที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับตัวรองรับที่นำมาใช้ เนื่องจากเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำมากและไม่มีความเป็นรูพรุน (non-porous) เมื่อใช้ระยะเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาเป็น

เวลานานอาจส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันหรือเกาะกลุ่มกันของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีอนุภาคของโลหะขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากมีอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับที่ค่อนข้างอ่อน (Weak interaction) จึงเกิดการสะสมและรวมตัวกันของอนุภาคโลหะได้ง่าย จึงส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย (Agglomerated)

ตารางที่ 4. 5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์ ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล

Catalyst	% CO_2 conversion	%Sel. CH_4	%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$	%Sel. C_2-C_4	%Sel. CO
10Fe/SF	11.12	28.19	0.0724	2.69	66.41
10CoFe(0.20)/SF	11.01	32.19	0.2512	2.35	62.56
10CoFe(0.50)/SF	17.58	43.91	0.0171	1.75	52.32
10CoFe(0.80)/SF	32.44	78.65	0.0145	1.23	17.06
10Co/SF	39.34	80.08	0.00013	0.49	19.41

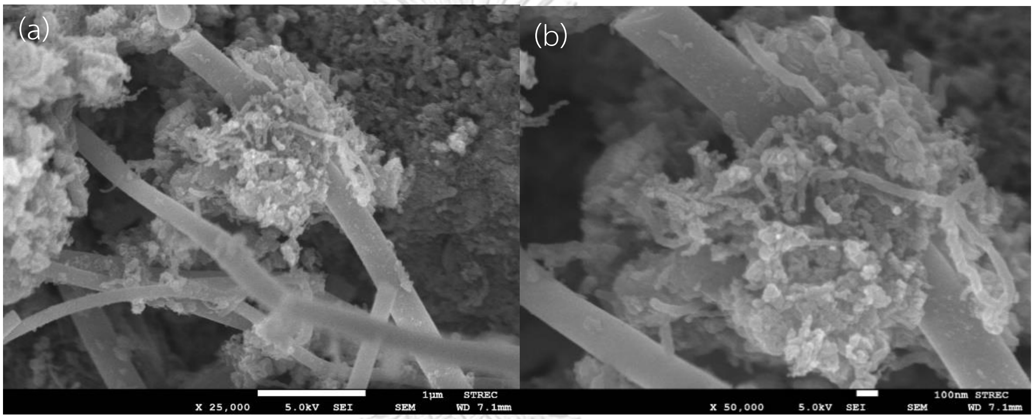


รูปที่ 4. 8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์ในการทำปฏิกิริยา

4.2.3 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา bimetallic CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber (Catalyst characterization)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมที่แตกต่างกัน 10CoFe(x)/SiO_2 fiber โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ามีการกระจายตัวของโลหะค่อนข้างดีบนพื้นผิวของตัวรองรับทั้งบนเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ เนื่องจากไม่พบลักษณะที่เป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับดังกล่าว



รูปที่ 4. 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)/CNT-SiO_2 fiber ที่กำลังขยาย (a) 25000x และ (b) 50,000x ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจนดังแสดงในตารางที่ 4.6 โดยจากตารางแสดงผลของการวิเคราะห์ของตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT- SiO_2 fiber) และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber ที่มีอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะโคบอลต์เหล็กเท่ากับ 0-1 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเปรียบเทียบในส่วนของตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) ที่ยังไม่มีการเติมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 245.18 m^2/g เนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่มีความเป็นท่อของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT) ที่เกิดขึ้นจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น และเมื่อทำการเพิ่มโลหะเข้ามาคือเป็นในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และเหล็กนั้น (10CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber catalyst) นั้นพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง แต่ในส่วนของปริมาตรและ

ขนาดของรูพรุนที่ค่อนข้างไกล้เคียงกันและจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าในทุกๆ อัตราส่วนของโลหะที่แตกต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber จะมีปริมาณของโลหะที่ค่อนข้างใกล้เคียงกับทางทฤษฎีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อทำการศึกษาขนาดอนุภาคของโลหะโดยสมการของ Scherrer พบว่าโลหะนั้นมีขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับและมีการกระจายตัวของโลหะได้ดีกว่า

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(x)/CNT-SiO_2 fiber; x=0-1

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาณโลหะ Co* (wt%)	ปริมาณโลหะ Fe* (wt%)	ขนาดอนุภาค CoFe** (nm)
CNT-SiO_2 fiber	245.18	0.37	6.06	-	-	-
10Fe/CNT-SF	190.63	0.29	5.99	-	10.91	14.4
10CoFe(0.20)/CNT-SF	183.87	0.29	6.37	1.48	6.57	15.4
10CoFe(0.50)/CNT-SF	179.83	0.29	6.52	5.34	10.72	13.5
10CoFe(0.80)/CNT-SF	175.29	0.28	6.35	6.39	3.36	7.3
10Co/CNT-SF	173.61	0.28	6.16	9.61	-	7.1

*ปริมาณของโลหะคำนวณได้จากการใช้เทคนิค EDS

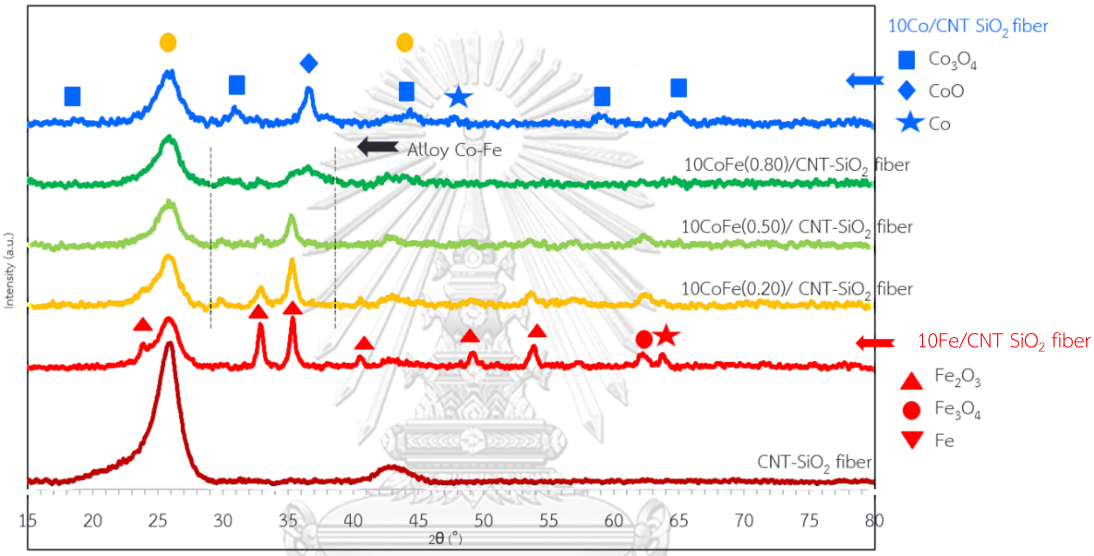
**เส้นผ่านศูนย์กลางของโลหะคำนวณได้จากเทคนิคจาก XRD

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

X-ray Diffraction (XRD)

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อดูการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ (CNT-SiO_2 fiber) ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0-1 จะเห็นได้ว่าลักษณะของการปรากฎพีคจะมีแนวโน้มเป็นไปในแนวทางเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เส้นใยซิลิกาเป็นตัวรองรับคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber นั้นปรากฎพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกโคบอลต์ (II, III) ออกไซด์ Co_3O_4 ที่ 2θ เท่ากับ 19.0°, 31.6°, 38.6°, 59.7°, 65.2° และ CoO ที่ 2θ เท่ากับ 36.7° และพีคของโลหะโคบอลต์ Co ที่ 2θ เท่ากับ 44.5° และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe/SiO_2 fiber นั้นปรากฎพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของผลึกเหล็ก (II, III) ออกไซด์ Fe_2O_3 ที่ 2θ เท่ากับ

24.1°, 33.1°, 35.6°, 40.6°, 49.5°, 54.1° และ Fe_3O_4 ที่ 2θ เท่ากับ 57.0°, 62.0° และพีคของโลหะเหล็ก Fe ที่ 2θ เท่ากับ 64.1° และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะต่างๆ (0.20, 0.50, 0.80) จะพบพีคของอัลลอยโคบอลต์และเหล็ก (Alloy Co-Fe) ซึ่งพีคนั้นจะชิฟต์มาอยู่ในช่วง 2θ เท่ากับ 30 - 36° และไม่สามารถแยกเป็นพีคของโลหะเดี่ยวโคบอลต์และเหล็กได้โดยการปรากฏพีคดังกล่าวมีลักษณะตรงกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ และในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับนั้นจะพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของคาร์บอนที่ 2θ เท่ากับ 25.9 และ 42.6



รูปที่ 4.10 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์คือ CNT-SiO_2 fiber, 10Fe/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe(0.20)/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe(0.50)/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe(0.80)/CNT-SiO_2 fiber และ10Co/CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

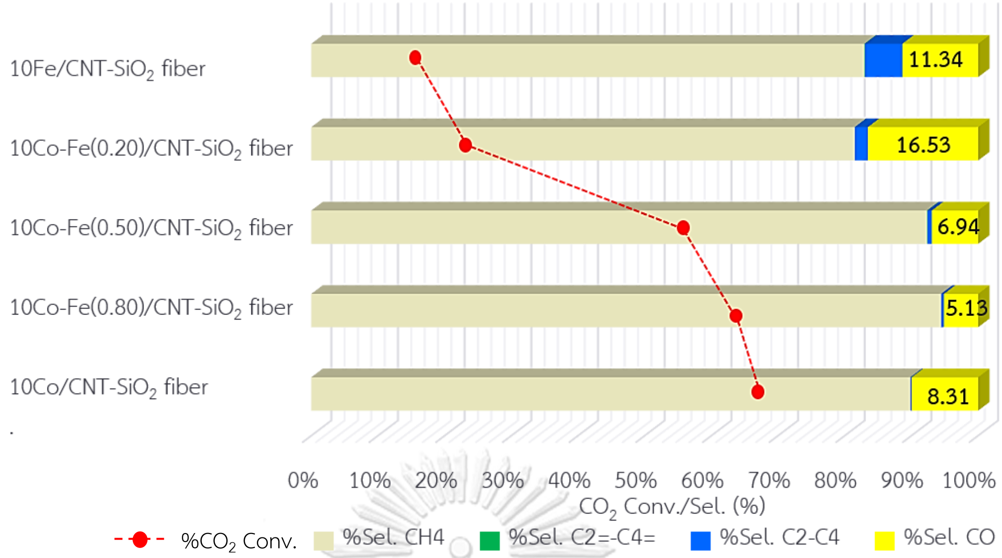
4.2.4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะโคบอลต์และเหล็กที่แตกต่างกัน ($\frac{Co}{Co+Fe}$ = 0-1) เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่ง-ปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic CoFe catalyst) ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์และเหล็กเท่ากับ 10 และมีคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) เป็นตัวรองรับ พบว่าผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO_2 conversion) มีแนวโน้มเป็นไปในแนวทางเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ คือ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงเหล็กเป็นโลหะเดี่ยวจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำ และเมื่อเพิ่ม

อัตราส่วนของโลหะนั้นจะส่งผลให้ค่าของการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะหรือมีอัตราส่วนของโลหะโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากโคบอลต์นั้นมีประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยาทั้งยังเป็นที่นิยมในการนำมาใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งจะช่วยส่งผลทำให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงและยังให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นมีเทนสูงเช่นกัน ซึ่งโลหะโคบอลต์นั้นมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟท์ และจากตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมต่างๆเพื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้รับยังคงเป็นมีเทนเป็นหลัก (ร้อยละ 90 โดยประมาณ) และยังคงไม่ให้ผลิตภัณฑ์ประเภทโอเลฟินส์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้นั้นจำเป็นจะต้องมีการเติมตัวสนับสนุน เช่น โลหะในหมู่อัลคาไล (Alkali metal) เป็นต้น เพื่อช่วยในการส่งเสริมให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์

ตารางที่ 4.7 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{\text{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}}$·ชั่วโมง/โมล

Catalyst	% CO_2 conversion	%Sel. CH_4	%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$	%Sel. C_2-C_4	%Sel. CO
10Fe/CNT-SF	13.09	82.78	0.0706	5.6	11.34
10CoFe(0.20)/CNT-SF	20.46	81.44	0.0159	1.96	16.53
10CoFe(0.50)/CNT-SF	53.46	92.19	0.0676	0.64	6.94
10CoFe(0.80)/CNT-SF	60.09	94.45	0.0009	0.42	5.13
10Co/CNT-SF	63.44	91.46	0.0007	0.18	8.31



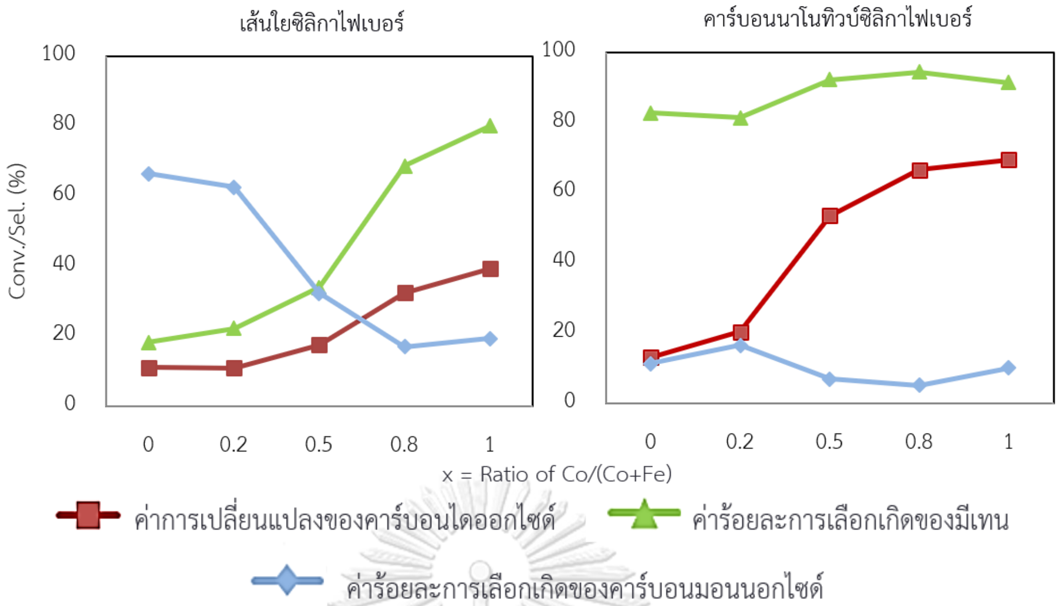
รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมตั้งแต่ 0-1 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ในการทำปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2.5 เปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber)

ศึกษาผลของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วน 0-1 คือ 10CoFe(x); (x= $\frac{Co}{Co+Fe}$ = 0-1) บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียสและความดัน 25 บาร์ พบว่า ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าในทุกๆอัตราส่วนของโลหะโคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic CoFe catalyst) และจากรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวรองรับทั้งสองชนิดเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะจะส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) มีค่าเพิ่มสูงขึ้นซึ่งมีแนวโน้มเป็นไปในแนวทางเดียวกัน แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นคาร์บอน-นาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์นั้นมีแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าในทุกๆอัตราส่วนของโลหะ และเมื่อสังเกตค่าร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์พบว่าตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์นั้นจะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์ (%Sel. CO) ที่ค่อนข้างต่ำ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งมีความสามารถที่ดีในการเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟต์และปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ ทั้งนี้เนื่องมากจากการมีอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ที่มีความแข็งแรงกว่า (Strong interaction) และเนื่องจากการที่อนุภาคของโลหะนั้นมีขนาดเล็กจึงสามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับดังกล่าว ทั้งยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าจึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยา และยังยืนยันให้เห็นว่าการใช้เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับนั้นไม่มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตโอเลฟินส์ ทั้งนี้เนื่องจากการดำเนินปฏิกิริยานั้นใช้ระยะเวลานาน จึงอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายโดยจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคโลหะ (Agglomerated) ทำให้มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น เนื่องจากการมีอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับค่อนข้างอ่อน (Weak interaction) และมีพื้นที่ผิวที่ต่ำมากจึงเกิดการรวมหรือสะสมกันของอนุภาคโลหะซึ่งเป็นการสะสมและซ้อนทับกันของบริเวณกัมมันต์ (Active site) และส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาได้ต่ำ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4. 12 การเปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอัตราส่วนระหว่างโลหะโคบอลต์และเหล็กเท่ากับ 0-1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.3 ศึกษาผลของการเติมโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์-เหล็ก (CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber catalyst) ที่มีการเติมตัวสนับสนุน (Promoter)

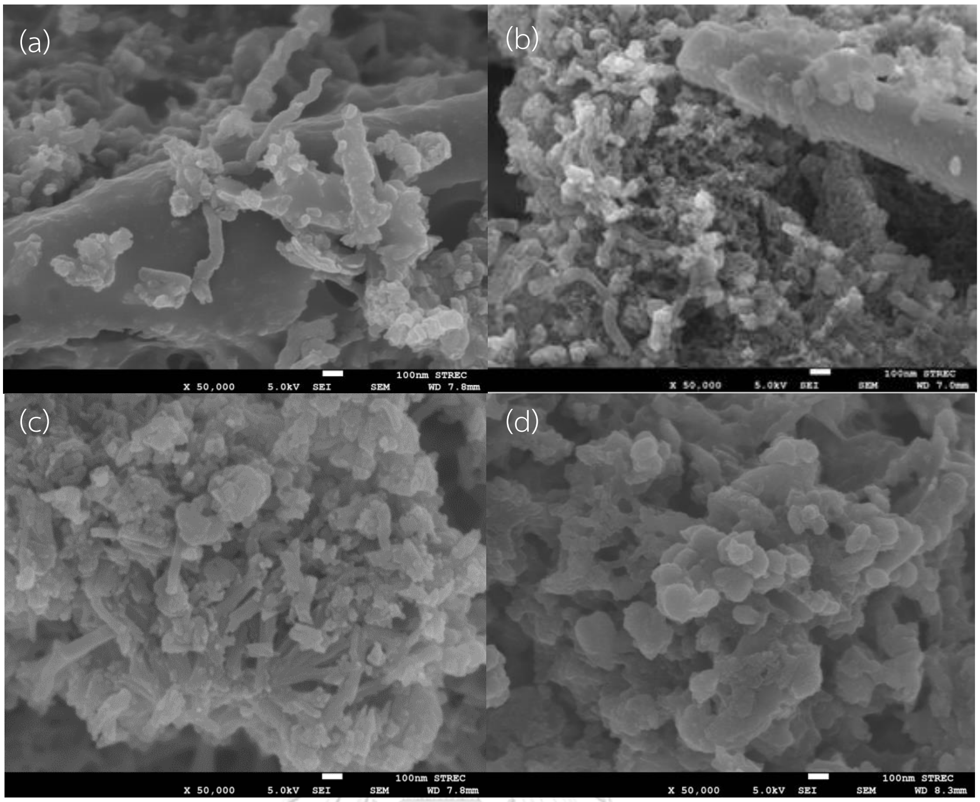
ศึกษาผลของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber ที่ถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง และเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์และเหล็กร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนัก และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสความดัน 25 บาร์ อัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล และทำการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะโคบอลต์และเหล็กที่ร้อยละโดยน้ำหนักที่ต่างกันคือ 10, 20, 30 และ 40 โดยในส่วนนี้จะทำการอธิบายลักษณะโครงสร้างปริมาณของพื้นที่ผิวจำเพาะ คุณสมบัติ และลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้ คือ Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), N_2 Physisorption (BET surface area) และ X-ray Diffraction (XRD)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยารองพบว่า เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์และเหล็กในปริมาณเพิ่มขึ้นจะแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของโลหะจะเกิดการสะสมและรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ขึ้นที่บนบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับที่เป็นทั้งซิลิกาไฟเบอร์และท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปคือ ที่บริเวณตัวรองรับจะถูกปกคลุมและเต็มไปด้วยการสะสมของกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะที่มีปริมาณมากขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อมีการเกาะตัวกันของอนุภาคโลหะอย่างหนาแน่นทำให้พื้นที่บริเวณกัมมันต์ (Active site) นั้นลดลงเนื่องจากมีการสะสมและซ้อนทับกันของอนุภาคโลหะ ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายและยังส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4. 13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, (b) 20CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, (c) 30CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber และ (d) 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจนดังตารางที่ 4.8 โดยพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนนั้นสามารถคำนวณได้โดยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะโคบอลต์และเหล็กในร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันคือ 10, 20, 30 และ 40 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์และเหล็กจะส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากด้วยลักษณะทางโครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีขนาดเล็กมาก เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโลหะในปริมาณที่มากขึ้นจะสามารถเกิดการอุดตันบริเวณท่อของคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้และยังส่งเสริมให้เกิดการสะสมกันของอนุภาคโลหะที่เพิ่มเข้ามามากขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของท่อของคาร์บอนนาโนทิวบ์และเส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ ทำให้เกิดเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง และยังยืนยันให้เห็นได้จากการคำนวณของขนาดอนุภาคโลหะโดยใช้สมการ

ของ Scherrer พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโลหะสูงขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคของโลหะนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงให้เห็นจากตารางที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 105.95 m^2/g และเมื่อเติมปริมาณของโลหะมากขึ้นเป็น 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงอย่างชัดเจนเหลือเพียง 22.76 m^2/g

ตารางที่ 4. 8 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเพิ่มปริมาณของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (x)CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาณ (wt%)			ขนาดอนุภาค (nm)	
				Co*	Fe*	K*	CoFe**	K**
10CoFe/CNT-SF	179.83	0.29	6.52	5.32	10.72	-	13.5	-
10CoFe-1K/CNT-SF	105.95	0.21	8.15	8.34	15.15	4.28	6.8	10.8
20CoFe-1K/CNT-SF	41.16	0.07	7.09	11.26	11.03	3.87	8.4	10.6
30CoFe-1K/CNT-SF	39.87	0.10	10.05	14.46	14.92	6.19	16.2	11.8
40CoFe-1K/CNT-SF	22.76	0.05	8.79	18.14	18.87	12.15	16.3	17.4

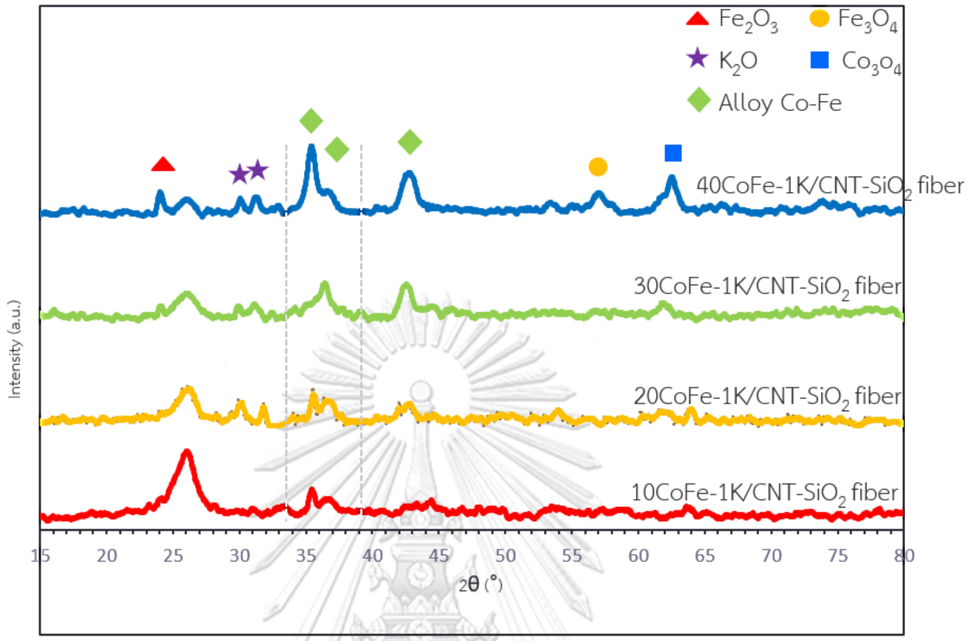
*ปริมาณของโลหะคำนวณได้จากการใช้เทคนิค EDS

**เส้นผ่านศูนย์กลางของโลหะคำนวณได้จากเทคนิคจาก XRD

X-ray Diffraction (XRD)

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 ที่มีการเติมโลหะโคบอลต์และเหล็กร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันคือ 10-40 แสดงให้เห็นว่า ในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของคาร์บอน ที่ 2θ เท่ากับ 25.9° และ 42.6° และพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของเหล็ก (II, III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 24.2° (Fe_3O_4) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 57.0° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 65.2° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 31°, 32° [56-61] พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของอัลลอยด์โคบอลต์เหล็ก (Alloy CoFe) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 36.2°, 38.1° และ 43.0° ซึ่งพีคดังกล่าวไม่สามารถแยกเป็นพีคโลหะเดี่ยวของโคบอลต์และเหล็กได้ และจากรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์และเหล็กจะทำให้ความเข้มข้นของพีคคาร์บอนลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องมาจากโลหะที่เติมเข้ามาเกิดการสะสมและเกาะตัวกันเป็น

อนุภาคขนาดใหญ่บนตัวรองรับทำให้บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับถูกสะสมและเต็มไปด้วยอนุภาคโลหะที่มีขนาดใหญ่ขึ้นที่เพิ่มเข้ามา และแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของพีคโลหะจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณโลหะโคบอลต์และเหล็ก



รูปที่ 4. 14 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเพิ่มปริมาณของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์คือ 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 20CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 30CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber และ 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.3.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

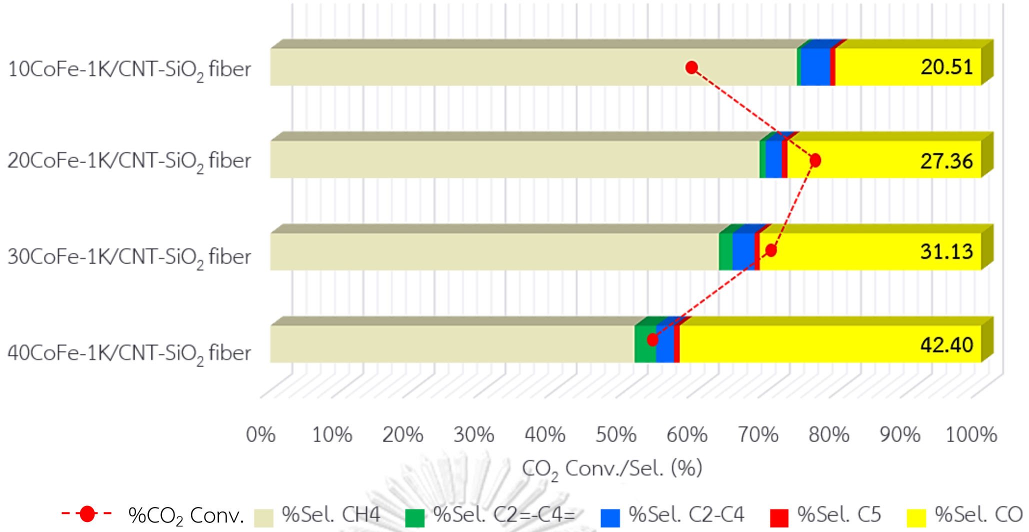
ผลของการเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์และเหล็กร้อยละโดยน้ำหนัก (%Metal loading)

การศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณโลหะโคบอลต์และเหล็กในร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันเท่ากับ 10-40 ซึ่งทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับได้แก่ 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 20CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 30CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber และ 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber จะเห็นได้ว่าในช่วงแรกเมื่อมีการเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะเพิ่มขึ้น จะส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีค่าที่สูงขึ้น (%CO_2 conversion) จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-1K/CNT- SiO_2 fiber จะให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับร้อยละ 57.92 เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะเป็น 20CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับร้อยละ 73.65 แต่พบว่าเมื่อ

เพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะมากขึ้นส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มที่ลดลง 40CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber เท่ากับ ร้อยละ 50.47 ทั้งยังแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโลหะจะส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์ (%Sel. CO) มีแนวโน้มสูงขึ้นเช่นกัน เนื่องจากการสะสมรวมตัวกันของอนุภาคโลหะในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้บริเวณก่อกัมมันต์ (Active site) เกิดการสะสมและซ้อนทับกันซึ่งส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาได้ลดลง และยังส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นต่ำลงด้วย แต่ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 40CoFe-1K/CNT- SiO_2 fiber จะให้ร้อยละของการเลือกเกิดโอเลฟินส์สูงที่สุดซึ่งเท่ากับร้อยละ 3.0028 และยังพบว่าร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทน (%Sel. CH_4) ลดลงอย่างชัดเจน [19, 20] ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมซึ่งเป็นตัวสนับสนุนนั้น โพแทสเซียมนั้นมีคุณสมบัติที่โดดเด่นในการเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดซับแบบแตกตัวในโมเลกุลของคาร์บอนที่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น [62, 63] และช่วยในการยับยั้งการดูดซับไฮโดรเจนที่เข้ามา ทำให้เป็นการช่วยส่งเสริมในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้ดีขึ้นและเป็นการยับยั้งการเกิดมีเทนอีกด้วย

ตารางที่ 4.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มร้อยละของโลหะต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาไฮโดร-จิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา})}$·ชั่วโมง/โมล

Catalyst	% CO_2 conversion	%Sel. CH_4	%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$	%Sel. C_2-C_4	%Sel. C_5	%Sel. CO
10CoFe-1K/CNT-SF	57.92	74.08	0.5660	4.13	0.71	20.51
20CoFe-1K/CNT-SF	73.65	69.07	0.8861	2.29	0.77	27.36
30CoFe-1K/CNT-SF	66.03	63.11	1.9161	3.09	0.75	31.13
40CoFe-1K/CNT-SF	50.47	51.26	3.0028	2.53	0.79	42.40



รูปที่ 4. 15 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และ ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มร้อยละของโลหะต่างๆในการทำปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.4 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.50 (10CoFe(0.50)-K(x)/CNT-SiO_2 fiber catalyst) ที่มีการเติมตัวสนับสนุน

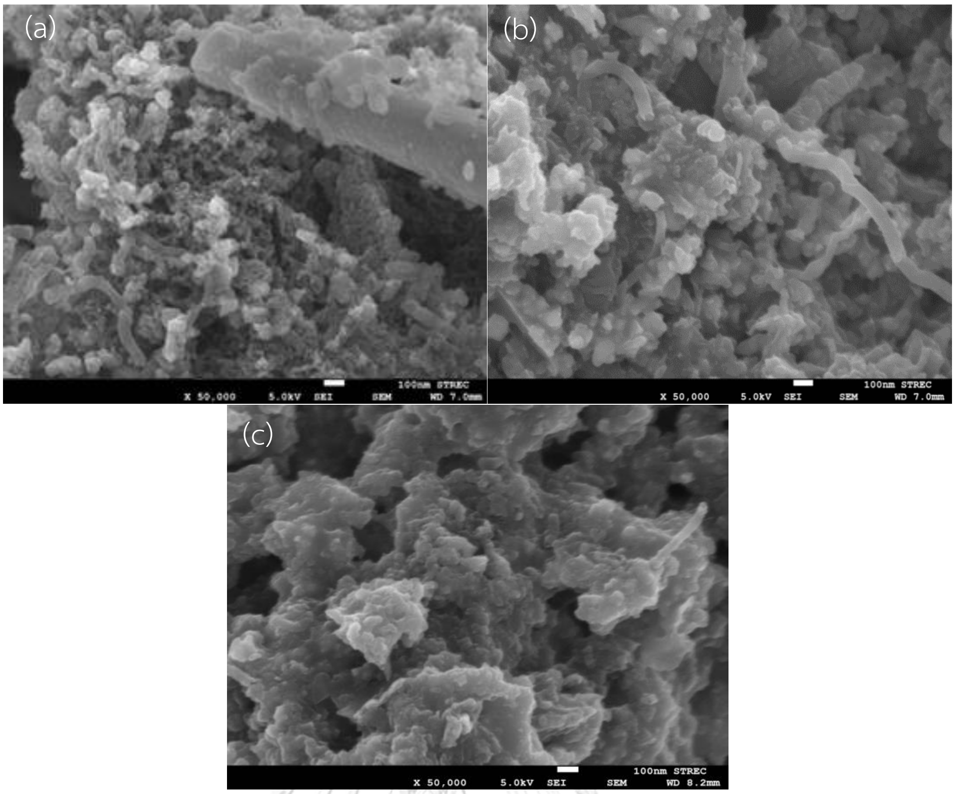
ในการศึกษาผลของการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อทำการเติมตัวสนับสนุนโพแทสเซียม (K) ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันคือ Fe/K=1-10 ที่มีการเติมตัวสนับสนุน (Promoter) ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)-K(x)/CNT-SiO_2 fiber ซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสความดัน 25 บาร์ และให้อัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา})}$·ชั่วโมง/โมล และทำการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมในอัตราส่วนของเหล็กต่อโพแทสเซียม (Fe/K) เท่ากับ 1, 5,10 และในส่วนนี้จะอธิบายลักษณะโครงสร้าง ปริมาณของพื้นที่ผิวจำเพาะ คุณสมบัติ และลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้ คือ Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), N_2 Physisorption (BET surface area) และ X-ray Diffraction (XRD)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในอัตราส่วนโดยอะตอมเท่ากับ 0.50 บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ 10CoFe(0.50)-K(x)/CNT-SiO_2 fiber โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเปลี่ยนไปทั้งนี้เนื่องจากการถูกปกคลุมไปด้วยอนุภาคของโพแทสเซียมที่เพิ่มเข้ามาในปริมาณมากขึ้นจึงเกิดเป็นการสะสมและรวมตัวกันของอนุภาคโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับที่หนาขึ้น และด้วยคุณสมบัติของโพแทสเซียมที่ช่วยเร่งในการเกิดแก๊ส โดยจะเกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนซึ่งอยู่ในส่วนของตัวรองรับและออกซิเจนที่มีอยู่หรือเป็นความชื้นที่เกิดขึ้น ทำให้คาร์บอนที่เป็นตัวรองรับนั้นเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้สลายตัวไปกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ ส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป



รูปที่ 4. 16 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, (b) 10CoFe-5K/CNT-SiO_2 fiber และ (c) 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

N_2 Physisorption (BET surface area)

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจนดังตารางที่ 4.9 โดยจากตารางแสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมในอัตราส่วนของเหล็กต่อโพแทสเซียม (Fe/K) ที่มีค่าแตกต่างกันเท่ากับ 1, 5, 10 ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe(0.50)-K(x)/CNT-SiO_2 fiber แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมนั้นส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากตัวสนับสนุนโพแทสเซียมนั้นสามารถส่งเสริมให้อนุภาคของโลหะออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น และยังสามารถเข้าไปแทรกหรือกระจายตัวในตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ได้ และโพแทสเซียมนั้นยังมีคุณสมบัติในการเร่งให้เกิดแก๊สระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนทำให้คาร์บอนที่เป็นตัวรองรับนั้นสลายตัวไปกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือ คาร์บอนมอนออกไซด์ จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างชัดเจน และยังยืนยันให้เห็นได้จากขนาดอนุภาคของโลหะโพแทสเซียมที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียม โดยการวิเคราะห์จากการใช้สมการ Scherrer พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมมากขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคของโลหะโพแทสเซียมนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น

และจะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมจะส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนนั้นลดลงส่วนขนาดของรูพรุนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น [63]

ตารางที่ 4. 10 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กมีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาณ (wt%)			ขนาดอนุภาค (nm)	
				Co*	Fe*	K*	CoFe**	K**
10CoFe/CNT-SF	179.83	0.29	6.52	5.34	10.72	-	13.5	-
10CoFe-1K/CNT-SF	105.94	0.21	8.15	8.34	15.15	4.28	6.8	10.8
10CoFe-5K/CNT-SF	23.11	0.06	10.74	3.05	7.87	6.17	5.7	17.4
10CoFe-10K/CNT-SF	4.50	0.01	12.66	2.88	5.00	11.99	4.8	43.3

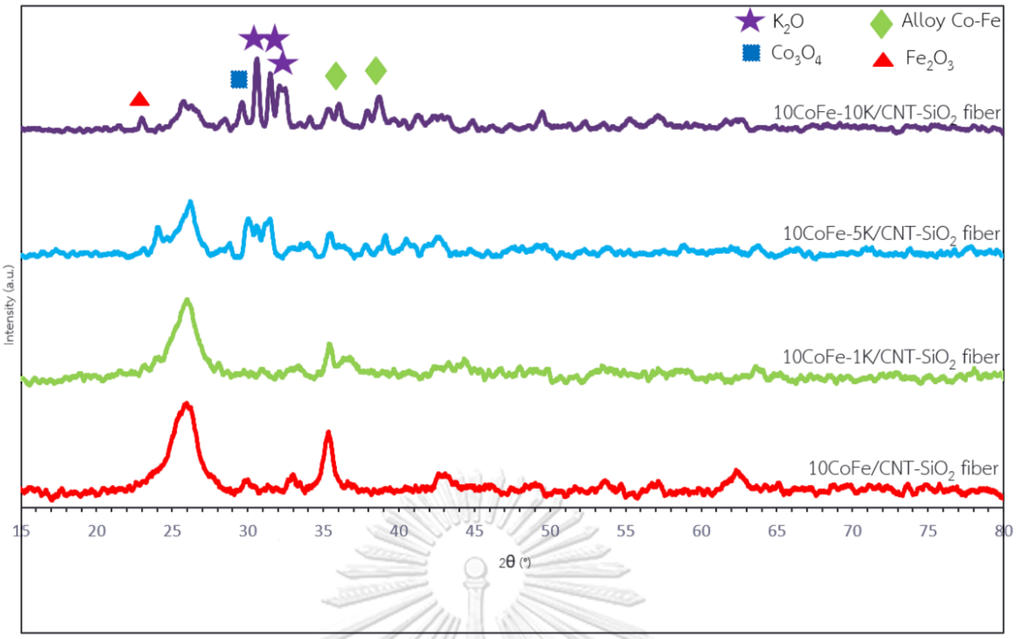
*ปริมาณของโลหะคำนวณได้จากการใช้เทคนิค EDS

**เส้นผ่านศูนย์กลางของโลหะคำนวณได้จากเทคนิคจาก XRD

X-ray Diffraction (XRD)

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียม CoFe(0.50)-(x)K/CNT-SiO_2 โดยเพิ่มอัตราส่วนที่แตกต่างกันคือ K/Fe เท่ากับ 1, 5 และ 10 แสดงให้เห็นว่า ในทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของคาร์บอนที่ 2θ เท่ากับ 25.9° และ 42.6° และพบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของเหล็ก (II, III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 24.2° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 31° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 31°, 32°, 33° พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ของอัลลอยด์โคบอลต์เหล็ก (alloy CoFe) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 35-37°, 38.1° จากรูปแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมจะส่งผลใหความเข้มข้นของพีคโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) มีค่าสูงขึ้นและพีคของคาร์บอนลดลงอย่างชัดเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4. 17 รูปแบบของเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมบนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์คือ 10CoFe/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe-5K/CNT-SiO_2 fiber และ 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber ตามลำดับ

4.4.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

ผลของการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียม

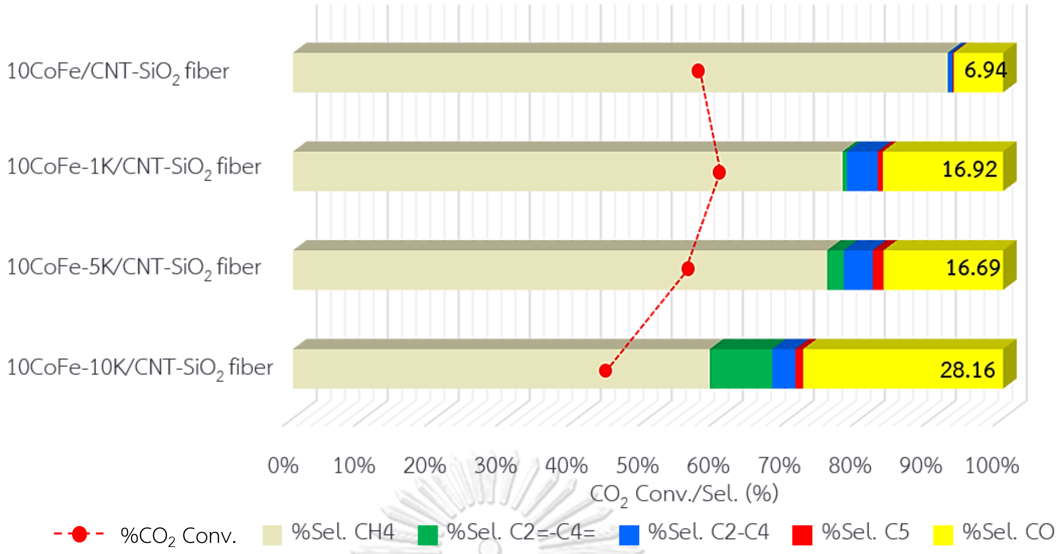
การศึกษาผลของการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมในอัตราส่วนเหล็กต่อโพแทสเซียม (Fe/K) ที่แตกต่างกันเท่ากับ 1, 5 และ 10 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ ได้แก่ 10CoFe-1K/CNT-SiO_2 fiber, 10CoFe-5K/CNT-SiO_2 fiber และ 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมจะส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) นั้นมีแนวโน้มที่ลดลง ทั้งยังแสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์ (%Sel. CO) มีแนวโน้มสูงขึ้นเช่นกันเนื่องจากการเพิ่มโลหะโพแทสเซียมในอัตราส่วนที่มากขึ้นจะเกิดการสะสมรวมตัวกันของอนุภาคโลหะสูงขึ้นซึ่งจะส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาลดลง และยังส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นต่ำลง แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมนั้นจะช่วยส่งเสริมให้ร้อยละของการเลือกเกิดโอเลฟินส์ (%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$) นั้นมีค่าสูงขึ้นและพบว่าร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นของ

โพแทสเซียมซึ่งมีความเป็นเบสแก่และพร้อมที่จะให้อิเล็กตรอนแก่โลหะเหล็ก ทำให้โลหะ เหล็กนั้นมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่มากขึ้นเมื่อมีคาร์บอนไดออกไซด์เข้ามาจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่คาร์บอนทำให้เกิดการดูดซับที่แข็งแรงของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น [63] คือสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดซับแบบแตกตัวในโมเลกุลของคาร์บอนที่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น (Strong interaction) และช่วยในการยับยั้งการดูดซับไฮโดรเจน (Suppress H_2 adsorption) หรือเกิดการดูดซับแบบอ่อน (Weak interaction) ซึ่งเป็นการช่วยในการลดความสามารถในการไฮโดรจิเนชันของไฮโดรเจน และเป็นการช่วยส่งเสริมในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายโซ่ยาวได้ดีขึ้น (Chain growth probability)

ตารางที่ 4. 11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียม ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และอัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล

Catalyst	% CO_2 conversion	%Sel. CH_4	%Sel. $C_{2=}$-$C_{4=}$	%Sel. C_2-C_4	%Sel. C_5	%Sel. CO
10%CoFe/CNT-SF	53.46	92.19	0.0676	0.64	0.16	6.94
10%CoFe-1K/CNT-SF	57.92	77.40	0.6044	4.32	0.75	16.92
10%CoFe-5K/CNT-SF	52.81	74.52	3.3497	4.03	1.50	16.69
10%CoFe-10K/CNT-SF	40.90	58.69	8.7899	3.26	1.09	28.16

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4. 18 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก CoFe(0.50)-K/CNT-SiO_2 fiber ที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโอเลฟินส์ โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ ซึ่งสามารถสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ได้จากกระบวนการสตรีมรีฟอร์มมิ่งของเอทานอล และทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน, อัตราส่วนของโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่แตกต่างกันบนตัวรองรับที่แตกต่างกันสองชนิดคือ ซิลิกาไฟเบอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์, ร้อยละของโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวสนับสนุนโพแทสเซียม และการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถสรุปผลการทดลองได้เป็น 4 ส่วน

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ในทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทำการศึกษาในส่วนของตัวรองรับที่แตกต่างกันและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ในการหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของตัวรองรับ และอุณหภูมิที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์ คือ 10Co/SiO_2 fiber, 10Co/SiO_2 porous และ 10Co/CNT-SiO_2 fiber ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิ เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 25 บาร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากการมีพื้นที่ผิวสูง และยังมีลักษณะพื้นผิวแบบเปิดจากซิลิกาไฟเบอร์ทำให้สารตั้งต้นสามารถเข้าสู่บริเวณกัมมันต์ได้ง่ายและรวดเร็ว และด้วยลักษณะโครงสร้างที่มีความเป็นท่อของคาร์บอนนาโนทิวบ์ สามารถทำให้โลหะมีอนุภาคของโลหะขนาดเล็กและสามารถเกาะและกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับดังกล่าว และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/CNT-SiO_2 fiber มาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ต่างกันตั้งแต่ 250-400 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส มีความเหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากทำให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง และสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นมีเทนสูงเช่นกัน และให้ค่าร้อยละเกิดเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามยังคงไม่สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดโอเลฟินส์ตามที่ต้องการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็ก (Bimetallic CoFe based catalyst) ที่มีอัตราส่วนของโลหะที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวรองรับที่แตกต่างกันสองชนิดคือ เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์ (SiO_2 fiber) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber)

จากการศึกษาผลของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วนเท่ากับ 0-1 บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 2 ชนิด ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียสและความดัน 25 บาร์ พบว่า ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ (CNT-SiO_2 fiber) ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าในทุกๆอัตราส่วนของโลหะ คือสามารถให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าในทุกๆอัตราส่วนของโลหะ และยังให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ต่ำกว่า แต่อย่างไรก็ตามก็ยังคงไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับแสดงให้เห็นว่ามีประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยาทั้งนี้เนื่องมากจากการมีอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ที่มีความแข็งแรงกว่า (Strong interaction) และเนื่องจากการที่อนุภาคโลหะนั้นมีขนาดเล็กจึงสามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับดังกล่าว ทั้งยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าจึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพที่ดีในการทำปฏิกิริยา และยังยืนยันให้เห็นว่าการใช้เส้นใยซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับนั้นไม่มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตโอเลฟินส์ ทั้งนี้เนื่องจากการดำเนินปฏิกิริยานั้นใช้ระยะเวลานาน จึงอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายโดยจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคโลหะ (Agglomerated) ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการมีอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับค่อนข้างอ่อน (Weak interaction) จึงเกิดการรวมหรือสะสมกันของอนุภาคโลหะซึ่งเป็นการสะสมกันของบริเวณกัมมันต์ (Active site) และส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาได้ต่ำ

การศึกษาผลของการเติมโลหะในร้อยละต่างๆโดยน้ำหนักของโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา CoFe(0.50)-1K/CNT-SiO_2 fiber ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของโลหะคู่ เท่ากับ 0.50 และมีการเติมตัวสนับสนุนโพแทสเซียม

จากการศึกษาผลของการเพิ่มร้อยละของโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวสนับสนุนโพแทสเซียม พบว่า เมื่อยิ่งเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะจะส่งผลให้มีแนวโน้มในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้แย่ลงซึ่งแสดงให้เห็นได้จาก ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีแนวโน้มลดลงและค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อมีโลหะ

ในปริมาณมากๆจะเกิดการสะสมและเกาะตัวกันของอนุภาคโลหะทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นการสะสมหรือซ้อนทับกันของบริเวณก่อกัมมันต์จึงส่งผลให้เกิดการทำปฏิกิริยาได้ลดลง แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเพิ่มตัวสนับสนุนโพแทสเซียมเข้ามาจะส่งผลให้สามารถเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้ เนื่องจากโพแทสเซียมนั้นมีคุณสมบัติที่โดดเด่นในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดซับแบบแตกตัวในโมเลกุลของคาร์บอนที่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้นและช่วยในการยับยั้งการดูดซับไฮโดรเจนและเป็นการช่วยส่งเสริมในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้ดีขึ้น

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่โคบอลต์และเหล็กที่อัตราส่วน 0.50 มีการเติมตัวสนับสนุนโพแทสเซียมในอัตราส่วนต่างๆ

การศึกษาผลของการเพิ่มอัตราส่วนของตัวสนับสนุนโพแทสเซียมในอัตราส่วนเหล็กต่อโพแทสเซียมที่แตกต่างกันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์เป็นตัวรองรับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-10K/CNT-SiO_2 fiber จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์ได้สูงที่สุด โดยการเพิ่มอัตราส่วนของโพแทสเซียมนั้นจะช่วยส่งเสริมให้ร้อยละของการเลือกเกิดโอเลฟินส์มีค่าสูงขึ้น และพบว่าร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนลดลงอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นของโพแทสเซียมซึ่งมีความเป็นเบสแก่และพร้อมที่จะให้อิเล็กตรอนแก่โลหะเหล็ก ทำให้โลหะเหล็กนั้นสามารถดูดซับคาร์บอนที่เข้ามาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น คือสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดซับแบบแตกตัวในโมเลกุลของคาร์บอนที่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น (Strong interaction) และช่วยในการยับยั้งการดูดซับไฮโดรเจน (Suppress H_2 adsorption) หรือเกิดการดูดซับแบบอ่อน (Weak interaction) ซึ่งเป็นการช่วยในการลดความสามารถในการไฮโดรจิเนตของไฮโดรเจน และเป็นการช่วยส่งเสริมในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินส์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวได้ดีขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งเป็นตัวรองรับจากกระบวนการสตรีมรีฟอร์มมิ่งของเอทานอลให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณมาก ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิการในการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทโอเลฟินส์เพื่อให้ได้ปริมาณที่สูงขึ้น และศึกษาอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจน: แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

บรรณานุกรม

1. Wang, W., et al., *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide.* Chem Soc Rev, 2011. 40(7): p. 3703-27.
2. Saeidi, S., N.A.S. Amin, and M.R. Rahimpour, *Hydrogenation of CO2 to value-added products—A review and potential future developments.* Journal of CO2 Utilization, 2014. 5: p. 66-81.
3. Olajire, A.A., *Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes.* Journal of CO2 Utilization, 2013. 3-4: p. 74-92.
4. Aresta, M. and A. Dibenedetto, *Utilisation of CO2 as a chemical feedstock: opportunities and challenges.* Dalton Trans, 2007(28): p. 2975-92.
5. Ma, J., et al., *A short review of catalysis for CO2 conversion.* Catalysis Today, 2009. 148(3-4): p. 221-231.
6. Centi, G. and S. Perathoner, *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels.* Catalysis Today, 2009. 148(3-4): p. 191-205.
7. Ampelli, C., S. Perathoner, and G. Centi, *CO_2 Utilization: An enabling element to move to a resource-and energy-efficient chemical and fuel production.* Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2015. 373(2037).
8. Yao, Y., et al., *Fischer–Tropsch synthesis using H2/CO/CO2 syngas mixtures: A comparison of paraffin to olefin ratios for iron and cobalt based catalysts.* Applied Catalysis A: General, 2012. 433-434: p. 58-68.
9. Yongqing Zhang, G.J., Dennis E. Sparks, Mark E. Dry, Burtron H. Davis, *CO and CO2 hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts.* Catalysis Today, 2002. 71: p. 411-418.
10. Robert W. Dorner, D.R.H., Frederick W. Williams, Burtron H. Davis, Heather D. Willauer, *Influence of gas feed composition and pressure on the catalytic conversion of CO2 to hydrocarbons using a treaditional cobalt-based fishcher tropsh catalyst.* Energy & Fuels, 2009. 23: p. 4190-4195.
11. Sundaram Krishnamoorthy, A.L., Enrique Iglesia, *Pathways for CO2 formation*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

and conversion during Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts. CAtalysis Letters, 2002. 80: p. 77-86.

12. Satthawong, R., et al., *Light olefin synthesis from CO_2 hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts.* Catalysis Today, 2015. 251: p. 34-40.
13. Sang-Sung Nam, H.K., Gurram Kishan, Myoung-Jae Choi, Kyu-Wan Lee, *Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts.* Applied Catalysis A: General, 1999. 179: p. 155-163.
14. Pyoung Ho Choi, K.-w.J., Soo-Jae Lee, Myuong-Jae Choi, Kyu-Wan Lee, *Hydrogenation of carbon dioxide over alumina supported Fe-K catalysts.* Catalysis Letters, 1996. 40: p. 115-118.
15. Reubroycharoen, P., N. Tangkanaporn, and C. Chaiya, *Ni/SiO_2 fiber catalyst prepared by electrospinning technique for glycerol reforming to synthesis gas*, in *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010.* 2010. p. 689-693.
16. Prasongthum, N., et al., *Co-production of hydrogen and carbon nanotube-silica fiber composites from ethanol steam reforming over an Ni-silica fiber catalyst.* Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2017. 148(7): p. 1311-1321.
17. Prasongthum, N., et al., *Highly active and stable Ni supported on CNTs-SiO_2 fiber catalysts for steam reforming of ethanol.* Fuel Processing Technology, 2017. 160: p. 185-195.
18. Bai, S., et al., *Comparison of induction behavior of Co/CNT and Co/SiO_2 catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis.* Catalysis Communications, 2012. 22: p. 24-27.
19. Wang, J., et al., *Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts.* Catalysis Today, 2013. 215: p. 186-193.
20. Owen, R.E., et al., *Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO_2 to hydrocarbons.* Journal of CO_2 Utilization, 2016. 16: p. 97-103.
21. Dorner, R.W., et al., *Heterogeneous catalytic CO_2 conversion to value-added*

hydrocarbons. Energy & Environmental Science, 2010. 3(7).

22. Thomas Riedel, G.S., Ki-Won Jun, Kyu-Wan Lee, *Kinetics of CO_2 Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst.* Ind. Eng. Chem. Res., 2001. 40: p. 1355-1363.
23. Dorner, R.W., et al., *K and Mn doped iron-based CO_2 hydrogenation catalysts: Detection of $KAlH_4$ as part of the catalyst's active phase.* Applied Catalysis A: General, 2010. 373(1-2): p. 112-121.
24. Lee, S.-C., et al., *Promotion of hydrocarbon selectivity in CO_2 hydrogenation by Ru component.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. 210(1-2): p. 131-141.
25. Sai Prasad, P.S., et al., *Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts.* Catalysis Surveys from Asia, 2008. 12(3): p. 170-183.
26. Wender, I., *Reactions of synthesis gas.* Fuel Processing Technology, 1996. 48: p. 189-297.
27. Matthew J. Overett, R.O.H., John R. Moss, *Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis.* Coordination Chemistry Reviews, 2000. 206-207: p. 581-605.
28. Satthawong, R., et al., *Comparative Study on CO_2 Hydrogenation to Higher Hydrocarbons over Fe-Based Bimetallic Catalysts.* Topics in Catalysis, 2013. 57(6-9): p. 588-594.
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY
29. Liu, C., et al., *Potassium promotion effects in carbon nanotube supported molybdenum sulfide catalysts for carbon monoxide hydrogenation.* Catalysis Today, 2016. 261: p. 137-145.
30. Thomas Riedel, M.C., Hans Schulz, Georg Schaub, Sang-Sung Nam, Ki-Won Jun, Myoung-Jae Choi, Gurram Kishan, Kyu-Wan Lee, *Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H_2-CO and H_2-CO_2 syngas using Fe- and Co-based catalysts.* Applied Catalysis A: General, 1999. 186: p. 201-213.
31. Lee, S.-C., et al., *Catalyst deactivation during hydrogenation of carbon dioxide: Effect of catalyst position in the packed bed reactor.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. 301(1-2): p. 98-105.
32. Ching-Shiun Chen, W.-H.C., Shou-Shiun Lin, *Study of reverse water gas shift*

reaction by TPD, TPR and CO_2 hydrogenation over potassium-promoted Cu-SiO_2 catalyst. Applied Catalysis A: General, 2003. 238: p. 55-67.

33. Klaigaew, K., et al., *Effect of preparation methods on activation of cobalt catalyst supported on silica fiber for Fischer–Tropsch synthesis.* Chemical Engineering Journal, 2015. 278: p. 166-173.

34. Pramuansub, N., P. Jittangprasert, and P. Wanakamol, *Effects of Calcination Temperature on Electrospun Silica Fibers.* Advanced Materials Research, 2012. 488-489: p. 602-606.

35. Natthan Charernsriwilaiwat, P.O., *Applications of electrospinning polymer nanofibers.* 2008. 4(2): p. 1-14.

36. Pratchaya Tipduangta, J.S., *Fundamental and application of electrospinning technology in pharmaceuticals and cosmetics.* IJIPS, 2017. 13(2): p. 1-15.

37. Oosthuizen, R.S. and V.O. Nyamori, *Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions.* Platinum Metals Review, 2011. 55(3): p. 154-169.

38. J. K. Chinthaginjala, K.S., L. Lefferts, *Preparation and application of carbon-nanofiber based microstructured materials as catalyst supports.* Ind. Eng. Chem. Res., 2007. 46: p. 3968-3978.

39. Thongmee, S., *Fabrication and properties of carbon nanotubes.* 2013. 5(10): p. 97-109.

40. Krijn P. DE JONG, J.W.G., *Carbon nanofiber catalytic synthesis and application.* Catal. Rev., 2000. 42(4): p. 481-510.

41. Maria L. Cubeiro, H.M., Mireya R. Goldwasser, Maria J. Perez-Zurita, Fernando Gonzalez-jimenez, *Promoter effect of potassium on an iron catalyst in the carbon dioxide hydrogenation reaction.* React.Kinet.Catal.Lett., 1999. 69(2): p. 259-264.

42. Zhang, Q., et al., *Facile preparation of highly-dispersed cobalt-silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane selective oxidation.* Nanoscale Res Lett, 2011. 6(1): p. 586.

43. S. MusicI, N.F.-V., L. Sekovanic, *Precipitation of amorphous SiO_2 particles and their properties.* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2011. 28(1): p. 89-94.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

44. Matveev, V.V., et al., *Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR.* Chemical Physics Letters, 2006. 422(4-6): p. 402-405.

45. Wen, X., et al., *Performance of hierarchical ZSM-5 supported cobalt catalyst in the Fischer-Tropsch synthesis.* Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017. 45(8): p. 950-955.

46. Huang, C.-H., S.-J. Liu, and W.-S. Hwang, *Chelating agent assisted heat treatment of carbon supported cobalt oxide nanoparticle for use as cathode catalyst of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC).* Energy, 2011. 36(7): p. 4410-4414.

47. Omar, H.D., *To investigation the structure and morphology of Iron metallic by difference techniques.* Journal of Nanotechnology & Advanced Materials, 2015. 2: p. 57-61.

48. Lassoued, A., et al., *Control of the shape and size of iron oxide (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method.* Results in Physics, 2017. 7: p. 3007-3015.

49. C. Balasubramanian, B.J., P. Gupta, N.L. Saini, S. Mukherjee, D. Di Gioacchino, A. Marcelli, *X-ray absorption spectroscopy characterization of iron-oxide nanoparticles synthesized by high temperature plasma processing.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014. 196: p. 125-129.

50. A. L. Elias, J.A.R.-M., M.R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S. E. Baltazar, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval, L. Gu, C C. Tang, D. J. Smith, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones, *Production and Characterization of single-crystal FeCo nanowires inside carbon nanotube.* Nano letters, 2005. 5(3): p. 467-472.

51. Gandha, K., et al., *Synthesis and characterization of FeCo nanowires with high coercivity.* Nanotechnology, 2015. 26(7): p. 075601.

52. Clifford, D.M., et al., *Synthesis of FeCo alloy magnetically aligned linear chains by the polyol process: structural and magnetic characterization.* Journal of Materials Chemistry C, 2015. 3(42): p. 11029-11035.

53. Ghunaim, R., et al., *Single-crystalline FeCo nanoparticle-filled carbon nanotubes: synthesis, structural characterization and magnetic properties.*

Beilstein J Nanotechnol, 2018. 9: p. 1024-1034.

54. Cheng, Y., et al., *Facile synthesis of FeCo alloys with excellent microwave absorption in the whole Ku-band: Effect of Fe/Co atomic ratio.* Journal of Alloys and Compounds, 2017. 704: p. 289-295.

55. Noce, R.D., et al., *Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co–Fe–W alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 2014. 611: p. 243-248.

56. Miguel Angel, A.G., *Development of Potassium Polytitanates Nanoadsorbents for the Removal of Lead Ions from Water - Dynamic Processes*, in *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. 2011.

57. Claye, A.S., et al., *Structure and electronic properties of potassium-doped single-wall carbon nanotubes.* Physical Review B, 2000. 62(8): p. R4845-R4848.

58. Zhao, G., et al., *Effect of interaction between potassium and structural promoters on Fischer–Tropsch performance in iron-based catalysts.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. 286(1-2): p. 137-142.

59. Kathrina D. Montalbo, R.L.d.L., Onsulang Sophiphun, Saowanee Manadee, Sanchai Prayoonpokarach, Jatuporn Wittayakun, *Characterization and catalytic performance of potassium loaded on rice husk silica and zeolite NaY for transesterification of jatropha seed oil.* Quim. Nova, 2013. 36(8): p. 1116-1120.

60. E. Y. Malikov, O.H.A., M. B. Muradov, G. M. Eyvazova, A. M. Maharramov, A. Kukovecz, Z. Konya, *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes using different oxidation agents like nitric acid and potassium permanganate.* Series of natural sciences, 2014. 4: p. 49-59.

61. Samik, R.E., Didik Prasetyoko, *Characterization K_3PO_4/NaZSM-5 using XRD and FTIR as a catalyst to produce biodiesel*, S.S. University, Editor. 2014. p. 159-164.

62. M. E. Dry, T.S., L. J. Boshoff, G. J. Oosthuizen, *Heats of chemisorption on promoted iron surfaces and the role of alkali in Fischer-Tropsch synthesis.* Journal of Catalysis, 1969. 15: p. 190-100.

63. Lohitharn, N. and J.G. Goodwin, *Effect of K promotion of Fe and FeMn Fischer–Tropsch synthesis catalysts: Analysis at the site level using SSITKA.* Journal of

Catalysis, 2008. 260(1): p. 7-16.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก
การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณสำหรับการเตรียมเส้นใยซิลิกา

คุณสมบัติของสารเคมี

สารเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความหนาแน่น (g/cm^3)
เอทานอล (EtOH; C_2H_5OH)	46.07	0.789
น้ำกลั่น (DI water; H_2O)	18.00	1.00
กรดไฮโดรคลอริก ร้อยละ 37.0 (HCl)	36.46	1.18
เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ร้อยละ 98 ($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS)	208.33	0.933

ใช้ ซิลิกา (SiO_2) 4.73 กรัม มวลโมเลกุล 60.09 (กรัม/โมล)

ซิลิกา 1 โมล เท่ากับ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 1 โมล

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

= 16.40 กรัม

$= \dfrac{\mathbf{16.40}\text{กรัม}}{\mathbf{208.33}\frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}$

= 0.0788 โมล

- สำหรับสารละลายที่ใช้เตรียมเส้นใยด้วยวิธีโซลเจล ใช้อัตราส่วนโดยโดยโมลของ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต : เอทานอล : น้ำกลั่น : กรดไฮโดรคลอริก คือ 1:2:2:0.01

ดังนั้น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต : เอทานอล : น้ำกลั่น : กรดไฮโดรคลอริก

เท่ากับ 0.0788 : 0.1576 : 0.1576 : 0.0008

- เอทานอล 0.1576 โมล $= \dfrac{\mathbf{0.1576}\ \text{โมล}\times\mathbf{46.07}\ \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{\mathbf{0.789}\ \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}$ = 9.33 มิลลิลิตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

- น้ำ 0.1576 โมล = $\frac{\mathbf{0.1576}\ \text{โมล} \times \mathbf{18}\ \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{\mathbf{1}\ \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}$ = 2.84 มิลลิลิตร

- กรดไฮโดรคลอริก 0.0008 โมล = $\frac{\mathbf{0.0008}\ \text{โมล} \times \mathbf{18}\ \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}{\mathbf{1.18}\ \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}}$ = 0.0247 มิลลิลิตร

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

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

= 18.01 มิลลิลิตร

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

<u>ตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe/CNT-SiO_2 fiber</u> เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนโดยอะตอมของ

Co และ Fe = $\frac{Co}{Co+Fe}$ = 0-1; (0, 0.20, 0.50, 0.80, 1)

ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะ (Co และ Fe) บนตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ ร้อยละ 10

โดยมวลโมเลกุลของ Co = 58.9332 กรัม/โมล, Fe = 55.845 กรัม/โมล, K = 39.0983 กรัม/โมล

- $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ = 291.03 กรัม/โมล
- $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ = 403.999 กรัม/โมล
- KNO_3 = 101.1032 กรัม/โมล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Co/(Co+Fe) = 0.20

จาก $\frac{Co}{Co+Fe} = \frac{0.20}{1}$ จะได้ Co = 0.20 โมล และ Fe = 1-0.20 = 0.80 โมล

Co = (0.20 โมล) × (58.9332 กรัม/โมล) = 11.79 กรัม

Fe = (0.80 โมล) × (55.845 กรัม/โมล) = 44.68 กรัม

น้ำหนักรวม Co+Fe = 56.46 กรัม

แปลงเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

Co	:	Fe	
$\frac{\mathbf{11.76}}{\mathbf{56.46}}$	:	$\frac{\mathbf{44.68}}{\mathbf{56.46}}$	
0.2088	:	0.7912	**อัตราส่วนโดยน้ำหนัก**

ใน 10% ของ CoFe มี Co = 10×0.2088 = 2.088%

ใน 10% ของ CoFe มี Fe = 10×0.7912 = 7.912%

และ ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม → ตัวรองรับ 90 กรัม / โลหะ CoFe 10 กรัม

- Silica fiber 90 กรัม มี Co = 2.088 กรัม

ถ้า Silica fiber 0.4 กรัม มี Co = (2.088×0.4)/90

Cobalt = 0.00928 กรัม

- Co 58.9332 กรัม ได้จาก $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 291.03 กรัม/โมล

Co 0.00928 กรัม ได้จาก $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O = \frac{0.00928 \times 291.03}{58.9332}$

= 0.0458 กรัม

➢ Silica fiber 90 กรัม มี Fe = 7.912 กรัม

ถ้า Silica fiber 0.4 กรัม มี Fe = (7.912×0.4)/90

Iron = 0.0352 กรัม

➢ Fe 55.845 กรัม ได้จาก $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ = 403.999 กรัม/โมล

Fe 0.0352 กรัม ได้จาก $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O = \frac{0.0352 \times 403.999}{55.845}$

= 0.2546 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ดังนั้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe/CNT-SiO_2 fiber เตรียมได้จากตัวรองรับคาร์บอนนาโนที่มี $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ = 0.0458 กรัม และ $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ = 0.2546 กรัม

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

➢ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10CoFe-K/CNT-SiO2 fiber เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้

อัตราส่วนโดยอะตอมของ K/Fe = 1

อัตราส่วนโดยอะตอมของ Co/(Co+Fe) = 0.20

ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะ (Co และ Fe) บนตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ ร้อยละ 10

โดยน้ำหนักโมเลกุลของ Co = 58.9332 กรัม/โมล, Fe = 55.845 กรัม/โมล, K = 39.0983 กรัม/โมล

- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 291.03 กรัม/โมล
- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ = 403.999 กรัม/โมล
- KNO_3 = 101.1032 กรัม/โมล

จาก $\frac{Co}{Co+Fe} = \frac{0.20}{1}$ จะได้ Co = 0.20 โมล และ Fe = 1-0.20 = 0.80 โมล

Co = (0.20 โมล) × (58.9332 กรัม/โมล) = 11.79 กรัม

Fe = (0.80 โมล) × (55.845 กรัม/โมล) = 44.68 กรัม

น้ำหนักรวม Co+Fe = 56.46กรัม

แปลงเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

Co	:	Fe	
$\frac{11.79}{56.46}$	:	$\frac{44.68}{56.46}$	
0.2088	:	0.7912	**อัตราส่วนโดยน้ำหนัก**

ใน 10% ของ CoFe มี Co = 10×0.2088 = 2.088%

ใน 10% ของ CoFe มี Fe = 10×0.7912 = 7.912%

และ ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม → ตัวรองรับ 90 กรัม / โลหะ CoFe 10 กรัม

- Silica fiber 90 กรัม มี Co = 2.088 กรัม

ถ้า Silica fiber 0.4 กรัม มี Co = (2.088×0.4)/90

Cobalt = 0.00928 กรัม

- Co 58.9332 กรัม ได้จาก $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 291.03 กรัม/โมล

Co 0.00928 กรัม ได้จาก $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = \frac{0.00928 \times 291.03}{58.9332}$

= 0.0458 กรัม

➢ Silica fiber 90 กรัม มี Fe = 7.912 กรัม

ถ้า Silica fiber 0.4 กรัม มี Fe = (7.912×0.4)/90

Iron = 0.0352 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

- Fe 55.845 กรัม ได้จาก $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ = 403.999 กรัม/โมล

  Fe 0.0352 กรัม ได้จาก $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O = \frac{\mathbf{0.0352 \times 403.999}}{\mathbf{55.845}}$

  = 0.2546 กรัม

❖ จากอัตราส่วนโดยอะตอมของ K/Fe = 1

Fe 0.0352 กรัม = $\frac{\mathbf{0.0352}\text{กรัม}}{\mathbf{55.845}\text{กรัม}/\text{โมล}}$

= $6.3032{\times}10^{-4}$ โมล

= ($6.3032{\times}10^{-4}$ โมล)×($6.02{\times}10^{23}$ อะตอม/โมล)

= $3.7945{\times}10^{20}$ อะตอม

จะได้ K = $3.7945{\times}10^{20}$ อะตอม

= ($3.7945{\times}10^{20}$ อะตอม)/($6.02{\times}10^{23}$อะตอม/โมล)

= $6.3032{\times}10^{-4}$ โมล

= $6.3032{\times}10^{-4}$ โมล× 39.0983 กรัม/โมล

= 0.0246 กรัม

K เท่ากับ 39.0983 กรัม ได้จาก KNO_3 101.1032 กรัม

K เท่ากับ 0.0256 กรัม ได้จาก $KNO_3 = \frac{\mathbf{101.1032 \times 0.0256}}{\mathbf{39.0983}}$

= 0.0636 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ดังนั้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%(CoFe)-K/CNT-SiO_2 fiber เตรียมได้จากตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ซิลิกาไฟเบอร์ 90 กรัม, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ = 0.0458 กรัม, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ = 0.2546 กรัม, KNO_3 = 0.0636 กรัม

ภาคผนวก ข

ข้อมูลสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ข้อมูลสำหรับการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ 10CoFe-K/CNT-SiO_2 fiber ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

โดยภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ

- น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2500 กรัม
- ความดัน (P) เท่ากับ 25 บาร์
- อุณหภูมิ (T) เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส
- อัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (W/F) เท่ากับ 10 กรัม$_{(ตัวเร่งปฏิกิริยา)}$·ชั่วโมง/โมล

ตารางแสดงข้อมูลแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ที่ได้จากแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography)

STD (from TCD)	1	2	3	4	Avg.
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 (from TCD)	1	2	3	4	Avg.
1% CH_4	15316980	15142184	15153487	20466983	16519909

ตารางแสดงข้อมูลของสารตั้งต้นแก๊สผสม (mixed gas, 72%CO_2-24%H_2-4%Ar) จากแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography)

TCD	1	2	3	Avg.
Ar	7291.1	7224.4	7154.1	7223.2
CO_2	46808.9	47980.4	47759.9	47516.4

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางแสดงข้อมูลผลิตภัณฑ์จาก TCD และ FID จากแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography)

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	573.3	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_2H_6	4526391	9202956	13386400	13501117	12357334	11431539	11509068	10478379
C_2H_4	8386850	17573623	30070117	34322621	34596062	33933594	34637594	32317652
C_3H_8	3580534	6130324	9880082	10388779	10065229	9629807	11005138	8933273
C_3H_6	10534655	21693604	41393872	47245452	47329846	45974551	44448841	42689465
i-C_4H_{10}	202488.5	403346.6	786754	790142.8	742467.7	728278	756183.6	644769.4
n-C_4H_{10}	3157270	5073539	7938507	8725914	8577591	8365284	8203347	7937547
t-C_4H_8	7541778	14931515	29777610	34710977	35341679	34524768	33089162	32164667
c-C_4H_8	125053.1	175394	272918.8	346691.6	350928.7	346078.1	348723.7	330402.3
i-C_5H_{12}	314907.5	572832.2	1126557	1227660	1329089	1296224	1231012	1026014
n-C_5H_{12}	2513755	3591373	5991028	6804225	6944314	6847794	6905689	7137367
C_5H_{10}	5736324	12116657	26471925	32354960	33690178	32923106	34499706	33832982
i-C_6H_{14}	788701.5	1235761	4034809	3141704	3962821	3592615	2843594	1691832
i-C_6H_{14}	1926303	3826271	7216477	6646850	6364203	5765452	6297998	6550439

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion) และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน (%Selectivity H/C) จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 Hydrogenation)

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ 10CoFe-K/CNT-SiO_2 fiber ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถคำนวณได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO_2 conversion), ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน (%Selectivity of H/C)

จาก ค่าของแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ CH_4 (C_1) = 16519909

ค่าของแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ C_2 = 16519909 × 2 = 33039818

ค่าของแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ C_3 = 16519909 × 3 = 49559727

ค่าของแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ C_4 = 16519909 × 4 = 66079636

ค่าของแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ C_5 = 16519909 × 5 = 82599545

ค่าของแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ C_6 = 16519909 × 6 = 99119454

- การคำนวณ %CO_2 conversion ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)

จากสูตร %CO_2 conversion =
$$\frac{\frac{\text{Area of } CO_2 \text{ input}}{\text{Area of Ar input}} - \frac{\text{Area of } CO_2 \text{ output}}{\text{Area of Ar output}}}{\frac{\text{Area of } CO_2 \text{ input}}{\text{Area of Ar input}}} \times 100$$

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

= 25.06

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

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

คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์ CH_4 เทียบกับแก๊สสแตนดาร์ด (Standard gas) ของ CH_4

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

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

โมลแก๊สขาออก $= \frac{\text{อัตราการไหลของแก๊สขาออก (มิลลิลิตร/นาที)}}{\mathbf{22400}\ \text{(มิลลิลิตร/นาที)}}$

$= \frac{\mathbf{9.33}\ \text{(มิลลิลิตร/นาที)}}{\mathbf{22400}\ \text{(มิลลิลิตร/นาที)}}$

= 0.0004 โมล

โมลของ C_1 ขาออก = โมลแก๊สขาออก × %C_1 = 0.0004 × 1.56 = 0.0006 โมล

โมลของ C_1 ขาออก = โมลแก๊สขาออก × %CO = 0.0004 × 21.71 = 0.0090 โมล

➢ โมลของผลิตภัณฑ์ที่มีอะตอมคาร์บอนเกิดขึ้นทั้งหมด

เท่ากับ โมลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (H/C) + โมลของ CO = 0.0010 + 0.0090

= 0.0100 โมล

%Selectivity ของ C_1 $= \frac{\text{โมลของ } \boldsymbol{C_1} \text{ ขาออก}}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ที่มีอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นทั้งหมด}} \times 100$

$= \frac{\mathbf{0.0006}}{\mathbf{0.0100}} \times 100$ = 6.43%

ดังนั้น %Selectivity ของ C_1 ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่1) เท่ากับ 6.43%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาว กนกกร พงษ์ภมร
วัน เดือน ปี เกิด	30 กันยายน 2534
สถานที่เกิด	สงขลา
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2556 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559 และสำเร็จการศึกษาในภาคต้น ปีการศึกษา 2561
ที่อยู่ปัจจุบัน	613/8 หมู่ 2 ซอยเชิงเขา ถนนพะวง-อ่างทอง ตำบลพะวง อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา 90100

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY