

การกระตุ้นถ่านที่ได้จากกากของรำข้าวด้วยไอน้ำและการประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับ
ของตัวเร่งปฏิกิริยา

นางสาว จีรติ อบอาย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

ACTIVATION OF CARBON DERIVED FROM RICE BRAN RESIDUES BY STEAM AND
ITS APPLICATION AS CATALYST SUPPORT

Miss Jeerati Ob-eye

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การกระตุ้นถ่านที่ได้จากกากของรำข้าวด้วยไอน้ำและการ
ประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

นางสาวจิรติ อบอาย

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. จุใจ ปั้นประณต)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โอกร เมฆาสุวรรณดำรง)

จිරติ ออบาย : การกระตุ้นถ่านที่ได้จากกากของรำข้าวด้วยไอน้ำและการประยุกต์ใช้เป็น
ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา. (ACTIVATION OF CARBON DERIVED FROM RICE
BRAN RESIDUES BY STEAM AND ITS APPLICATION AS CATALYST SUPPORT)
อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 56 หน้า.

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาเกี่ยวกับคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์และประสิทธิภาพของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากกาก
ของรำข้าวที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสและไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อน
ถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ถูกคาร์บอน
ไนซ์ให้พื้นที่ผิวสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ และถ่านกัมมันต์ที่ถูกคาร์บอนไนซ์
ก่อนกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 184 ตารางเมตร/
กรัม

เมื่อนำถ่านกัมมันต์เหล่านี้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ใน
ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า เกิดเป็นปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟ โดย
ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ และมีค่าคอนเวอร์ชันที่ดีที่สุดเท่ากับ 14.44 %

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2554.....

5271549521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : ACTIVATED CARBON / DEOIL RICE BRAN / STEAM ACTIVATION
/ CO₂ HYDROGENATION / COBALT CATALYST

JEERATI OB-EYE : STUDY OF SURFACE ACTIVATION OF ACTIVATED
CARBON DERIVED FROM RICE BRAN RESIDUES BY STEAM AND ITS
APPLICATION AS CATALYST SUPPORT.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 56 pp.

This research focuses on the characteristics of activated carbon (AC) and performance of AC-supported cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation. The activated carbons derived from deoiled rice bran were carbonized at 850 °C and non-carbonized before activation by steam at 700, 800 and 900 °C. This research shows that the carbonized activated carbons exhibited a higher surface area than the non-carbonized activated carbons and the carbonized AC were activation by steam at 800 °C exhibited the highest surface area which equal to 184 m²/g. Then, all of activated carbons were used as catalyst support for cobalt catalyst for CO₂ hydrogenation. It was found that reverse water gas shift reaction simultaneously occurred having carbon monoxide as a product which had the best conversion at 14.44 %

Department : Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study : Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2011

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นอย่างสูงสำหรับ ความเมตตากรุณา ความเอาใจใส่ดูแล ตลอดระยะเวลาการศึกษาปริญญาโทมาบัดนี้ รวมถึงการให้คำปรึกษา คำแนะนำดีๆ ในการทำวิจัย การตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงในที่สุด ซึ่งประกอบไปด้วย รศ.ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. จุใจ ปั้นประณต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสุดท้าย ผศ.ดร. โอกร เมฆาสูวรรณดำรง จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. เกียรติศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องเผาและกระตุ้นด้วยไอน้ำ เพื่อช่วยในการทำวิจัยครั้งนี้

นอกจากนี้ ขอขอบคุณสมาชิกในห้องปฏิบัติการคะตะไลซิส ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และเพื่อนๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี สำหรับ คำแนะนำ และข้อเสนอแนะในการทำการวิจัย นอกจากนี้ยังมีมิตรภาพอันดีที่ได้รับในระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวอันเป็นที่รักยิ่งที่ให้การสนับสนุนทางด้านการศึกษาและเป็นกำลังใจตลอดมา

หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
สารบัญแผนผัง.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	5
2.1 ถ่านกัมมันต์.....	5
2.2 การกระตุ้นด้วยไอน้ำ.....	10
2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิ.....	11
2.4 Contact angle.....	12
2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวางองค์ประกอบกัมมันต์บนตัวรองรับโดยวิธี การเคลือบฝัง.....	14
2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	15
บทที่ 3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
3.1 ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชีวมวลอื่นๆ.....	17
3.2 ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากกากของรำข้าว.....	18
3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์.....	18
3.4 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	19

	หน้า
บทที่ 4 วิธีการทดลอง	22
4.1 การเตรียมตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าว.....	22
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์.....	22
4.3 การตรวจสอบคุณสมบัติของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	24
4.3.2 N ₂ Physisorption.....	24
4.3.3 CO Chemisorptions.....	24
4.3.4 Temperature-programmed reduction (TPR).....	24
4.3.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA).....	25
4.3.6 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).....	25
4.4 การศึกษาเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	25
4.4.1 วัสดุที่ใช้.....	25
4.4.2 ระบบการทดลอง.....	25
4.4.2.1 ถังปฏิกรณ์.....	26
4.4.2.2 ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ.....	26
4.4.2.3 ระบบเตาไฟฟ้า.....	26
4.4.2.4 ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส.....	26
4.4.2.5 แก๊สโครมาโทกราฟี.....	26
4.4.3 วิธีการทดลอง.....	28
บทที่ 5 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูล	30
5.1 คุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าวเมื่อผ่านการกระตุ้น ด้วยไอน้ำ.....	30
5.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	30
5.1.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	32
5.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	33
5.1.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน.....	35

5.2 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จาก ถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ คาร์บอนไดออกไซด์.....	37
5.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	37
5.2.2 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	38
5.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	39
5.2.4 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	42
5.2.5 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน.....	43
5.2.6 การวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ.....	45
5.2.7 การศึกษาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	47
บทที่ 6 บทสรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	48
6.1 สรุปผลการวิจัย.....	48
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	49
รายการอ้างอิง.....	50
ภาคผนวก.....	54
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	56

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 เปรียบเทียบคุณลักษณะของรูปพูนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัสดุชีวมวลอื่นๆ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม.....	17
4.1 ภาวะในการสังเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
4.2 สภาวะในการใช้งานของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี.....	27
5.1 พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ.....	31
5.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆ.....	37
5.3 ปริมาณพื้นที่ผิวว่างและปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด.....	38
5.4 ค่าคอนเวอร์ชัน อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และค่าอัตรา การเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งตำแหน่งที่ว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เมื่อทดสอบด้วย ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	47

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของเมล็ดข้าว.....	1
2.1 แกลบ กะลามะพร้าว และกะลาปาล์ม.....	6
2.2 ชี้เลี้ยง ชานอ้อย และซังข้าวโพด.....	6
2.3 ถ่านกัมมันต์แบบผง.....	9
2.4 ถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด.....	9
2.5 ถ่านกัมมันต์อัดแท่ง.....	10
2.6 แผนภูมิความดันไอของน้ำ.....	12
2.7 การคำนวณค่า contact angle.....	13
2.8 การเปียก (Wetting) และมุมสัมผัสการเปียก (Contact angle).....	13
2.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบผง.....	15
3.1 กลไกการเกิดเมทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	20
3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์.....	21
5.1 ผลของอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่มีต่อพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์.....	31
5.2 รูปแบบการกระจายรังสีเอ็กซ์ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิต่างกัน.....	32
5.3 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด.....	33
5.4 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ.....	35
5.5 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์.....	39
5.6 รูปแบบการกระจายรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆกัน.....	42
5.7 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์.....	44
5.8 ผลของการทำรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บน ถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ.....	46

สารบัญแผนผัง

แผนผังที่	หน้า
1.1 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	4
4.1 ระบบของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	29

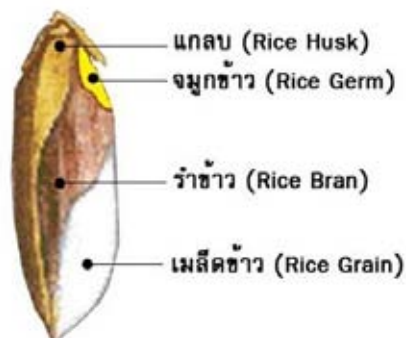
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไว (Active component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงจึงทำให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โดยถ่านกัมมันต์มีคุณสมบัติดังกล่าวและยังเป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เช่น ใช้ในการทำแก๊สให้บริสุทธิ์ [1] การกำจัดของสารมลพิษอินทรีย์จากน้ำ [2] การกำจัดของโลหะหนักจากน้ำเสีย [3] และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา [4],[5] เป็นต้น

รำข้าวเป็นส่วนที่ได้จากกระบวนการสีข้าว จากขั้นตอนการขัดข้าวกลิ้งให้เป็นข้าวสาร ในไม่กี่ปีที่ผ่านมารำข้าวได้รับการสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสารต่างๆที่มีประโยชน์ต่อสุขภาพของมนุษย์ ดังนั้นจึงมักจะถูกนำมาใช้ในรูปสารสกัดน้ำมันหรือบางครั้งก็ในรูปสารสกัดโปรตีน โดยเมื่อผ่านขั้นตอนสุดท้ายแล้วจะเหลือเป็นกากของรำข้าวซึ่งมักจะนำไปทิ้งหรือใช้เป็นอาหารสัตว์ ดังนั้นการนำกากรำข้าวไปเพิ่มมูลค่าถือเป็นสิ่งที่น่าสนใจมาก การวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นเกี่ยวกับการนำกากรำข้าวซึ่งสกัดน้ำมันรำข้าวออกแล้วมาสังเคราะห์เป็นถ่านกัมมันต์ซึ่งนำไปใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 1 โครงสร้างของเมล็ดข้าว

ส่วนวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์เพื่อเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ การกระตุ้นทางกายภาพและการกระตุ้นด้วยสารเคมี [6] สำหรับการกระตุ้นทางกายภาพนั้นขั้นตอนแรกวัตถุดิบจะถูกเผาและขั้นตอนที่สองจะถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ [7] กระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [8] กระตุ้นด้วยอากาศ [9] หรือกระตุ้นด้วยแก๊สผสม ดังนั้นการกระตุ้นทางกายภาพจึงประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนในการเผาและขั้นตอนในการกระตุ้น แต่สำหรับการกระตุ้นด้วยสารเคมีนั้น วัตถุดิบจะถูกเคลือบฝัง (impregnate) ด้วยสารเคมีที่จะใช้กระตุ้นหลังจากนั้นจึงนำมาให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศเฉื่อย โดยขั้นตอนในการเผาและขั้นตอนในการกระตุ้นจะดำเนินการไปพร้อมกันสำหรับกระบวนการกระตุ้นด้วยสารเคมี [10],[11],[12],[13] สำหรับการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสำหรับการยึดเกาะขององค์ประกอบว่องไวนั้น ทำได้โดยการนำตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยามาเพิ่มซ้ำด้วยการกระตุ้นด้วยไอน้ำ เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติที่ดีต่อการนำไปใช้งาน

ถ่านกัมมันต์มักจะถูกสังเคราะห์ขึ้นจากวัสดุคาร์บอนต่างๆ เช่น กะลามะพร้าว [7],[8] แกลบ [13] และวัสดุอื่น ๆ แต่ยังมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าว [14],[15] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้กากของรำข้าวมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ โดยจะศึกษาคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าวเมื่อผ่านการกระตุ้นพื้นผิวด้วยไอน้ำและใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยไอน้ำที่มีต่อ คุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าว
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าวโดยใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

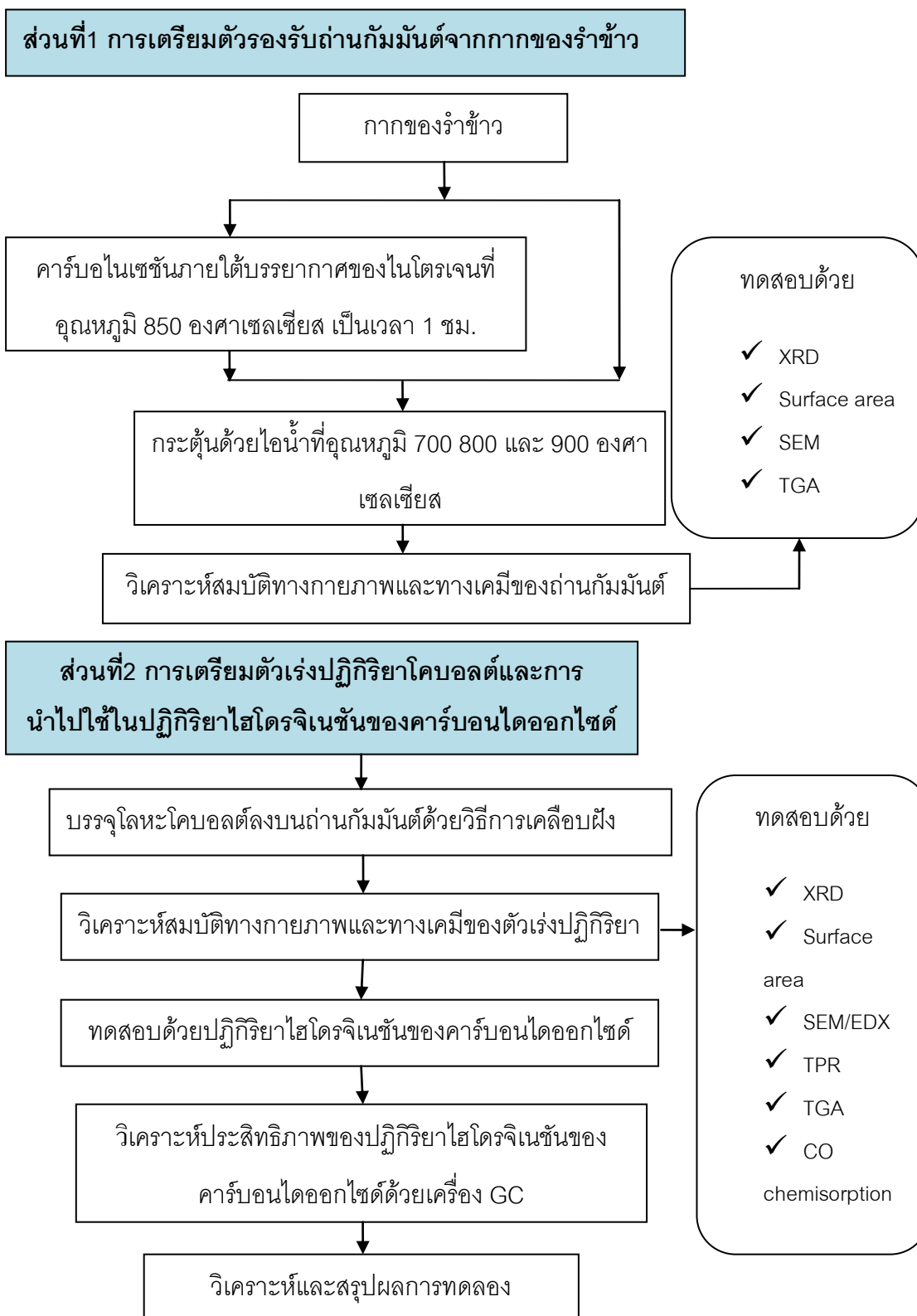
1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าว
2. หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกระตุ้นพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยไอน้ำโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส
3. ศึกษาคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ XRD, BET surface area, SEM และ TGA
4. ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ใช้ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นข้างต้นด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ XRD, BET surface, SEM/EDX, TPR, TGA และ CO chemisorption

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกระตุ้นพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยไอน้ำเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณลักษณะที่ดีที่สุด
2. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้ไปใช้ในประยุกต์ใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
3. เพิ่มมูลค่าของกากของรำข้าว

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย



แผนผัง 1.1 วิธีดำเนินการวิจัย

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon หรือ Activated charcoal) [16]

ถ่านกัมมันต์เป็นของแข็งที่ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก มีความพรุน และพื้นที่ผิวสูง สามารถผลิตได้จากชีวมวล เช่น กะลามะพร้าว ไม้ไผ่ มักมีความเป็นขี้ดหรือไม่มีขี้ด แม้ว่าการใช้คาร์บอนในปัจจุบัน จะเป็นการนำมาเป็นตัวดูดซับ ตัวกรอง และช่วยเพิ่มความแข็งแรงของยาง และอื่นๆ แต่ถ่านกัมมันต์ก็ยังมีการใช้งานกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอยู่บ้าง

ถ่านกัมมันต์ผลิตอย่างไร [17]

คุณสมบัติของวัตถุดิบที่จะนำมาผลิตถ่านกัมมันต์มีดังนี้

1. มีปริมาณสารระเหยต่ำ
2. มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง
3. มีราคาถูกและหาง่าย
4. มีคุณสมบัติคงที่

วัตถุดิบที่ใช้ผลิตขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตอาจเป็นอินทรีย์วัตถุหรือถ่านก็ได้ ซึ่งแบ่งได้ดังนี้

1. สารเซลลูโลสที่มาจากพืช เช่น ไม้ยางพารา ไม้ไผ่ และเศษไม้เหลือทิ้ง
2. วัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร เช่น แกลบ กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม ขี้เลื่อย ชาน

อ้อย และซังข้าวโพด เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แกลบ กะลามะพร้าว และกะลาปาล์ม



รูปที่ 2.2 ชี้เลื่อย ฆานอ้อย และซังข้าวโพด

3. ถ่านหิน เช่น ลิกไนต์ (lignite) พีท (peat) บิทูมินัส (bituminous) เป็นต้น

4. วัสดุคืบจากสัตว์ เช่น กระดูกเขาหรือสัตว์ เป็นต้น

การผลิตถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ

1. กระบวนการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) เป็นการไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นในที่อับอากาศ เพื่อเพิ่มสัดส่วนคาร์บอนของสารอินทรีย์ ขณะเดียวกันก็ได้ผลิตภัณฑ์อื่นที่เป็นของเหลวและแก๊สออกมาด้วย โครงสร้างวงอะโรมาติกหลักที่เหลือกลายเป็นโครงสร้างของถ่านชาร์ ส่วนกลุ่มโครงสร้างโมเลกุลหรือหมู่ที่มีขนาดเล็กกว่าจะกลั่นตัวสลายตัวออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ น้ำ แอมโมเนีย น้ำมันทาร์ และแก๊สต่างๆ หรือเรียกกง่าย ๆ ก็คือเป็นกระบวนการเผาวัสดุคืบให้เป็นถ่าน ซึ่งอุณหภูมิในการเผาประมาณ 700-800 องศาเซลเซียส

กระบวนการคาร์บอนไนซ์สามารถแบ่งออกได้ 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้างวัสดุคืบที่ช่วงอุณหภูมิ 27-197 องศาเซลเซียส

2. การไพโรไลซิสโดยเกิดแก๊สและน้ำมันทาร์ในโครงสร้างที่ช่วงอุณหภูมิ 197-497 องศาเซลเซียส

3. ช่วงที่มีการเกาะตัวกันของโครงสร้างถ่านชาร์โดยในช่วงนี้น้ำหนักของวัตถุดิบจะลดลงไปมาก ที่ช่วงอุณหภูมิ 497-847 องศาเซลเซียส

2. กระบวนการกระตุ้น (Activation) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพสำหรับคาร์บอนด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้น โดยการทำให้มีรูพรุนมากขึ้น หรือเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสารอื่นๆของถ่านกัมมันต์ แบ่งได้เป็น 2 วิธีคือ การกระตุ้นทางเคมี และการกระตุ้นทางกายภาพ ดังนี้

2.1.1 การกระตุ้นทางเคมี (Chemical Activation) เป็นวิธีการเพิ่มปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวโดยปฏิกิริยากับสารเคมี ซึ่งการกระตุ้นชนิดนี้นิยมใช้กับวัตถุดิบที่เป็นไม้ อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นอยู่ในช่วง 150-900 °C และสารกระตุ้นที่นิยมใช้ทั่วไปในทางอุตสาหกรรม เช่น ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น ซึ่งสามารถแทรกซึมได้ทั่วถึง ทำให้ส่วนที่ไม่บริสุทธิ์ละลายหมดไปรวดเร็วขึ้นจากนั้นนำไปเผาในถังที่มีออกซิเจนเป็นเวลาหลายชั่วโมง แต่มีข้อเสียตรงที่ต้องล้างสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น ซึ่งติดมากับถ่านกัมมันต์ออกให้หมดไม่ให้เหลือตกค้างอยู่เลย เพื่อความปลอดภัยในการนำไปใช้งาน

2.1.2 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical Activation) เป็นการกระตุ้นด้วยการใช้แก๊ส หรือไอน้ำ ซึ่งอุณหภูมิในการเผากระตุ้นค่อนข้างสูงประมาณ 800-1000°C เพราะไอน้ำที่ใช้จะต้องเป็นไอน้ำที่ร้อนยิ่งยวด (superheated steam) เพื่อให้สารอินทรีย์ต่างๆละลายไป ทำให้โครงสร้างภายในมีลักษณะรูพรุน (porous) อยู่ทั่วไป ขนาดของรูพรุนที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าการกระตุ้นทางเคมี ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยวิธีนี้มีข้อดีที่สามารถนำมาใช้งานได้เลยทันที โดยไม่ต้องล้างสารที่เหลือตกค้าง

[1] ถ่านกัมมันต์อาจจะประกอบด้วยออกซิเจนประมาณ 10% โดยมวล ซึ่งอาจจะจับอยู่ที่ผิวหน้าในรูปของคีโตน ไฮดรอกซิล หรือกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะแตกต่างกันไปจากถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยในสภาวะของการรีดิวซ์ พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์อาจมีค่าสูงถึง 1,200 ตารางเมตร/กรัม

การใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับนั้น จะใช้กับปฏิกิริยาที่ถ่านกัมมันต์ไม่มีผลกระทบจากสภาวะของการทดลอง ส่วนใหญ่จะไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ยกเว้นโดยการล้างด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แต่ส่วนที่เป็นสารว่องไวสามารถนำกลับคืนมาได้โดยการเผาตัวรองรับถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นคาร์บอนออกไป ดังนั้นถ่านกัมมันต์จึงมักใช้เป็นตัวรองรับสำหรับโลหะมีตระกูล หรือปฏิกิริยาที่ต้องการใช้คาร์บอนเป็นตัวดูดซับโมเลกุลของสารอินทรีย์ ถ่านกัมมันต์อาจมีส่วนผสมของแร่ต่างๆที่เป็นส่วนประกอบของวัสดุที่ใช้ผลิตถ่าน โลหะต่างๆ และสารประกอบของซัลเฟอร์ สารเหล่านี้มักจะมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและส่วนใหญ่จะเป็นในทางที่เราไม่ต้องการให้เกิด อย่างไรก็ตามสารเหล่านี้สามารถกำจัดได้โดยการล้างสารละลายด้วยกรด

ถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมกับการใช้เป็นตัวรองรับจะต้องอยู่ในรูปของคาร์บอนที่ไม่มีโลหะเจือปนและมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่มีคุณสมบัติดังกล่าวจะมีราคาสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนหลายเท่า ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินหรือลิกไนต์มักจะนุ่มและมีสิ่งเจือปนมากเกินไป ส่วนถ่านหินที่เผาจนหมดควัน หรือถ่านโค้ก (Coke) ที่มีปิโตรเลียมเป็นองค์ประกอบหลักมักจะแข็งกว่าแต่มีกำมะถันและเวเนเดียมและนิกเกิลปนอยู่เล็กน้อย ถ่านกัมมันต์ที่แข็ง มีความบริสุทธิ์สูง มีคุณภาพดี สามารถเตรียมได้จากกะลามะพร้าว หรือกะลาปาล์มซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้ง ซึ่งจากการวิจัยพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 1,200-1,400 ตารางเมตร/กรัม **ประเภทของถ่านกัมมันต์[18]**

ด้วยความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีทำให้ปัจจุบันผู้ผลิตสามารถผลิตถ่านออกมาได้หลากหลายรูปแบบ ดังนั้นจึงมีวิธีการแบ่งประเภทถ่านกัมมันต์หลายแบบ แต่วิธีที่นิยมใช้คือ แบ่งตามลักษณะทางกายภาพของถ่านดังนี้

1. ถ่านกัมมันต์แบบผง (Powdered Activated Carbon, PAC) ถ่านกัมมันต์ผงเป็นรูปแบบดั้งเดิมของถ่านที่ยังนิยมใช้ในทุกวันนี้ โดยทั่วไปขนาดของผงถ่านจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 0.15-0.25 มิลลิเมตร ถ่านในรูปผงมีจุดเด่นตรงตัวถ่านมีสัดส่วนของพื้นที่ผิว(นอก)ต่อปริมาตรมาก ถ่านผงเหมาะกับการใช้งานแบบเดิมลงในภาชนะของเหลวโดยตรงมากกว่าการบรรจุในท่อและปล่อยของเหลวไหลผ่านผงถ่านเนื่องจากวิธีหลังจะสูญเสียผงถ่านได้ง่ายกว่า



รูปที่ 2.3 ถ่านกัมมันต์แบบผง

2. ถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด (Granular Activated Carbon, GAC) ถ่านกัมมันต์ในรูปเกล็ดนิยมใช้ในการดูดซับแก๊สหรือไอของสาร เนื่องจากขนาดเกล็ดใหญ่กว่าผงทำให้แก๊สไหลผ่านได้ง่ายกว่า



รูปที่ 2.4 ถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด

3. ถ่านกัมมันต์อัดแท่ง (Extruded Activated Carbon, EAC) เป็นถ่านกัมมันต์ที่นำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดทำให้ได้ถ่านลักษณะทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.8-4.5 มิลลิเมตร ถ่านประเภทนี้เหมาะกับการกรองหรือการดูดซับแก๊ส เนื่องจากทำให้ความดันแก๊สตก (pressure drop) น้อยกว่าถ่านกัมมันต์ประเภทอื่น นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์อัดแท่งยังมีความแข็งแรงเชิงกลสูง อีกทั้งยังทำให้เกิดละอองฝุ่นน้อยด้วย



รูปที่ 2.5 ถ่านกัมมันต์อัดแท่ง

4. ถ่านกัมมันต์เคลือบอนุภาค (Impregnated Carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ชนิดพิเศษที่ได้เติมโมเลกุลสารอินทรีย์ลงไปโครงสร้าง เช่น อนุภาคเงิน ทำให้ถ่านสามารถฆ่าเชื้อโรคได้นอกจากสมบัติในการกรองสาร ดังนั้นจึงมีการนำถ่านชนิดนี้มาใช้กับระบบกรองน้ำของเครื่องกรองน้ำ ทั้งนี้มีแหล่งข้อมูลบางแห่งแย้งว่า การใส่อนุภาคเงินเข้าไปในโครงสร้างถ่านจะทำให้ถ่านกัมมันต์มีประสิทธิภาพในการกรองลดลง และยังมีอีกหลายประเด็นของถ่านชนิดนี้ที่ถูกแย้ง เช่น ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของถ่านเมื่อใช้งานไประยะหนึ่ง ฯลฯ

5. ถ่านกัมมันต์เคลือบพอลิเมอร์ (Polymers Coated Carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ชนิดพิเศษที่ถูกเคลือบด้วยสารพอลิเมอร์บางชนิดที่มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatible polymer) โดยใช้เทคนิคพิเศษซึ่งชั้นเคลือบพอลิเมอร์มีสมบัติยอมให้สารบางอย่างผ่านไปได้ ถ่านชนิดนี้ถูกใช้เป็นตัวดูดซับสารพิษหรือยาสำหรับกระบวนการฟอกเลือดที่เรียกว่า ฮีโมเพอร์ฟิวชัน (Hemoperfusion)

2.2 การกระตุ้นด้วยไอน้ำ[17]

ไอน้ำเป็นสารกระตุ้นทางกายภาพที่มีการใช้กันมาก เนื่องจากโมเลกุลของน้ำนั้นมีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และในการกระตุ้นด้วยไอน้ำนั้นมักจะมีข้อดี คือ

1. โมเลกุลของน้ำจะแพร่เข้าไปได้อย่างรวดเร็ว
2. เนื่องจากโมเลกุลที่เล็กจึงสามารถเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็กได้
3. มีการเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็ว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นด้วยวิธีนี้ จะยังคงมีรูปร่างเดิมไม่เปลี่ยนแปลงทำให้สามารถตรวจชนิดของวัสดุที่นำมาทำถ่านกัมมันต์ได้จากกล้องจุลทรรศน์

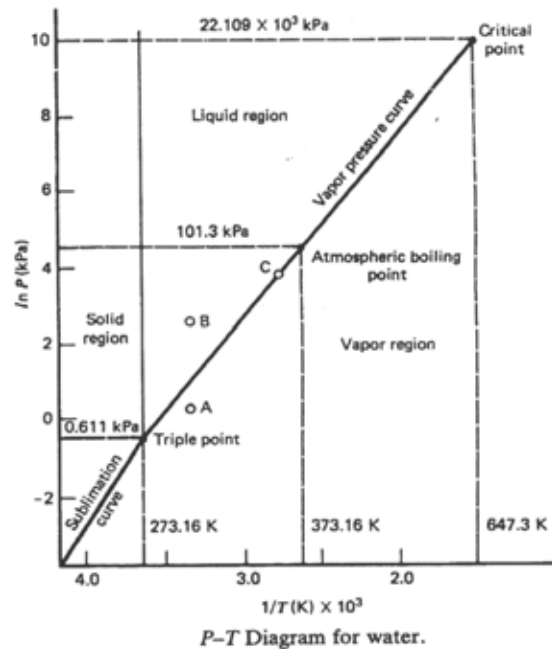
2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิ[19]

ความดันไอของสารแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับลักษณะ ธรรมชาติ และขนาดโมเลกุลของสารนั้น สารกลุ่มเดียวกันมีความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิลำยคล้ายคลึงกัน ข้อมูลเกี่ยวกับความดันไอนี้มีความสำคัญมากในอุตสาหกรรม เพราะมีกระบวนการหลายอย่างที่เกี่ยวข้องกับความดันไอทั้งในแง่ของการผสมรวม การแยก และที่เกี่ยวกับสภาวะแวดล้อม เช่น กระบวนการกลั่น การให้ความชื้น การอบแห้ง ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมินั้นสามารถใช้สมการรูปแบบต่างๆ ในการสร้างกราฟความดันไอ ตลอดจนการประมาณค่าความดันไอของสารใดๆ

Antoine equation เป็นสมการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับคำนวณค่าความดันไอกายใต้เงื่อนไขใกล้ความดันบรรยากาศ นำไปใช้คำนวณหน่วยปฏิบัติการแยกสารเป้าหมายออกจากของผสม โดยอาศัยความแตกต่างของความดันไอของของเหลว พิจารณา Vapor pressure curve จากรูปที่ 2.3 เส้นแผนภูมินี้ได้จากความสัมพันธ์ของ $\frac{1}{T}$ กับ $\ln P$ ซึ่ง $\ln P$ เป็นความสัมพันธ์ของความดันและอุณหภูมิ ณ จุด A, B และ C บนแผนภูมิ โดยสมการที่ใช้คำนวณแสดงดังต่อไปนี้

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.1)$$

จากสมการเรานำมาใช้ในการหาอัตราการเปลี่ยนแปลงของปริมาณไอน้ำในที่อยู่อุณหภูมิ
ต่างๆ สามารถคำนวณได้จาก Antoine equation โดยความดันย่อยของไอน้ำที่อิ่มตัวในอากาศ ณ
อุณหภูมิต่างๆ นั้น

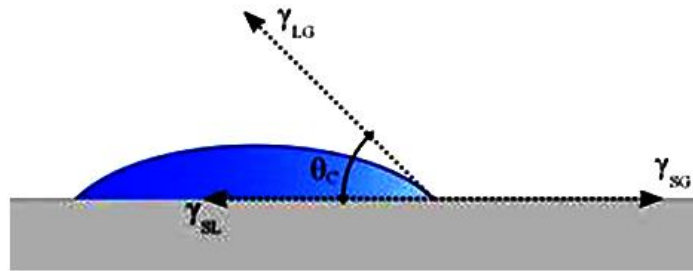


รูปที่ 2.6 แผนภูมิความดันไอของน้ำ [20]

2.4 Contact angle [21]

วัสดุสังเคราะห์ที่มีลักษณะ “ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic)” อย่างชัดเจน ก็ได้แก่
ถุงพลาสติกใส่ใส่อาหาร หรือ กระดาษไข (wax paper) ที่ใช้รองกันถาดทำขนม ซึ่งหยดน้ำก็
เคลื่อนที่ได้คล่องบนผิวของวัสดุทั้งสองแต่รูปทรงของหยดน้ำกลับแตกต่างจาก กรณีของใบบัวมาก
ดรwxนี้ชี้วัดความแตกต่างตัวหนึ่ง คือค่า contact angle (θ_c) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของ
ตัวกลางที่ เกี่ยวข้องดังสมการต่อไปนี้

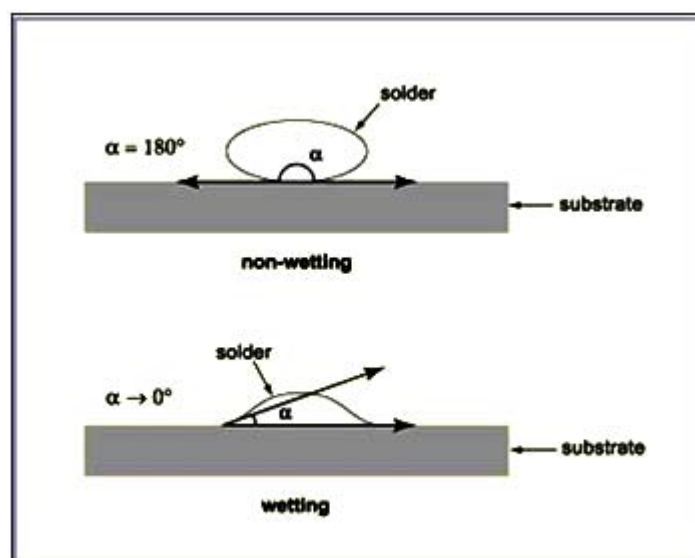
$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.2)$$



รูปที่ 2.7 การคำนวณค่า contact angle [22]

เมื่อ γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} คือ ค่าความตึงผิว (พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่) ตรงผิวรอยต่อระหว่างตัวกลางของแข็ง (S) กับก๊าซ (G), ของแข็งกับของเหลว (L) และของเหลวกับก๊าซ ตามลำดับ ซึ่งเป็นสมการที่คิดไว้ให้โดยนักฟิสิกส์ Thomas Young (คศ. 1773 – 1829) ตั้งแต่เมื่อปี คศ. 1805 แต่เป็นเฉพาะกรณีวัตถุผิวเรียบและสภาพเคมีของผิวมีความสม่ำเสมอเท่านั้น มุม θ_c ยิ่งเข้าใกล้ 180 องศาเท่าใด หยดน้ำก็ยิ่งกลมมากขึ้นเท่านั้น

หากมุมสัมผัสระหว่างน้ำกับผิวชิ้นงานมีขนาด 180° นั่นคือน้ำและชิ้นงานไม่เกิดการเปียกเลย ซึ่งก็มีผลให้น้ำไม่เกาะกับชิ้นงาน และหากมุมสัมผัสที่ว่ามีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ นั่นก็คือน้ำจะสามารถเกาะกับชิ้นงานได้มากขึ้น หากมุมสัมผัสของน้ำกับผิวชิ้นงานมีขนาดเท่ากับ 0° ก็จะสามารถหมายความว่าน้ำประสานสามารถเปียกบนผิวชิ้นงานได้อย่างสมบูรณ์ (Perfect wetting)

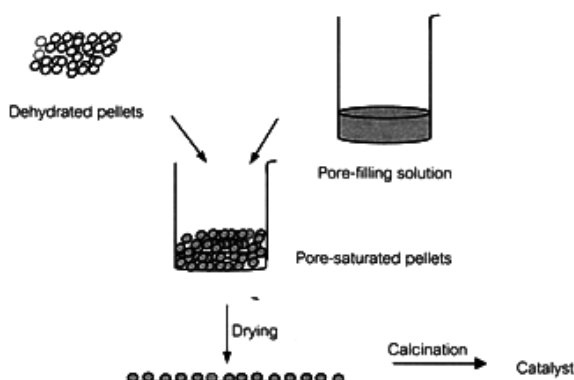


รูปที่ 2.8 การเปียก (Wetting) และมุมสัมผัสการเปียก (Contact angle) [22]

2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวางองค์ประกอบกัมมันต์บนตัวรองรับโดยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)[16]

เทคนิคการเคลือบฝัง เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมคร่าว ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 2.8 เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยุดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรของรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะ ตามที่ต้องการ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนเกิดการตกตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุนในทางตรงกันข้าม ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่พอเหมาะจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลายหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

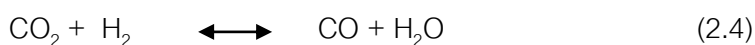
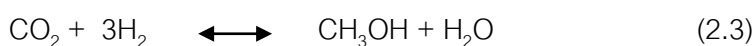


รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) [16]

การเคลือบฝังเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดการควบแน่นได้ การเคลือบฝังเป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้

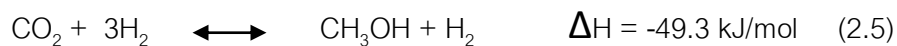
2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ Hydrogenation Reaction)

เมื่อไม่นานมานี้มีการศึกษากลไกของปฏิกิริยาการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งงานวิจัยชิ้นนี้ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO ภายใต้ความดันคงที่ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น เมทานอล (CH₃OH) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และน้ำ (H₂O) และเกิดมีเทน (CH₄) ขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าจะเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (CH₃OCH₃) ขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นปฏิกิริยาหลักจะแสดงในสมการดังนี้ [23]



สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์ จะแสดงในสมการต่อไปนี้

การสังเคราะห์มีเทนอลจากคาร์บอนไดออกไซด์ :



ปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟ :



การสังเคราะห์มีเทนอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์ :



นอกจากนี้ยังมีงานวิจัย [24] ได้รายงานกลไกของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแสดงในรูปที่ 6.3 และนอกจากนี้ยังมีงานวิจัย [25] ที่ศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ (purification)



บทที่ 3

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

3.1 ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นจากชีวมวลอื่นๆ

ถ่านกัมมันต์นั้นสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากวัตถุดิบที่หลากหลาย รวมทั้งวิธีการกระตุ้นที่ต่างแตกต่างกัน ซึ่งทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณลักษณะแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.1 นอกจากนี้มักจะถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสำหรับการทำให้แก๊สบริสุทธิ์ [10],[26] สำหรับการกำจัดของสารมลพิษอินทรีย์จากน้ำ [2] และอื่นๆ

ตารางที่ 3.1 เปรียบเทียบคุณลักษณะของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัสดุชีวมวลอื่นๆ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

งานวิจัยที่อ้างอิง	วัตถุดิบ	วิธีการกระตุ้น	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ (cm ³ /g)
Guo et al.,2002	แกลบ	สารเคมี(KOH)	มากกว่า 3,000	1.9	
Wei et al.,2006	กะลามะพร้าว	ทางกายภาพ (อากาศ)	มากกว่า 700		
Azevedo et al.,2007	กะลามะพร้าว	สารเคมี(ZnCl ₂)ตามด้วยกระตุ้นด้วยไอน้ำ	2,114	1.307	1.142
Li et al.,2008	กะลามะพร้าว	ทางกายภาพ(ไอน้ำ)	1,926	1.26	0.931
Kalderis et al.,2008	แกลบ	สารเคมี(KOH)	750	0.38	
Basta et al.,2009	ฟางข้าว	สารเคมี(KOH)	1,917	0.94	
Guo et al.,2009	กะลามะพร้าว	ทางกายภาพ(CO ₂)	1,700	1.135	0.882
Liou and Wu, 2009	แกลบ	สารเคมี(ZnCl ₂)	2,434	1.344	

3.2 ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากกากของรำข้าว

มีงานวิจัย [14] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าวโดยกระตุ้นด้วยสารเคมีกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) แล้วตามด้วยกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในสภาวะที่เหมาะสมที่สุดพบว่าได้ค่าพื้นที่ผิวป้อนที่ 625 ตารางเมตร/กรัม และค่าปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ 0.137 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม จะเห็นว่าได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณลักษณะค่อนข้างดี หลังจากนั้นงานวิจัยนี้ [15] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าวเช่นเดียวกันแต่ใช้วิธีคาร์บอนไนซ์ถ่านกัมมันต์แล้วทรีทด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) แล้วจากนั้นจึงกระตุ้นด้วยสารเคมีกรดซัลฟิวริก พบว่าในสภาวะที่เหมาะสมที่สุดได้ค่าพื้นที่ผิวป้อนที่ 794 ตารางเมตร/กรัม และค่าปริมาตรรูพรุน 0.43 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม

3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์

งานวิจัย [27] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับวัสดุคาร์บอนที่ได้จากแกลบและคาร์บอนนาโนทิว (CNT) เพื่อกำจัดมลพิษของแก๊ส โดยวัสดุคาร์บอนถูกเตรียมขึ้นจากแกลบ ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว (สำหรับการค้า) และคาร์บอนนาโนทิว ซึ่งจะกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โพลีสเตียมไฮดรอกไซด์ และซิงค์คลอไรด์ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับวัสดุคาร์บอนที่แตกต่างกัน 6 แบบ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไป เช่น ปฏิกิริยา NO+CO ปฏิกิริยาโทลูอิน ปฏิกิริยาNO+โทลูอิน และปฏิกิริยาNO+CO+โทลูอิน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่ได้จากแกลบซึ่งผ่านการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว (สำหรับการค้า) ซึ่งผ่านการกระตุ้นด้วยโพลีสเตียมไฮดรอกไซด์ ให้ค่าคอนเวอร์ชัน ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน 100% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับทั้ง 6 แบบนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคาร์บอนนาโนทิว และแกลบโดยกระตุ้นด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและมีความเสถียรทางความร้อนที่สุด

งานวิจัย [28] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมตัวรองรับถ่านกัมมันต์โดยมีโลหะทรานซิชันเป็นโลหะร่องไว โดยวิธี polyol สำหรับปฏิกิริยา VOC ออกซิเดชัน ซึ่งโลหะร่องไว ได้แก่ ทองแดง โคบอลต์ เหล็ก และนิกเกิล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี polyol มีการกระจายตัวของ

อนุภาคโลหะในระดับนาโนได้ดี เมื่อเพิ่มเวลาในการรีดักชันและเพิ่มขนาดของอนุภาค พบว่าให้ค่า conversion ของโลหะที่ต่ำลง ส่วนค่า activity ของโลหะชนิดต่างๆ พบว่าเป็นไปดังนี้ ทองแดง > โคบอลต์ > เหล็ก > นิกเกิล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาและลดความเข้มข้นของโลหะและลด space velocity จะให้ค่า conversion ของ VOC ที่ดีกว่า

งานวิจัย [29] ได้ศึกษาแล้วพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์/คาร์บอนนาโนทิว ให้ค่า CO conversion 99% ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสและมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์/ถ่านกัมมันต์ สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ

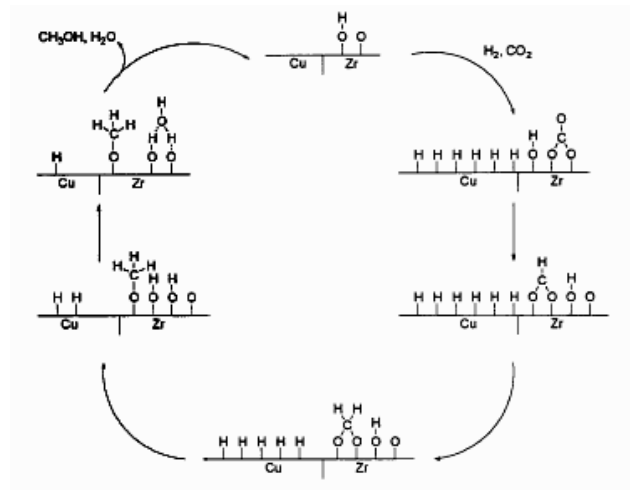
งานวิจัย [30] ได้รายงานค่า conversion ในการเร่งปฏิกิริยาจาก N_2O ไปเป็น N_2 โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์/ถ่านกัมมันต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง/ถ่านกัมมันต์ พบว่าเมื่อเพิ่มค่า การไหลของโลหะโคบอลต์หรือทองแดง จะให้ค่าการกระจายตัวที่ต่ำลง แต่สำหรับการไหลของโลหะ 20% จะมี activity ที่ดีที่สุดทั้งโลหะโคบอลต์และทองแดง แต่เมื่อ%การไหลมากเกินไปจะทำให้ เกิดการชินเทอริงของโลหะ โดยเฉพาะการไหลของโลหะ 30 % พบว่าค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน ลดลงอย่างมาก และสำหรับโลหะโคบอลต์มีการกระจายตัวที่ดีกว่าทองแดง

3.4 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปัจจุบันมีการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล ในการสังเคราะห์นี้เป็นการช่วยลดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งใช้เป็นตัวกลางที่สำคัญในกระบวนการนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นที่รู้จักกันดีที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [24] เนื่องจากปฏิกิริยานี้ไม่เป็นไปตามเทอร์โมไดนามิกส์ เอมีนและซุบเปอร์คริติกอลคาร์บอนไดออกไซด์มีการใช้เป็นตัวขับในปฏิกิริยานี้ ในการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะที่เหมาะสม ค่าเทิร์นโอเวอร์ของผลิตภัณฑ์ต่อหนึ่งตำแหน่งว่าง (Turnover number) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก ตัวอย่างเช่น การพิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนชนิด $[R_2P-(X)-PR_2]Rh-(hfacac)$ ($X =$ bridging group; $hfacac = 1,3-bis-(trifluoromethyl)-acetylacetonate$) อย่างไรก็ตาม เทอร์โมไดนามิกส์ของการผลิตเมทานอลจากไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ยังไม่มีความนิยมเท่ากับการผลิตจากไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวอย่างเช่น การผลิตเมทานอลจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ได้รับร้อยละผลได้น้อย

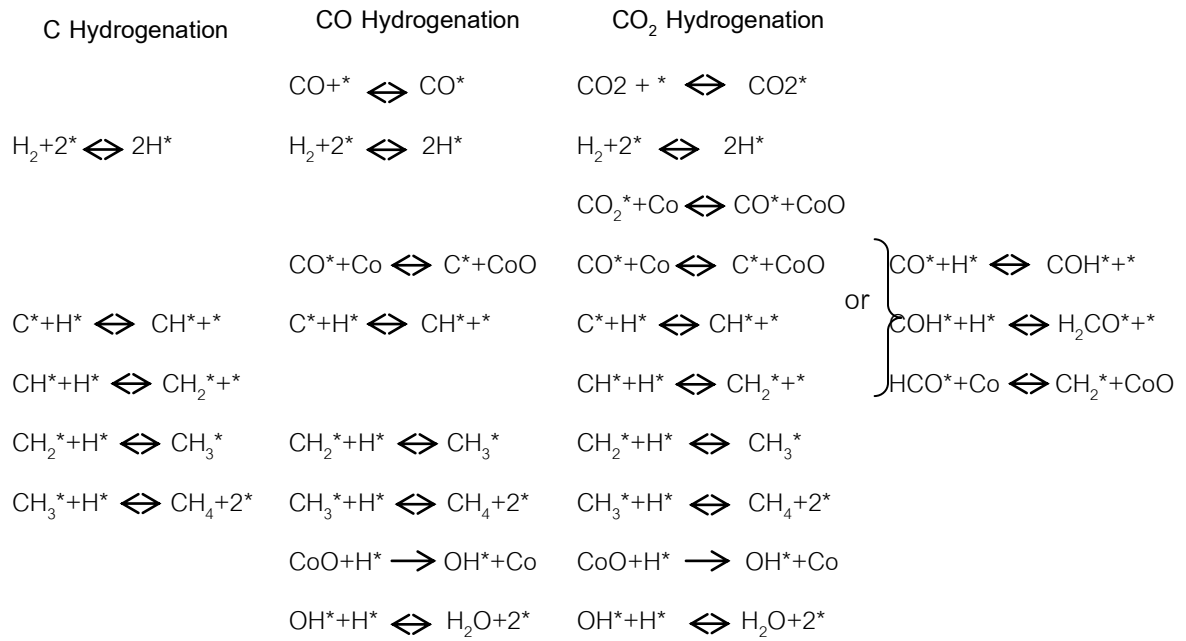
กว่า 40% ขณะที่ร้อยละผลได้จากการผลิตเมทานอลจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากกว่า 80% [23]

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงถูกใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล จากงานวิจัย [31] ได้ทำการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับเซอร์โคเนียหรือซิลิกาโดยการวิเคราะห์ด้วยรังสีอินฟราเรดในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาจริงและได้แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไว้ในรูปที่ 3.1 นอกจากนี้ยังมีการผลิตเอทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [32] เชื่อเพลิงชนิดนี้มีความน่าสนใจเพราะมีความหนาแน่นสูงกว่าเมทานอลและไม่เป็นพิษ อย่างไรก็ตาม ค่าการเลือกเกิดของการผลิตเอทานอลมีค่าต่ำ (น้อยกว่า 40%) ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตแก๊สมีเทนและสารไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่าเป็นที่รู้จักเพิ่มขึ้นสำหรับ C_2 และสารไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริด เช่น Cu-ZnO-Cr₂O₃ และ H-Y zeolite เป็นต้น



รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดเมทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ [31]

จากงานวิจัยหนึ่ง [24] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแผ่นโคบอลต์ พบว่า การเกิดปฏิกิริยาหลักได้เป็นมีเทน แต่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ได้คือ 98, 80 และ 99% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 525 เคลวิน ตามลำดับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์แสดงไว้ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์และ คาร์บอนไดออกไซด์ [24]

บทที่ 4

วิธีการทดลอง

สารเคมี

1. กากของรำข้าว (รำข้าวที่ผ่านการสกัดน้ำมันออกแล้ว)
2. น้ำกลั่น
3. โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 98% [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] นำเข้าจากบริษัท Aldrich
4. น้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน

4.1 การเตรียมตัวรองรับถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าว

1. นำกากของรำข้าว (RB) ผสมกับน้ำกลั่นที่อัตราส่วน 2:1 (โดยมวล)
2. อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. นำกากของรำข้าวที่ผ่านการอบแห้งบางส่วนมาคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (อัตราการไหล 75 มิลลิลิตร/นาที่ อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ CRB
4. นำ CRB และ RB ที่ผ่านการอบแห้งมากระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส จะได้ถ่านกัมมันต์ทั้ง 6 ชนิด ได้แก่ CRB_ACT700 CRB_ACT800 CRB_ACT900 RB_ACT700 RB_ACT800 และ RB_ACT900

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

1. เตรียมโคบอลต์ 20% โดยน้ำหนัก ละลายในน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนให้มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์
2. หยดสารละลายโคบอลต์อย่างช้าๆลงบนถ่านกัมมันต์
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4. แคลไซน์ในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
 ตารางที่ 4.1 ภาวะในการสังเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่คาร์บอน ไนเซชัน (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิที่กระตุ้น (องศาเซลเซียส)	บรรจุโคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต
RB_ACT700	-	700	-
RB_ACT800	-	800	-
RB_ACT900	-	900	-
Co/RB_ACT700	-	700	✓
Co/RB_ACT800	-	800	✓
Co/RB_ACT900	-	900	✓
CRB_ACT700	850	700	-
CRB_ACT800	850	800	-
CRB_ACT900	850	900	-
Co/CRB_ACT700	850	700	✓
Co/CRB_ACT800	850	800	✓
Co/CRB_ACT900	850	900	✓

4.3 การตรวจสอบคุณสมบัติของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องมือ SIEMENS D 5000 X-ray diffractometer อาศัยการแผ่รังสี $\text{CuK}\alpha$ ตัวกรอง Ni โดยที่ 2θ อยู่ในช่วง 10-80 องศา และความละเอียดเท่ากับ 0.02° ซึ่งขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการของเดอบายน์-เชอเรอร์

4.3.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 Physisorption-single point)

เทคนิคนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 mg เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวปฏิกิริยา โดยวัดจากการดูดซับและการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (-196°C) ในบรรยากาศสูญญากาศ ใช้เครื่องมือ Micromeritics ASAP 2020

4.3.3 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Chemisorptions)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ว่าง โดยใช้เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750 และซอฟต์แวร์ ASAP 2101C V.3.00 เริ่มจากนำตัวเร่งปฏิกิริยา 300 mg มารีดิวซ์ภายใต้อัตราการไหลของ $\text{H}_2 = 50\text{ ml/min}$ และให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 400°C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10°C/min รักษาอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 ชม. หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องภายใต้การไหลของ He

ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่คายซับออกมาวัดได้โดยใช้เครื่อง TCD (Thermal Conductivity Detector) โดยสัญญาณ TCD เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งไม่มีการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นแล้ว ซึ่งปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมพันธ์กับปริมาณพื้นที่ว่าง

4.3.4 การวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature-programmed reduction, TPR)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 mg เพิ่มอุณหภูมิจาก $35 - 800^\circ\text{C}$ ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10°C/min และใช้ $10\% \text{ H}_2$ ใน Ar เป็นตัวพา ซึ่งในระหว่างการทำการรีดักชันให้ติดตั้ง cold trap ก่อน โดยใช้เครื่อง TCD (Thermal Conductivity Detector) ในการตรวจหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูก

ใช้ไป และนำโคบอลต์ออกไซด์มาคาลิเบรทหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปที่สภาวะเดียวกับข้างต้น

4.3.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) และการวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) โดยใช้เครื่อง SDT Analyzer Model Q600 จาก TA Instruments, สหรัฐอเมริกา วิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องถึง 1000 °C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 °C/min ภายใต้การไหลของไนโตรเจน

4.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning Electron Microscopy, SEM and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) เพื่อตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและตรวจสอบการกระจายตัวของธาตุต่างๆบนอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ คือ รุ่น JEOL mode JSM-5800LV สำหรับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานที่ใช้ คือ รุ่น Link Isis Series 300 program

4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

4.4.1 วัสดุที่ใช้

ก๊าซที่ใช้สำหรับศึกษาในปฏิกริยานี้คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผสมกับไฮโดรเจน ซึ่งได้รับการสนับสนุนจาก Thai Industrial Gas Limited (TIG) ก๊าซผสมนี้ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 8.80 ± 2 % โดยปริมาตรในก๊าซไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 22 cc/min อัตราการไหลรวม 30 cc/min โดยมีอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO_2 คือ 10:1 สำหรับสำหรับการรีดักชันและการสมดุลอัตราการไหลใช้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มีอัตราการไหล 50 cc/min และก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ที่มีอัตราการไหล 8 cc/min ซึ่งได้รับการสนับสนุนจาก Thai Industrial Gas Limited (TIG)

4.4.2 ระบบการทดลอง

ไดอะแกรมของระบบไฮโดรเจนชั้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ ระบบเตาไฟฟ้า ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส แก๊สโครมาโทกราฟี

4.4.2.1 ถังปฏิกรณ์

ถังปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลสสตีล (เส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก 3/8 นิ้ว) จุดเก็บตัวอย่างมีทั้งหมด 2 จุด คือ ด้านบนและด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับส่วนที่กั้นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แผ่นสาลีควอตซ์

4.4.2.2 ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ

ระบบนี้ประกอบด้วยสวิตช์แม่เหล็กที่ต่อกับหม้อแปลงไฟฟ้าและตัวควบคุมอุณหภูมิโมเดล no.SS2425DZ ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมคัปเปิล สำหรับอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์สามารถวัดได้ที่ด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ โดยจะควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 0-800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.3 ระบบเตาไฟฟ้า

เตาที่ใช้สำหรับให้ความร้อนถังปฏิกรณ์ในปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ถังปฏิกรณ์นี้จะถูกให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.4 ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส

สารตั้งต้นจากระบบของอุปกรณ์แต่ละชนิดมีการใช้อุปกรณ์ควบคุมความดันและวาล์วชนิดเปิดปิด และสำหรับอัตราการไหลของแก๊สจะวาล์วเป็นตัวควบคุมการวัด

4.4.2.5 แก๊สโครมาโทกราฟี

องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ขาออกได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC14B (VZ10) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ตรวจจับด้วยไอออนไนเซชันของเฟรม สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อนและสารผลิตภัณฑ์ได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC8A (molecular sieve 5A)

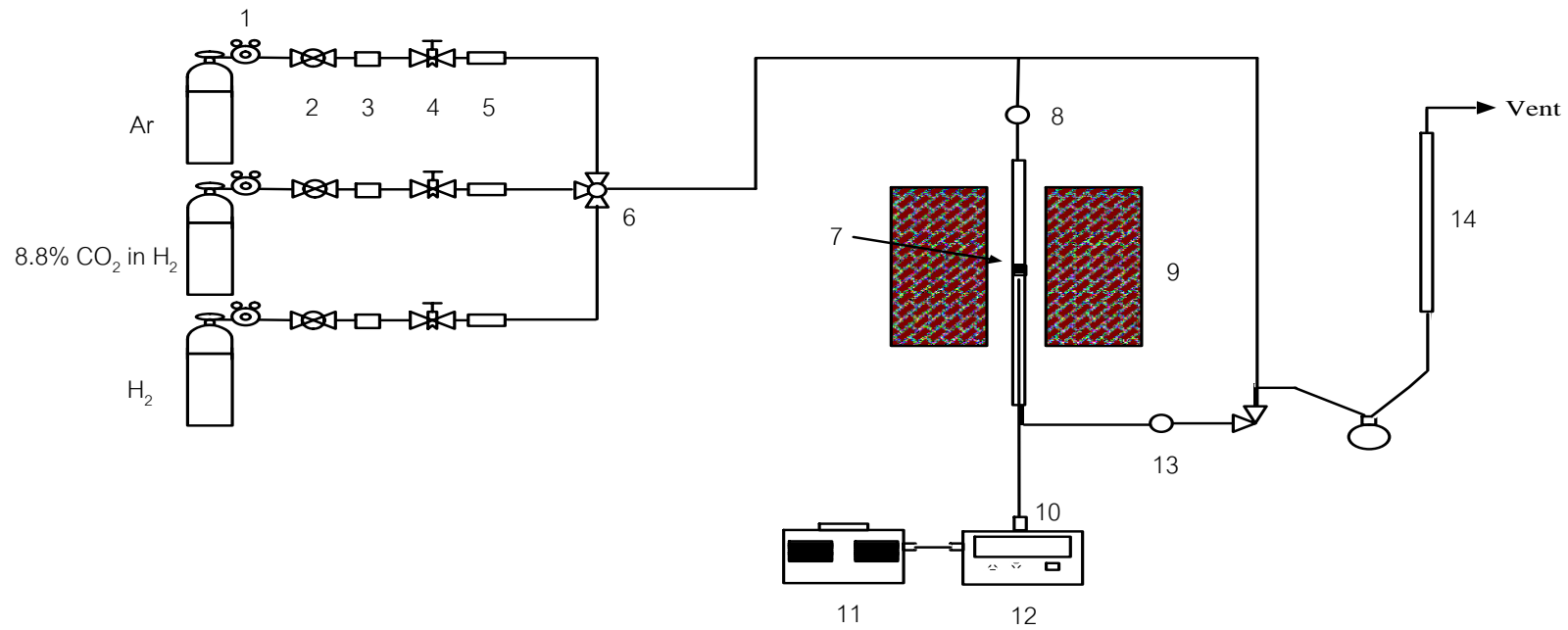
ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ตรวจจับค่าการนำความร้อน ในส่วนของการติดตั้งระบบเครื่องมือวัดแต่ละจุด แสดงไว้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สภาวะในการใช้งานของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

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

4.4.3 วิธีการทดลอง

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัมลงในตำแหน่งกลางของถังปฏิกรณ์ ซึ่งทำจากท่อสแตนเลสสตีล จากนั้นติดตั้งถังปฏิกรณ์ในเตาไฟฟ้า
2. ปรับอัตราการไหลของ Ar เท่ากับ 8 CC/min, 8.80% CO₂ ใน H₂ เท่ากับ 22 CC/min และ H₂ เท่ากับ 50 CC/min ภายในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
3. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ *in situ* ภายใต้ H₂ ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนดำเนินการทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
4. ทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 270 °C ความดัน 1 บรรยากาศ ภายใต้ 8.80% CO₂ ใน H₂
5. ตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยเครื่อง TCD (Thermal conductivity detector) ใช้ตรวจวัดหาปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ และเครื่อง FID (Flame Ionization Detector) ตรวจวัดหาปริมาณผลิตภัณฑ์ดังนี้ มีเทน (CH₄) อีเทน (C₂H₆) และโพรเพน (C₃H₈) เป็นต้น ในทุกๆกรณีปฏิกิริยาจะอยู่ในสภาวะคงที่ภายใน 6 ชั่วโมง



1. Pressure Regulator

2. On-Off Valve

3. Gas Filter

4. Metering Valve

5. Back Pressure

6. 3-way Valve

7. Catalyst Bed

8. Sampling point

9. Furnace

10. Thermocouple

11. Variable Voltage Transformer

12. Temperature Controller

13. Heating Line

14. Bubble Flow Meter

แผนผังที่ 4.1 ระบบของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 5

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

สำหรับบทนี้แบ่งเป็น 2 หัวข้อย่อย ได้แก่ 5.1 จะรายงานถึงคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าวเมื่อผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ และ 5.2 จะรายงานถึงการเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

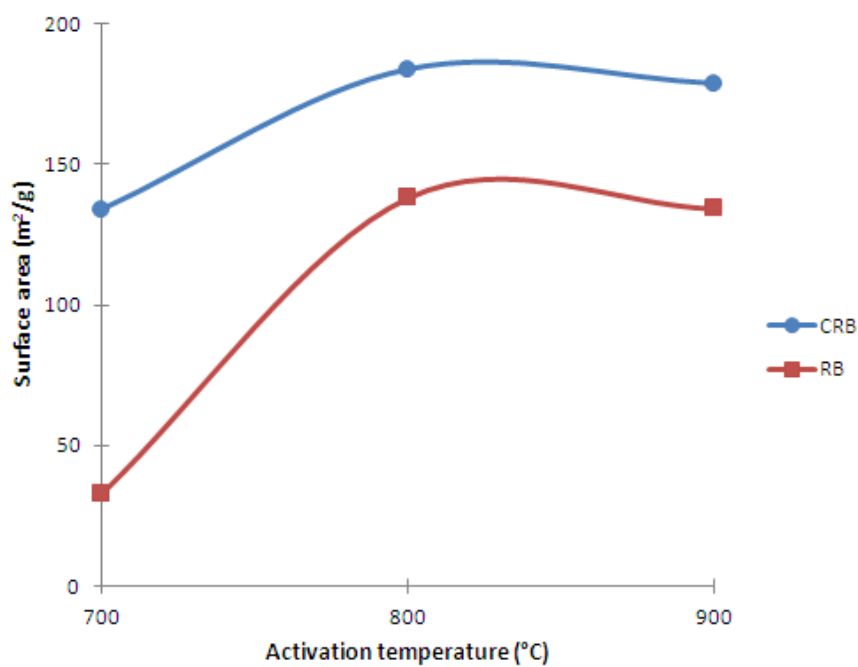
5.1 คุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าวเมื่อผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ

5.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

จากรูปที่ 5.1 แสดงแนวโน้มของพื้นที่ผิวบีอีทีของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกันดังนี้ สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำนั้นพบว่าพื้นที่ผิวบีอีทีมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นจาก 700 °C ไป 800 °C และมีค่าพื้นที่ผิวบีอีทีสูงสุดที่อุณหภูมิในการกระตุ้นเป็น 800 °C เนื่องจากการกระตุ้นด้วยไอน้ำเป็นการปรับสภาพพื้นที่ผิวถ่านกัมมันต์ให้ดีขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นจาก 800 °C ไป 900 °C พบว่าพื้นที่ผิวบีอีทีมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย อาจมีสาเหตุมาจากเมื่อกระตุ้นที่อุณหภูมิ 900 °C นั้นเป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงอาจไปทำลายโครงสร้างของรูพรุนไปเล็กน้อย

สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำนั้น พบว่าพื้นที่ผิวบีอีทีมีแนวโน้มคล้ายกับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ แต่พื้นที่ผิวบีอีทีมีค่าสูงขึ้นอย่างมากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นจาก 700 °C ไป 800 °C และมีพื้นที่ผิวบีอีทีสูงสุดเมื่อกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 °C เช่นเดียวกัน น่าจะมีสาเหตุมาจากโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์มาก่อนนั้นยังไม่เสถียร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นจึงเป็นการปรับสภาพพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ได้เป็นอย่างดี

สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำนั้น มีพื้นที่ผิวบีอีทีสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิในการกระตุ้นเดียวกัน โดยถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวบีอีทีสูงสุดในทั้ง 2 สภาวะ คือ CRB_ACT800 มีพื้นที่ผิวบีอีที 184.0 ตร.ม./กรัม และ RB_ACT800 มีพื้นที่ผิวบีอีที 138.0 ตร.ม./กรัม ดังแสดงในตารางที่ 5.1



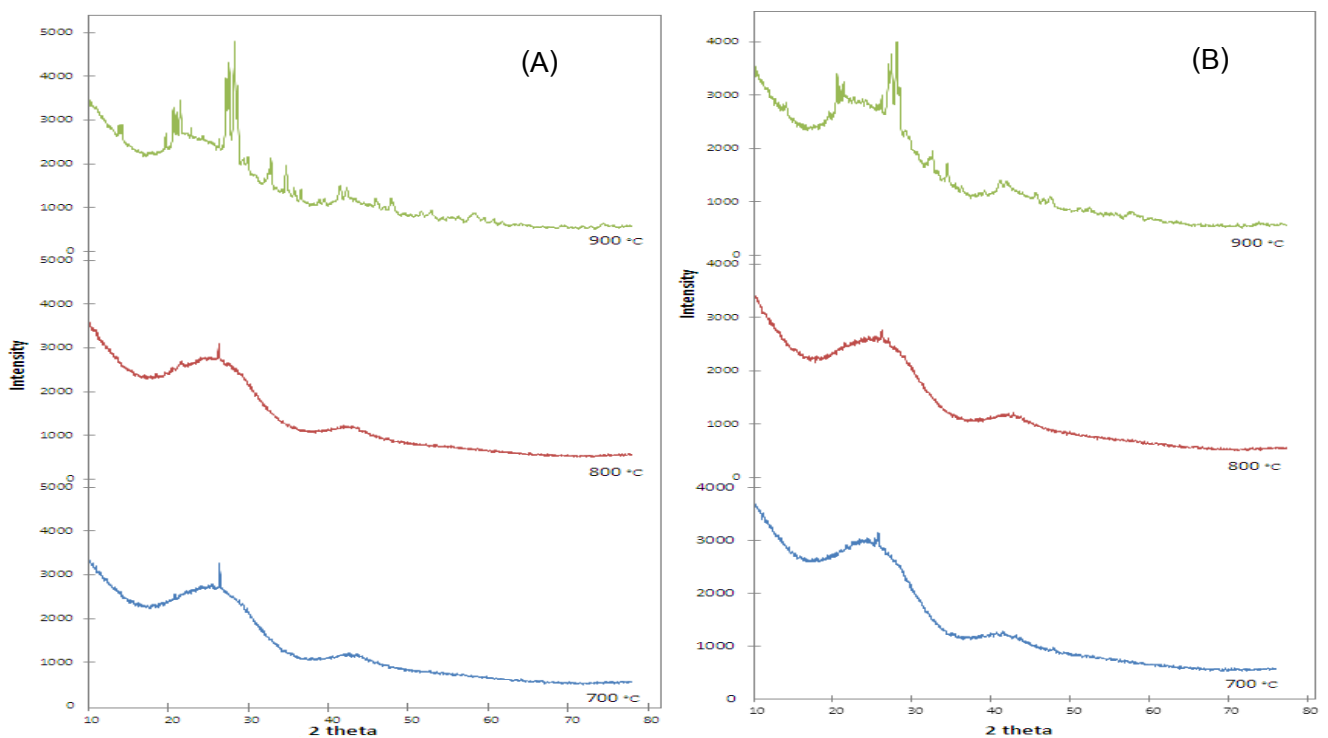
รูปที่ 5.1 ผลของอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่มีต่อพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ : ● ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C ก่อนถูกกระตุ้น และ ■ ถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้น

ตารางที่ 5.1 พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)
CRB_ACT700	134.1
CRB_ACT800	184.0
CRB_ACT900	178.9
RB_ACT700	32.7
RB_ACT800	138.0
RB_ACT900	134.2

5.1.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

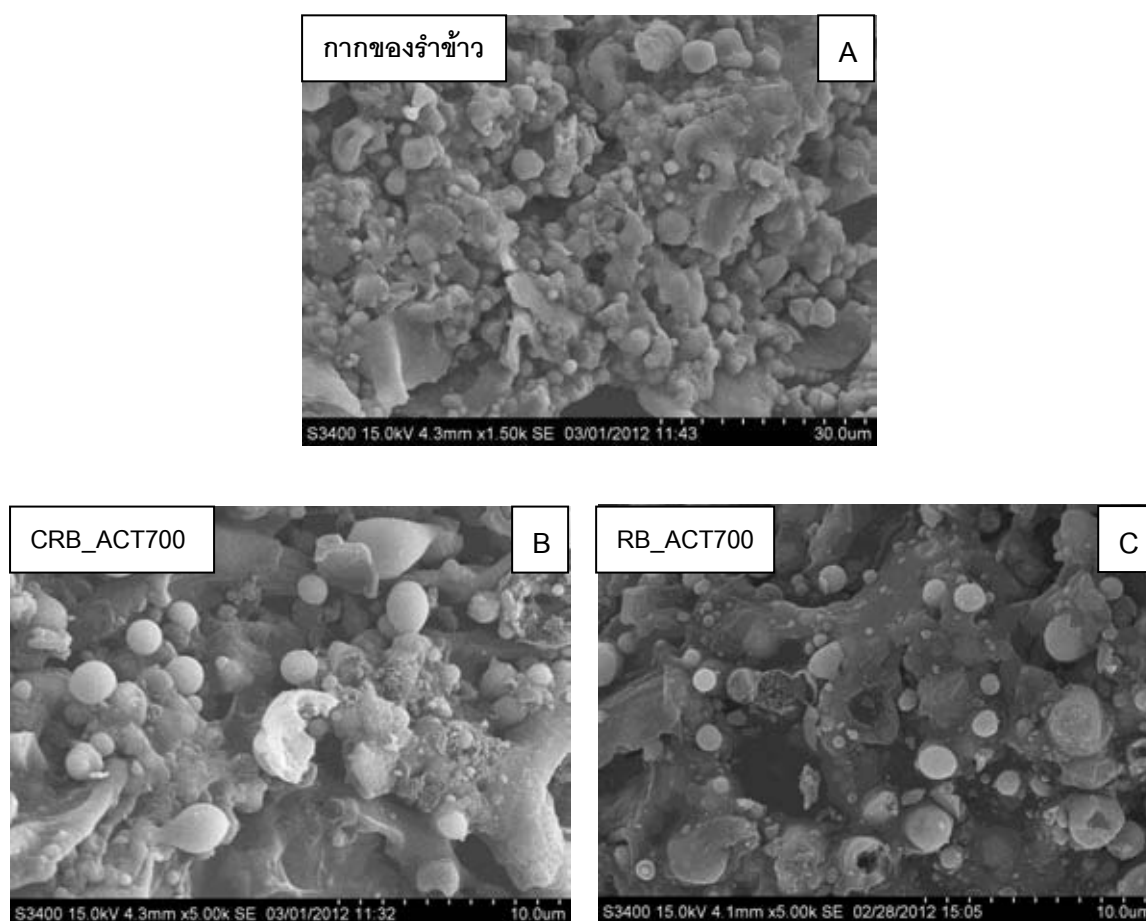
รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าว ทั้งถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนท์ที่ 850 °C และไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนท์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 5.2 พบว่ามีพีคเกิดขึ้น 2 ตำแหน่งที่ $2\theta = 22.5^\circ$ และ $2\theta = 45^\circ$ สำหรับที่ตำแหน่ง $2\theta = 22.5^\circ$ เป็นพีคของกากของรำข้าวซึ่งเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ เช่นเดียวกับคุณลักษณะของซิลิกาที่ได้จากแกลบ [13] และที่ตำแหน่ง $2\theta = 45^\circ$ พบว่าถ่านกัมมันต์มีความเป็นผลึกสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้น



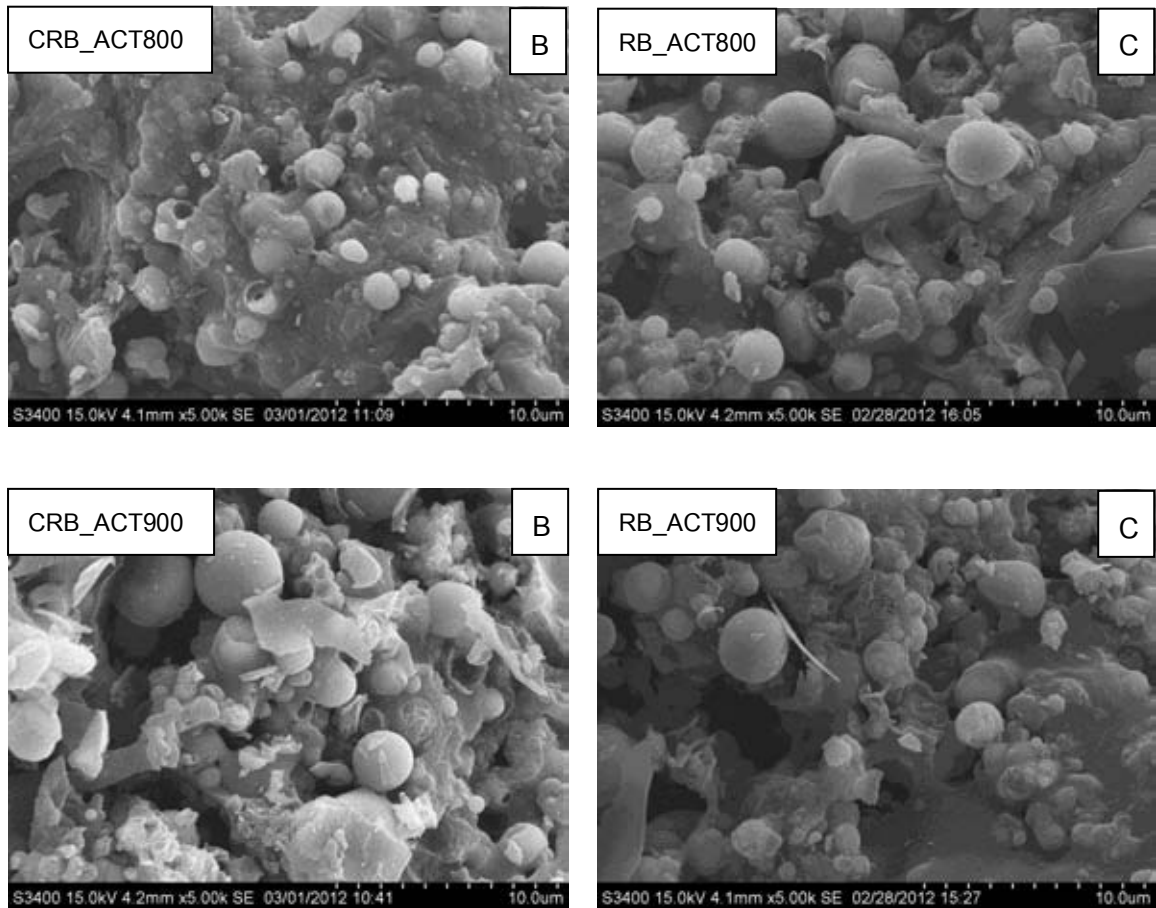
รูปที่ 5.2 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิต่างกัน : (A) ถ่านกัมมันต์ผ่านการคาร์บอนไนท์ที่ 850 °C ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ (B) ถ่านกัมมันต์ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนท์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ

5.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าว ทั้งถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C และไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 5.3 พบว่า ภายในโครงสร้างของพื้นผิวของกากของรำข้าวมีลักษณะเป็นชั้น หลายๆชั้น และมีการรวมตัวกันของสารอนินทรีย์อยู่เป็นจำนวนมากบนพื้นผิวของกากของรำข้าว [14] สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850°C และไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำพบว่า โครงสร้างมีอนุภาคมองเห็นได้ชัดเจน



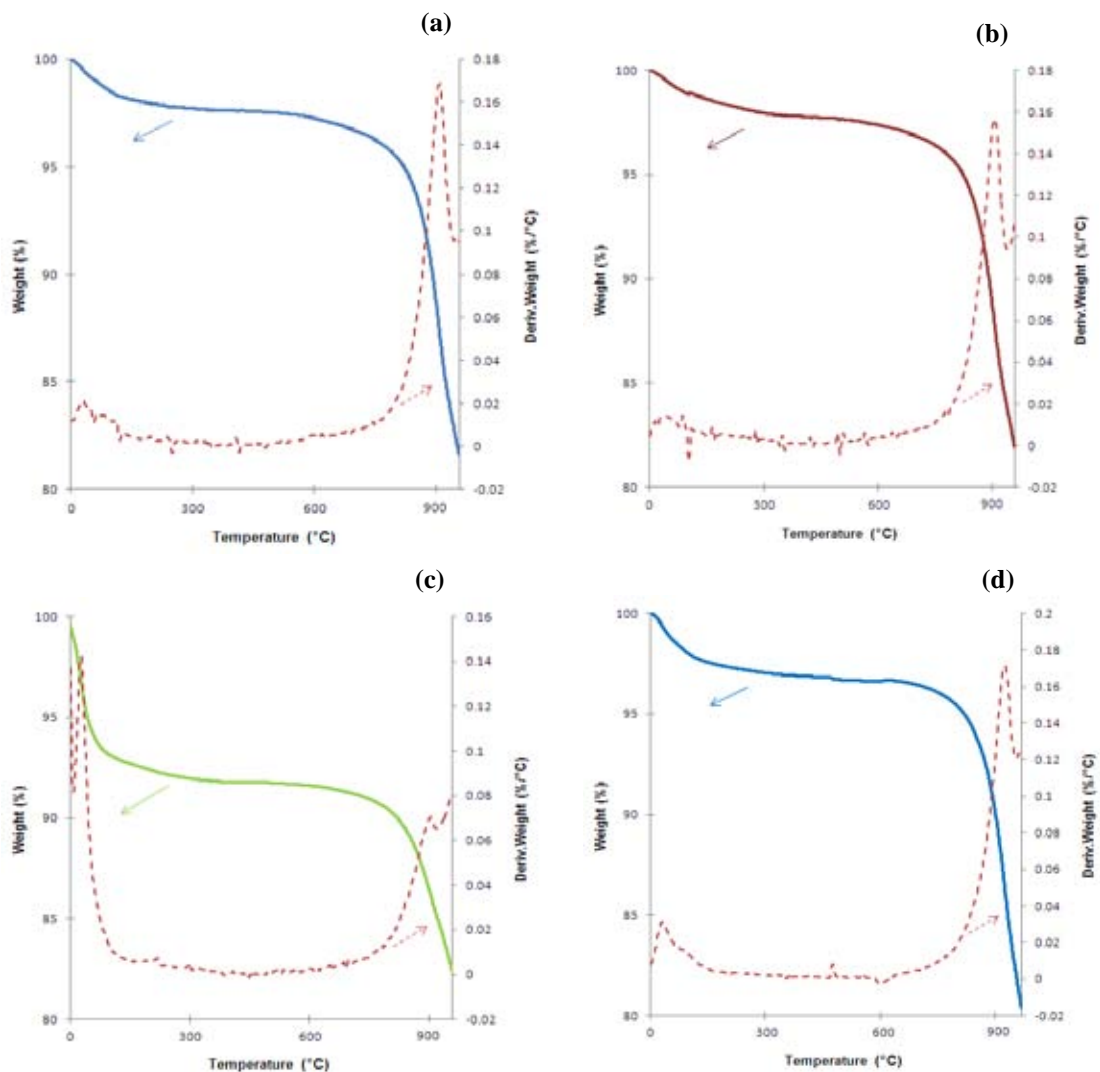
รูปที่ 5.3 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) กากของรำข้าว, (B) ถ่านกัมมันต์ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ และ (C) ถ่านกัมมันต์ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ



รูปที่ 5.3 (ต่อ) โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (B) ถ่านกัมมันต์ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ, (C) ถ่านกัมมันต์ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ

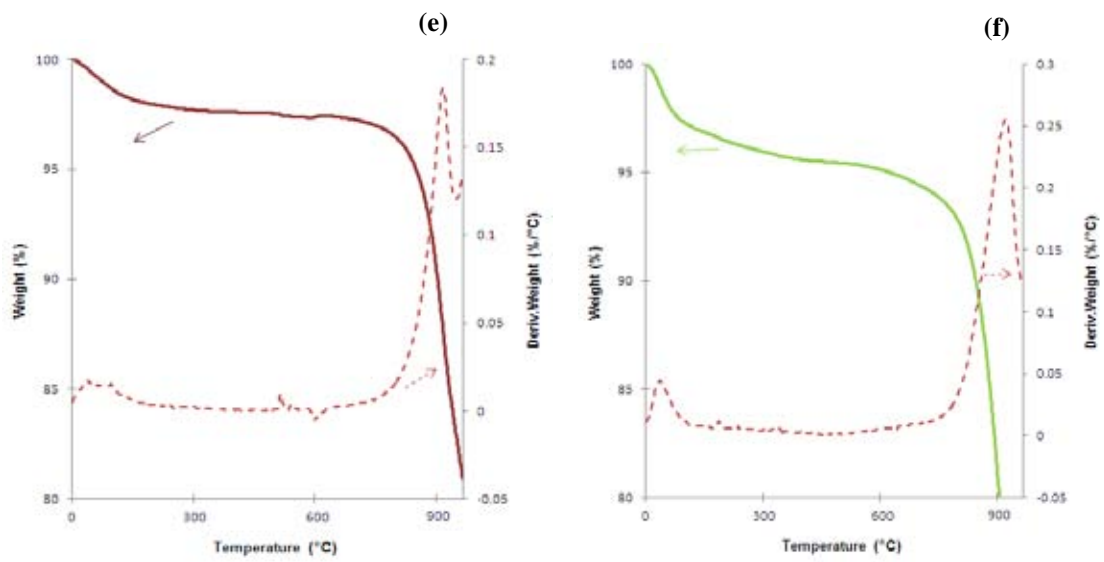
5.1.4 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อนของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกากของรำข้าว ทั้งถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C และไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 5.4 จะเห็นว่าจากการวิเคราะห์ น้ำหนักที่หายไป ในช่วงแรก ตั้งแต่อุณหภูมิ 0-200°C น่าจะเกิดจากการระเหยของความชื้น ส่วนในช่วงที่สอง (200<T<700°C) น่าจะเกิดจากการระเหยของสารอินทรีย์ต่างๆ ในช่วงที่สามของอุณหภูมิ 700°C เป็นต้นไป มวลของถ่านกัมมันต์ที่หายไปน่าจะเกิดจากการที่โครงสร้างของถ่านกัมมันต์เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อน



รูปที่ 5.4 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมออลกราวิเมตริกของตัวถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ

(a) CRB_ACT700, (b) CRB_ACT800, (c) CRB_ACT900 และ (d) RB_ACT700



รูปที่ 5.4 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกของตัวถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ
(e) RB_ACT800 และ (f) RB_ACT900

5.2 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ในหัวข้อนี้จะศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption), การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)/การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX), การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO chemisorptions), การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (TPR) และ การวิเคราะห์เทอร์โมอลกราวิตริก (TGA) ในส่วนของปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ คือ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วหาค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ในแก๊สไฮโดรเจน $400^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชม. ในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อัตราการไหลของ $H_2/CO_2/Ar = 20/2/8 \text{ cm}^3/\text{min}$

5.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

คุณลักษณะความมีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ ที่ได้วิเคราะห์ไว้ คือ ปริมาณพื้นที่ผิวปฏิกิริยาที่ แสดงไว้ดังตารางที่ 5.2 พบว่าพื้นที่ผิวปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 5.2 พื้นที่ผิวปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
Co/CRB_ACT700	146.5
Co/CRB_ACT800	176.2
Co/CRB_ACT900	70.0
Co/RB_ACT700	118.5
Co/RB_ACT800	142.7
Co/RB_ACT900	167.9

5.2.2 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Analysis of CO Chemisorption)

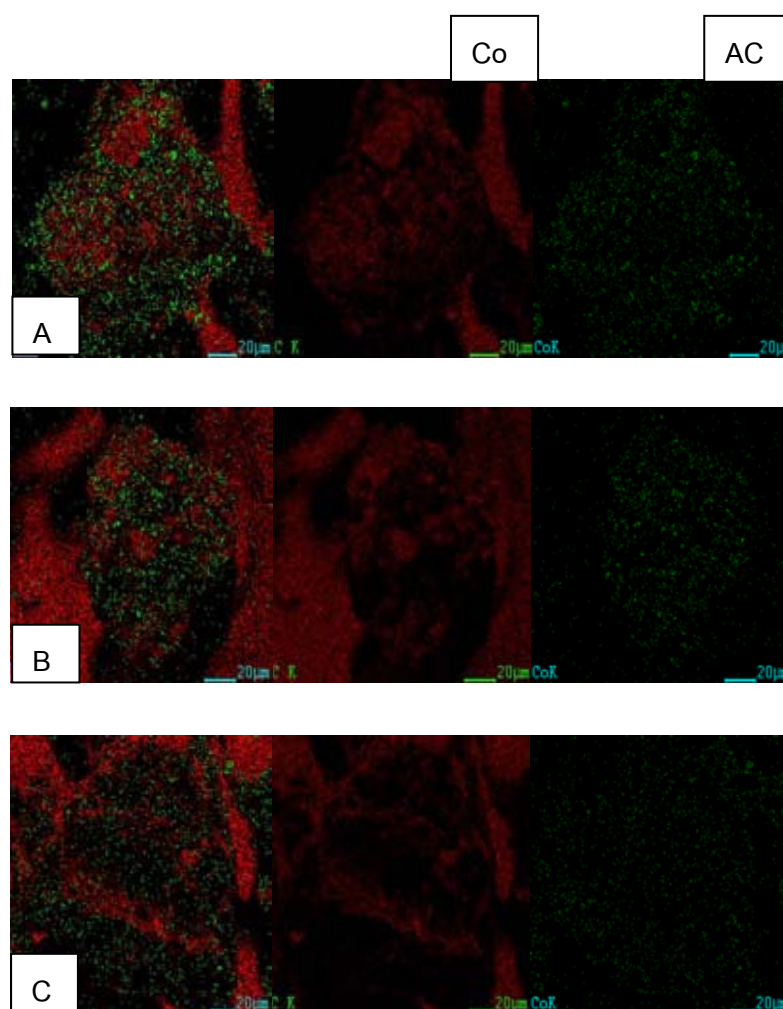
ผลจากการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆ ได้แสดงในตารางที่ 5.3 พบว่า ปริมาณตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าตั้งแต่ 1.41×10^{15} - 3.30×10^{18} (site/g.cat)

ตารางที่ 5.3 ปริมาณพื้นที่ผิวว่างไว(Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions)

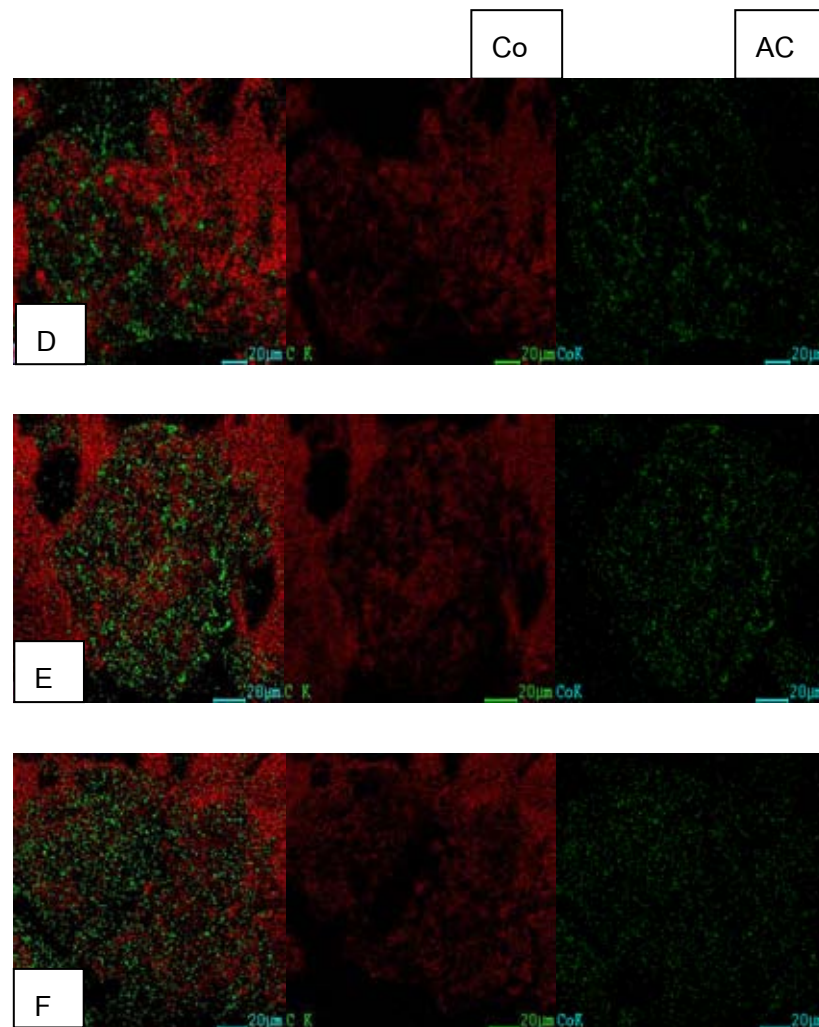
ตัวอย่าง	CO-pulse chemisorptions	
	ปริมาณตำแหน่งว่างไว (site/g.cat)	ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ถูกดูดซับ (mol CO/g.cat)
Co/RB_700	7.19×10^{16}	6.51×10^{-7}
Co/RB_800	1.41×10^{15}	9.58×10^{-8}
Co/RB_900	3.30×10^{18}	3.55×10^{-6}
Co/CRB_700	2.81×10^{16}	3.83×10^{-7}
Co/CRB_800	2.18×10^{16}	3.10×10^{-7}
Co/CRB_900	8.30×10^{17}	1.76×10^{-6}

5.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) และการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ ดังรูปที่ 5.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้ทั้งหมดมีการกระจายของโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์ได้เป็นอย่างดี และในตารางที่ 5.4 ได้แสดงการกระจายตัวของธาตุบนถ่านกัมมันต์ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์อยู่ในช่วง 10.86-28.08%



รูปที่ 5.5 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์: (A) Co/RB_700, (B) Co/RB_800 และ (C) Co/RB_900



รูปที่ 5.5 (ต่อ) โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยา

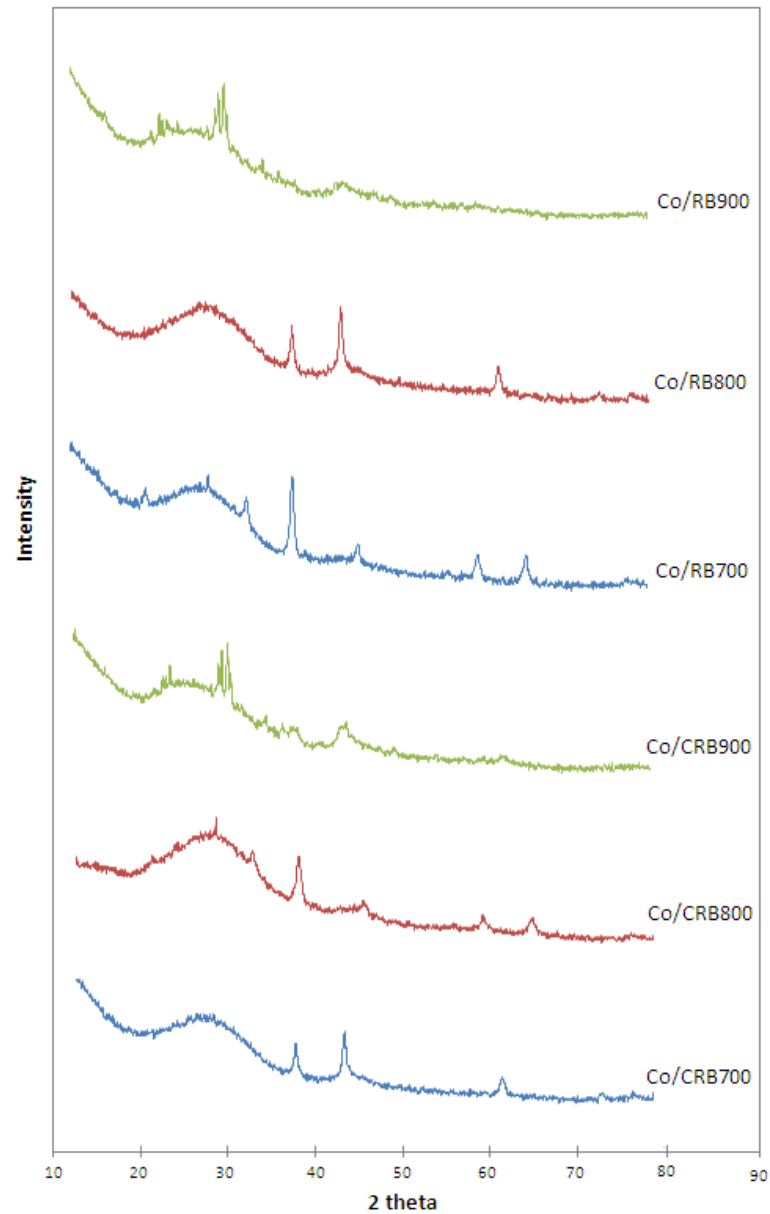
โคบอลต์: (D) Co/CRB_700, (E) Co/CRB_800 และ (F) Co/CRB_900

ตารางที่ 5.4 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก		% โดยอะตอม	
	Co	C	Co	C
Co/RB_700	28.08	71.92	07.37	92.63
Co/RB_800	10.86	89.14	02.42	97.58
Co/RB_900	15.30	84.70	03.55	96.45
Co/CRB_700	20.50	79.50	04.99	95.01
Co/CRB_800	14.95	85.05	03.46	96.54
Co/CRB_900	23.16	76.84	05.79	94.21

5.2.4 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

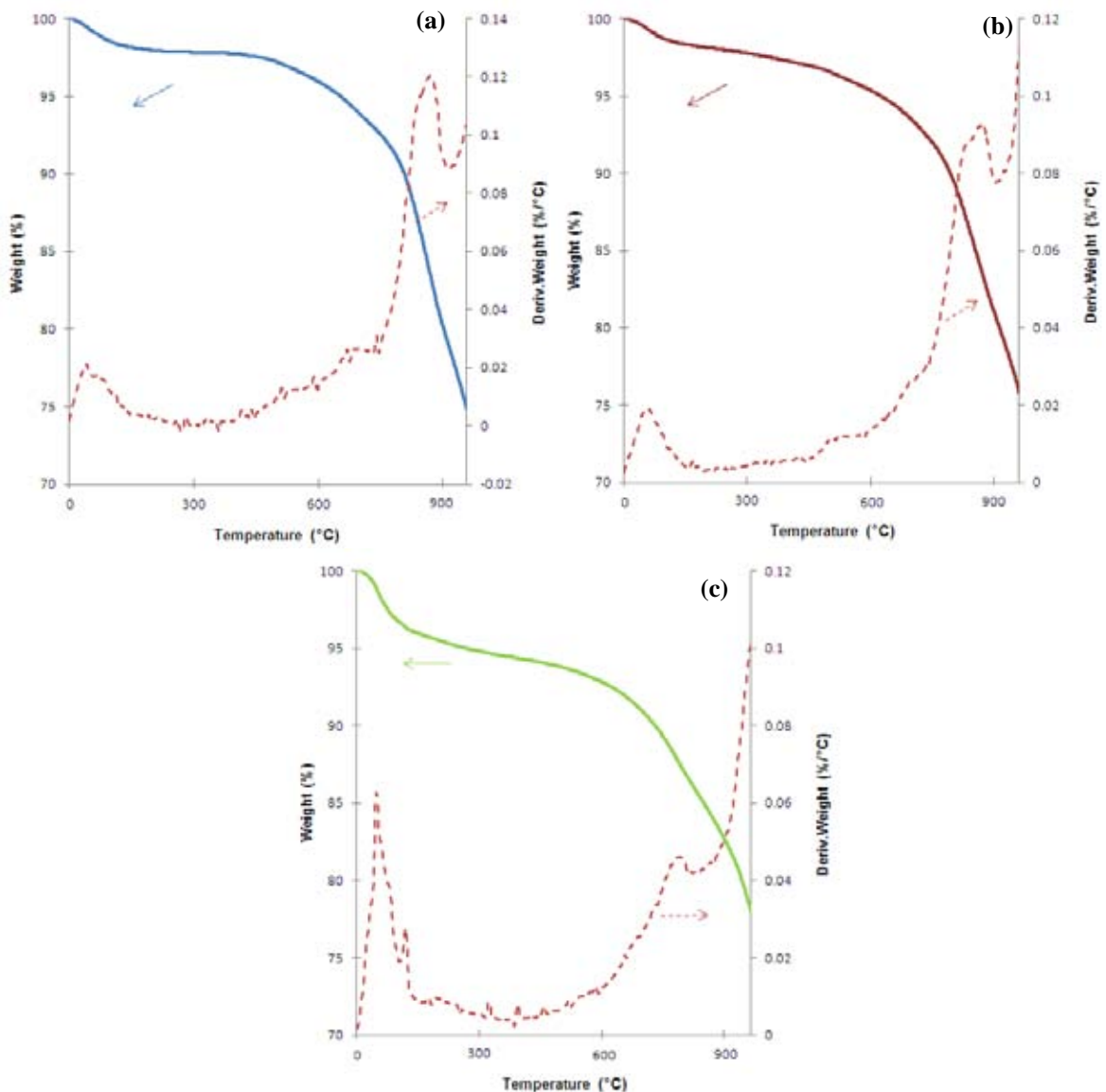
รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 5.6 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในบางสภาวะเกิดพีคของ Co_3O_4 และ CoO ขึ้นที่ $2\theta = 36.8$ และ 42.5 ตามลำดับ จะเห็นว่าสปีชีส์ของโคบอลต์ออกไซด์อยู่ในรูปแบบของการกระจายตัวที่สูง

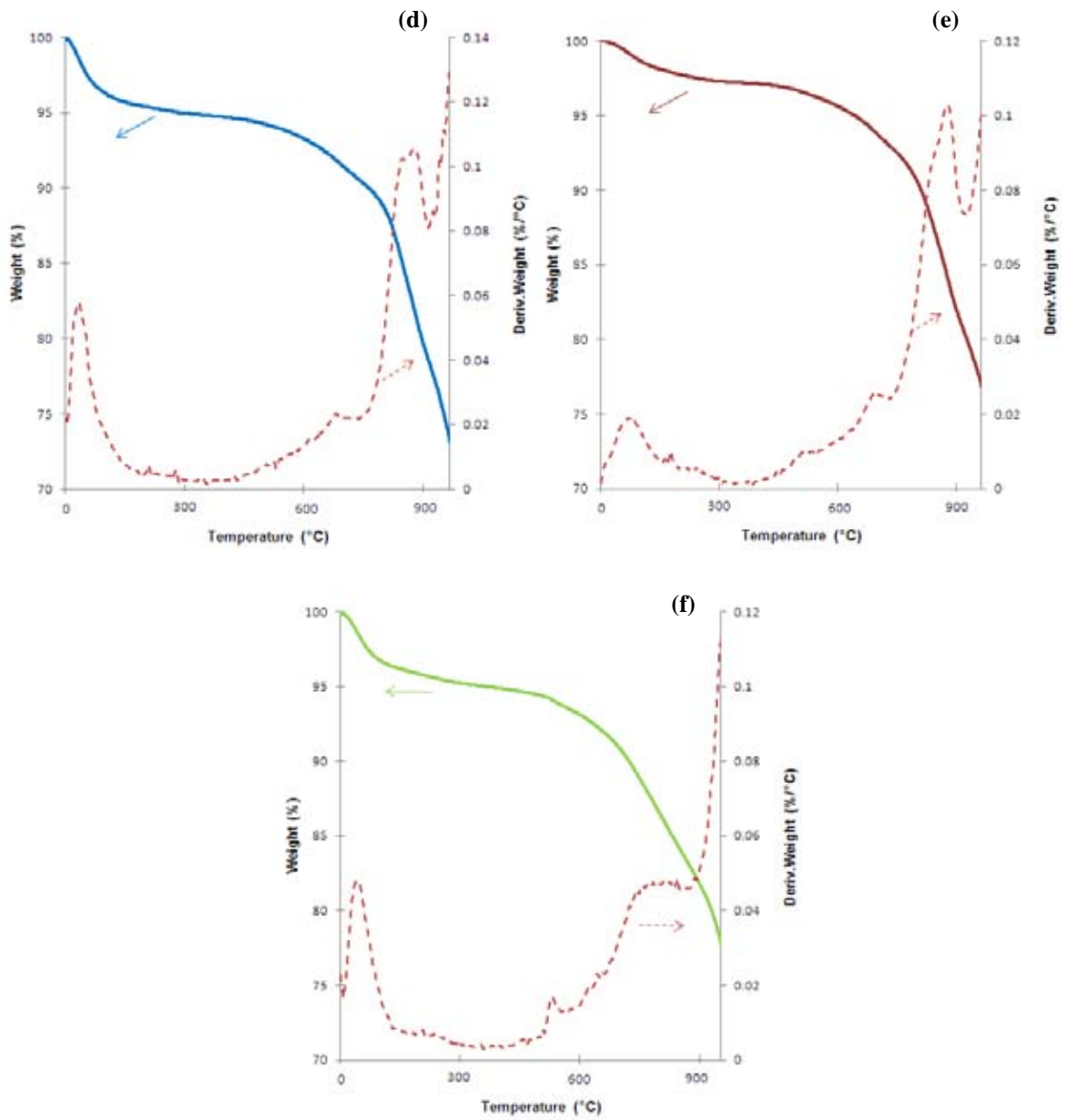


รูปที่ 5.6 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆกัน

5.2.5 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์ที่ตั้งแสดงในรูปที่ 5.7 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อน กระตุ้นด้วยไอน้ำดังรูป 5.7(a)-5.7(c) จะเห็นว่าในช่วงแรกมวลที่หายไปเกิดที่อุณหภูมิ 0-200 °C แสดงให้เห็นว่าเกิดการสลายตัวของโคบอลต์ และในช่วงที่สามตั้งแต่อุณหภูมิ 500°C ขึ้นไป มวลที่หายไปน่าจะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโคบอลต์กับถ่านคาร์บอน ในรูป 5.7(d)-5.7(f) เป็นผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จากถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนกระตุ้นด้วยไอน้ำ ซึ่งให้ผลคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850 °C ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ





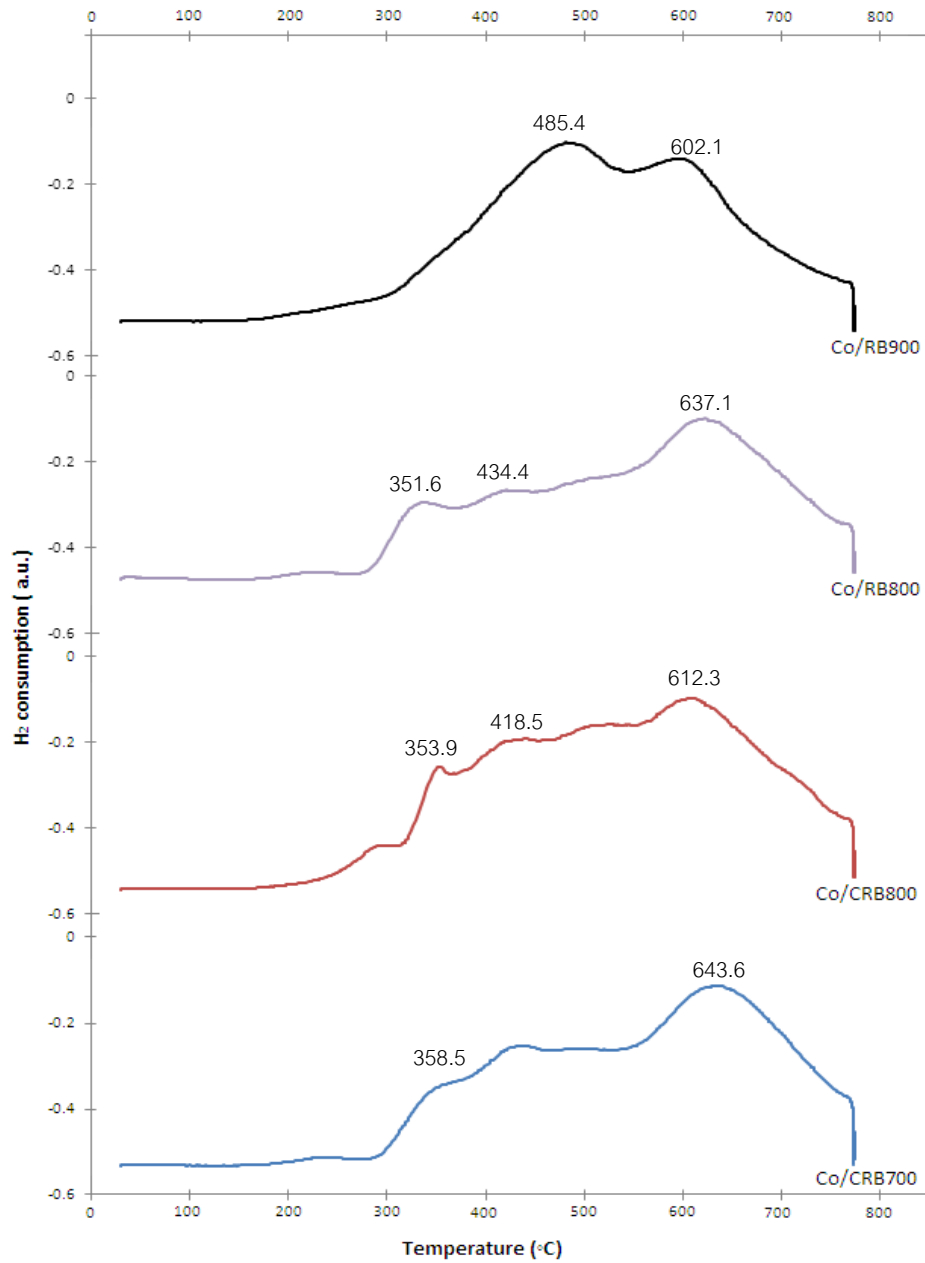
รูปที่ 5.7 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมออลกราวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์
 (a)Co/CRB_ACT700, (b)Co/CRB_ACT800, (c)Co/ CRB_ACT900,
 (d)Co/RB_ACT700, (e) Co/RB_ACT800, (f) Co/RB_ACT900

5.2.6 การวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Analysis of Temperature-programmed reduction, TPR)

ผลของการทำรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สภาวะต่างๆ แสดงไว้ดังรูปที่ 5.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CRB_700, Co/CRB_800 และ Co/RB_800 มีอุณหภูมิในการรีดักชันที่ประมาณ 350 °C ซึ่งแสดงการรีดักชันจาก $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CRB_800, Co/RB_800 และ Co/RB_900 มีอุณหภูมิในการรีดักชันที่ประมาณ 450 °C แสดงการรีดักชันจาก $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทั้งหมด มีอุณหภูมิในการรีดักชันที่ประมาณ 620 °C แสดงการรีดักชันจากของโลหะโคบอลต์ที่เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรง



รูปที่ 5.8 ผลของการทำรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ

5.2.7 การศึกษาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ค่าคอนเวอร์ชัน อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งตำแหน่งที่ว่างไว (TOF) ได้แสดงในตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 ค่าคอนเวอร์ชัน อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เมื่อทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

Catalysts	rate(x10 ⁻² g CH ₂ /g cat.min)	Conversion ^a	Product selectivity ^c (%)		TOF ^d
	Steady state ^c	Steady state ^c	CH ₄	CO	
			Steady state ^c	Steady state ^c	
Co/CRB700	6.5	14.44	0	100	202.039
Co/CRB800	1.44	3.2	0	100	55.300
Co/CRB900	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Co/RB700	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Co/RB800	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Co/RB900	3.18	7.07	0	100	10.664

ทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 270 °C, 1 atm, และ H₂/CO₂/Ar = 10/1/4, GSHV= 11400 h⁻¹.

^b หลังจากทำปฏิกิริยา 5 นาที

^c หลังจากทำปฏิกิริยา 6 ชม.

^d The TOF คำนวณจากการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์

n.o. = ไม่พบข้อมูล

ไม่มีความว่างไว สำหรับตัวอย่าง Co/CRB900, Co/RB700 และ Co/RB800

บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง

6.1 สรุปผลการทดลอง

6.1.1 คุณลักษณะของถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าวที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ผลจากการวิเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นจากกากของรำข้าวที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850°C และไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ สรุปได้ดังนี้

1. ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850°C ก่อนถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำจะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่าน
2. ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 850°C ก่อนถูกกระตุ้น มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 184 m²/g ที่อุณหภูมิในการกระตุ้นเป็น 800°C และถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนถูกกระตุ้นมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 138 m²/g ที่อุณหภูมิในการกระตุ้น 800°C เช่นเดียวกัน
3. กากของรำข้าวสามารถนำมาเพิ่มมูลค่า โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ ซึ่งใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

6.1.2 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ผลจากการเปรียบเทียบคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จากถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ เมื่อทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สรุปได้ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่เกิดปฏิกิริยามีเทนเนชัน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CRB_ACT700, Co/CRB_ACT800 และ Co/RB_ACT900 เกิดปฏิกิริยารีดิวซ์ออกเตอรแก๊สซิฟ
3. ค่าคอนเวอร์ชันของ CO ที่ได้จาก Co/CRB_ACT700 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการเกิดรีดิวซ์ออกเตอรแก๊สซิฟ

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรพยายามหาวิธีในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าววิธีใหม่ เพื่อให้ได้คุณลักษณะที่ดีต่อการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์
2. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์จากกากของรำข้าวด้วยวิธีกระตุ้นด้วยไอน้ำ อาจไม่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาการมีเทนเนชัน

รายการอ้างอิง

- [1] Guo, J., and Lua, A. C. Microporous activated carbons prepared from palm shell by thermal activation and their application to sulfur dioxide adsorption. Colloid and Interface Science 251 (2002): 242–247.
- [2] Zhou, M., Wang, W., and Chi, M. Enhancement on the simultaneous removal of nitrate and organic pollutants from groundwater by a three- dimensional bio-electrochemical reactor. Bioresource Technology 100 (2009): 4662–4668.
- [3] Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S., and Gad, H. M. H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. Materials Letters 57 (2003): 1723– 1731.
- [4] Bedia, J., Rosas, J. M., Mirasol, J. R., and Cordero, T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. Applied Catalysis B Environmental 94 (2010): 8–18.
- [5] Gu, J. Y., Li, K. X., Wang, J., and He, H. W. Control growth of carbon nanofibers on Ni/activated carbon in a fluidized bed reactor. Microporous and Mesoporous Materials 131 (2010): 393–400.
- [6] Ahmadpour, A., and Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. Carbon 34 (1996): 471-479.
- [7] Li, W., et al. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. Industrial crops and products 28 (2008): 190–198.

- [8] Guo, S., et al. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. Applied Surface Science 255 (2009): 8443–8449.
- [9] Wei, S., Li, Z., and Yaping, Z. Preparation of microporous activated carbon from raw coconutshell by two-step procedure. Chinese Journal of Chemical Engineering 14(2) (2006): 266-269.
- [10] Guo, Y., et al. The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon. Materials. Chemistry and Physics 74 (2002): 320–323.
- [11] Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., and Diamadopoulou, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology 99 (2008): 6809–6816.
- [12] Basta, A. H., Fierro, V., El-Saied, H., and Celzard, A. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high- performance activate carbons. Bioresource Technology 100 (2009): 3941–3947.
- [13] Liou, T. H., and Wu, S. J. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions. Journal of Hazardous Materials 171 (2009): 693–703.
- [14] Suzuki, R. M., Andrade, A. D., Sousa, J. C., and Rollemberg, M. C. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. Bioresource Technology 98 (2007): 1985-1991.
- [15] Kumar, A. G., et al. Immobilization of proteolytic enzyme on highly porous activated carbon derived from rice bran. Journal of Porous Materials 16 (2009): 439-445.

- [16] จตุพร วิทยาคุณและนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. “การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์.” กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (2547).
- [17] <http://www.etc1992.co.th/index.php/journal/207-june2011/805-activated-carbon.html>
- [18] http://www.neutron.rmutphysics.com/news/index.php?option=com_content&task=view&id=1606&Itemid=9
- [19] กัญญา บุญยเกียรติ. “การคำนวณขั้นต้นในวิชาวิศวกรรมเคมี.” สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2547).
- [20] ไพศาล นาคพัฒนา. “พื้นฐานการคำนวณทางวิศวกรรมเคมี.” (2549).
- [21] สมศร สิงขรัตน์. “กลิ้งไว้ก่อน ธรรมชาติสอนไว้.” สมาคมพิสิทธ์ไทย (2006).
- [22] http://evilaum.blogspot.com/2006_12_01_archive.html
- [23] Arakawa, H., et al. Catalysis research of relevance to carbon management: Progress Challenges, and Opportunities. Chemical Review 101 (2001): 953-996.
- [24] Lahtinen, J., Anraku, T., and Somorjai, G. A. C, CO and CO₂ hydrogenation on cobalt foil model catalysts: evidence for the need of CoO reduction. Catalysis Letters 25 (1994): 241-255.
- [25] Xu, D., Dai, P., Guo, Q., and Yue, X. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008): 7371–7377.
- [26] Azevedo, D. C. S., et al. Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chloride. Microporous and Mesoporous Materials 100 (2007): 361–364.

- [27] Lu, C. Y., Wey, M. Y., and Chuang, K. H. Catalytic treating of gas pollutants over cobalt catalyst supported on porous carbons derived from rice husk and carbon nanotube. Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009): 652–661.
- [28] Lu, C. Y., Wey, M. Y., and Chen, L. I. Application of polyol process to prepare AC-supported nanocatalyst for VOC oxidation. Applied Catalysis A: General 325 (2007): 163–174.
- [29] Lu, C. Y., and Wey, M. Y. The performance of CNT as catalyst support on CO oxidation at low temperature. Fuel 86 (2007): 1153–1161.
- [30] Zhu, Z., Lu, G. Q., Zhuang, Y., and Shen, D. A Comparative Study of N₂O Conversion to N₂ over Co/AC and Cu/AC Catalysts. Energy & Fuels 13 (1999): 763-772.
- [31] Fisher, I. A., and Bell, A. T. *In-Situ* Infrared Study of Methanol Synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂. Journal of Catalysis 172 (1997): 222-237.
- [32] Kusama, H., Bando, K. K., Okabe, K., and Arakawa, H. Effect of metal loading on CO₂ hydrogenation reactivity over Rh/SiO₂ catalysts. Applied Catalysis A: General 197 (2000): 255-268.

ภาคผนวก

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณโลหะโคบอลต์ที่บรรจุลงในตัวเร่งปฏิกิริยา

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม ซึ่งประกอบด้วยปริมาณโลหะโคบอลต์ 0.20 กรัม

$$\text{ดังนั้น ปริมาณถ่านกัมมันต์} = 1.00 - 0.20 = 0.80 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักอะตอมของ Co = 58.93 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291.03$ กรัม/โมล

ต้องการโลหะโคบอลต์ 0.20 กรัม ต้องเตรียมจาก $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณเท่าใด

จะได้ว่า ปริมาณ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ต้องเตรียม =

$$\begin{aligned} & \frac{\text{มวลโมเลกุลของ } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \text{ปริมาณโลหะCo ที่ต้องการ}}{\text{น้ำหนักอะตอมของ Co}} \\ & = \frac{291.03 \times 0.2}{58.93} \\ & = 0.9877 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ-สกุล : นางสาวจีรติ อบอาย

วันเกิด : 19 กุมภาพันธ์ 2530

การศึกษา :

สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนนครสวรรค์ ปีการศึกษา 2547

สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2551

เข้าศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต กลุ่มวิจัยการเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2552