

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

วิณัฐดา ประชุมสาย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม

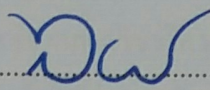
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

กรกฎาคม 2561

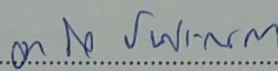
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

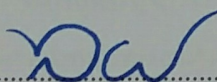
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้รับพิจารณา
วิทยานิพนธ์ของ วิณัฐดา ประชุมสาย ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัย
บูรพาได้

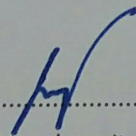
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

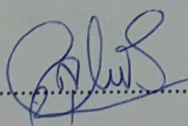

.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

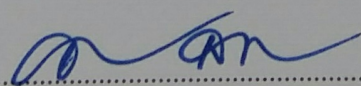

.....ประธาน
(ศาสตราจารย์ ดร. จุงใจ ปิ่นประณต)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไพธิน เกาตระการวิวัฒน์)


.....กรรมการ
(ดร. สุนิสา คำสุข)

คณะวิศวกรรมศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อมของมหาวิทยาลัย
บูรพา


.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ดร. อาณัติ ดีพัฒนา)

วันที่ 6 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2561

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางที่ถูกต้อง ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วนและความเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา ผู้วิจัยซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ทุกท่านที่ได้กรุณาอบรมสั่งสอนวิชา ความรู้ รวมทั้งให้คำแนะนำและความอนุเคราะห์ทางด้านสถานที่และอุปกรณ์ต่าง ๆ อีกทั้งเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวก รวมถึงเพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาทุกท่าน นอกจากนี้ยังได้รับความอนุเคราะห์จาก ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม และนิสิตปริญญาโท จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความรู้และคำแนะนำในการใช้เครื่องมือทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

เนื่องจกงานวิจัยนี้ได้รับเงินอุดหนุนการวิจัยจากสภาวิจัยแห่งชาติ มหาวิทยาลัยบูรพา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ฉบับที่ DPG5880003

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อวิมล คุณแม่สายพิณ ประชุมสาย และญาติ ๆ ทุกท่านที่ทำให้กำลังใจและสนับสนุนผู้วิจัยเสมอมา

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูแก่เวทิตาแด่ บพภารี บพพจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษา และประสบความสำเร็จมาตราบนานทุกวันนี้

วิมลรัฐดา ประชุมสาย

58910217: สาขาวิชา: วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม; วศ.ม. (วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม)

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์/ เมทานอล/ ไดเมทิลอีเทอร์/ HZSM5/

ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

วิญฐดา ประชุมสาย: การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5

สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ (MODIFICATION OF COPPER-BASED CATALYSTS BY

HZSM5 ZEOLITE FOR DIMETHYL ETHER SYNTHESIS) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์:

สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ, Ph.D., 108 หน้า. ปี พ.ศ. 2560.

งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 เพื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ปรับปรุง สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบผงแบบแห้งโดยไม่ ผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อหาสภาวะที่ เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน และทดสอบ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการบีบอัด การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ วิธีการ คายซ์ของแอมโมเนียมตามอุณหภูมิที่โปรแกรม และวิธีการคายซ์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ผลการการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ในช่วงที่ความดัน 1 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่าง $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ เท่ากับ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4 พบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ คือ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$ ผลการทดสอบปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 หลังจาก กระบวนการรีดักชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ เมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ซึ่งมีอัตราการสังเคราะห์เมทานอลมากที่สุด 12.6 กรัมต่อ กิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และใช้เวลาใน การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2 + \text{K-HZSM5}$ เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2 + \text{HZSM5}$ ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากความแรงของกรดบนผิว K-HZSM5 เกิดอย่างอ่อน ๆ ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยา การสลายตัวของเมทานอลหรือไดเมทิลอีเทอร์ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสามารถผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ได้ 44.68 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมง

58910217: MAJOR: CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING; M.Eng.
(CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING)

KEYWORDS: COPPER-BASED CATALYST/ METHANOL/ DIMETHYL ETHER/ HZSM5/
CARBONDIOXIDE HYDROGENATION

WINATDA PRACHUMSAI: MODIFICATION OF COPPER-BASED CATALYSTS
BY HZSM5 ZEOLITE FOR DIMETHYL ETHER SYNTHESIS. ADVISORY COMMITTEE:
SOIPATTA SOISUWAN, Ph.D., 108 P. 2017.

The purpose of this research is to modify copper-based catalysts with HZSM5 compared to potassium-modified HZSM5 for dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. The catalysts were prepared by simple impregnation method without calcination. Thermodynamic analysis was carried out to optimize conditions of carbon dioxide hydrogenation and the results were compared with experimental results. The catalysts were characterized by means of BET technique, X-ray diffractometer, NH₃-TPD (NH₃ Temperature programmed desorption) and CO₂-TPD (CO₂ Temperature programmed desorption). The results of thermodynamic analysis under pressure 1 to 10 bar, temperature ranging from 100 to 500°C and at CO₂ : H₂ ratio 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4 revealed that %CO₂ conversion to methanol or dimethyl ether was the highest at 100 °C under 10 bar and molar ratio of CO₂ : H₂ ratio at 1 : 4. The CuZn/ZrO₂ catalyst after reduction 8 h exhibited the highest methanol synthesis (12.6 g/kg_{cat}·h) at 210°C 10 bar and CO₂ : H₂ ratio 1 : 4. The CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 catalyst gave the highest dimethyl ether synthesis at 44.68 g/kg_{cat}·h compared to CuZn/ZrO₂+HZSM5 catalyst due to lower acid strength that modified by potassium and it can retard cleavage of methanol or dimethyl ether to form hydrocarbon compounds.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ซ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
ทฤษฎี.....	6
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	41
สารเคมี เครื่องแก้วและอุปกรณ์.....	41
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4 ผลการทดลอง.....	52
ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์.....	52
ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	58
ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	63
การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
5 สรุปผลการทดลอง.....	72

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
ข้อเสนอแนะ.....	74
บรรณานุกรม.....	75
ภาคผนวก.....	79
ภาคผนวก ก.....	80
ภาคผนวก ข.....	83
ภาคผนวก ค.....	93
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	108

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ปฏิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สภาวะมาตรฐาน ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส.....	7
2-2 การเร่งปฏิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิริยาสำหรับการสังเคราะห์ เมทานอลจากปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น.....	28
2-3 การเร่งปฏิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิริยา 5 ชนิด ด้วยปฏิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นเพื่อผลิตเมทานอล.....	29
2-4 องค์ประกอบและคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิริยา CuO-ZnO-ZrO ₂	30
2-5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นบน ตัวเร่งปฏิริยา Cu-Fe.....	34
2-6 ผลกระทบของการใส่ CeO ₂ ในการเร่งปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิริยา CuO-Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ /HZSM5.....	34
2-7 ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์.....	36
2-8 ผลการทดสอบ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม....	38
2-9 ผลการทดสอบ NH ₃ -TPD และ CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิริยา ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วย โพแทสเซียม.....	39
3-1 ปฏิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ มีเทน เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และ คาร์บอนมอนอกไซด์.....	44
3-2 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen plus.....	44
4-1 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen plus.....	52
4-2 ผลการทดสอบปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นของตัวเร่งปฏิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	59
4-3 ผลการทดสอบปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นของตัวเร่งปฏิริยา CuZn/ZrO ₂ ที่ความดัน 10 บาร์ ใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 150-400 องศาเซลเซียส.....	60
4-4 ผลการทดสอบปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นของตัวเร่งปฏิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5.....	63
4-5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยา โดยใช้วิธีบีอีที.....	68

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4-6 NH ₃ -TPD และ CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	70

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1	ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาคาร์บอน ไดออกไซด์ ไฮโดรจีเนชัน..... 7
2-2	กระบวนการผลิต ไคเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม..... 9
2-3	กระบวนการผลิต ไคเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง..... 9
2-4	การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีรวมของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบหลังจากเกิดปฏิกิริยา..... 10
2-5	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบบส์และการดำเนินไปของปฏิกิริยา..... 13
2-6	เปรียบเทียบพลังงานของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์สูง และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำแต่พลังงานโดยรวมของปฏิกิริยาทั้งสองเท่ากัน..... 16
2-7	ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคองค์ประกอบกัมมันต์บนตัวรองรับและภาพถ่ายจาก TEM แสดงการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ..... 18
2-8	โครงสร้างแบบเตตระฮีดรอนของสารประกอบอะลูมิเนียมไนลิเกด..... 19
2-9	โครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5..... 20
2-10	การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยวิธีบีอีที..... 22
2-11	ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสีเอกซ์..... 22
2-12	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์..... 23
2-13	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคริสตัลไลน์ตามอูณหภูมิต่อโปรแกรม..... 24
2-14	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคายตามอูณหภูมิต่อโปรแกรม..... 25
2-15	ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี..... 26
2-16	Syring สำหรับฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี..... 26
2-17	คอลัมน์สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี..... 27
2-18	ผลการทดสอบทดสอบอูณหภูมิและความดันในการเร่งปฏิกิริยา..... 29
2-19	การเกิดผลได้ของเมทานอล..... 31
2-20	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชัน..... 31
2-21	อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน..... 32
2-22	ผลการทดสอบอูณหภูมิและความดันของการเร่งปฏิกิริยา..... 32
2-23	ปริมาณการใส่ซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา..... 33

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2-24 %CO ₂ conversion บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn บนตัวรองรับ.....	35
2-25 CO ₂ conversion การเล็กเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuCe/V-Al PILC CuNb/V-Al PILC และ Cu/V-Al PILC.....	36
2-26 ผลการทดสอบ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา K/ZSM-5 ซึ่งมีความแตกต่างกันของ ปริมาณโพแทสเซียม.....	37
2-27 ผลการทดสอบ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม....	38
2-28 ผลการทดสอบ NH ₃ -TPD และ CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วย โพแทสเซียม.....	39
3-1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	42
3-2 วิธีการปรับปรุงซีโลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียมในเตรต.....	43
3-3 การจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs.....	43
3-4 แผนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน.....	45
3-5 Process Flow Diagram ของการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	46
3-6 สัญลักษณ์หมายถึงใน Process Flow Diagram ของกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์....	46
3-7 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	48
3-8 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....	49
3-9 เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน.....	49
3-10 เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	50
4-1 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์และผลได้ของผลิตภัณฑ์ของ ระบบปฏิกิริยาเดี่ยว.....	54
4-2 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ของระบบสองและสามปฏิกิริยา.....	55
4-3 ผลได้ของเมทานอลในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา.....	56
4-4 ผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา.....	57

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-5 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ ในการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂ ความดัน 1 บาร์และ 10 บาร์ที่ อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมงและ 8 ชั่วโมงและผลได้ เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ความดัน 10 บาร์ รีดักชัน 8 ชั่วโมง.....	61
4-6 อัตราการเกิดเมทานอลในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂ ความดัน 1 บาร์และ 10 บาร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง.....	62
4-7 การเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์.....	62
4-8 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ในการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5.....	64
4-9 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5.....	65
4-10 การเปรียบเทียบผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของ ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 กับ ค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์.....	66
4-11 การเปรียบเทียบอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO ₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5.....	66
4-12 ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบ ปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ.....	67
4-13 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ.....	68
4-14 ผลการศึกษาโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ CuZn/ZrO ₂ HZSM5 และ K-HZSM5.....	69
4-15 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO ₂ และ CuZn/ZrO ₂	71
4-16 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5.....	71

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในช่วงปี 1750-2011 มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 2040 ± 310 จิกะตัน ซึ่งเป็น การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากการกระทำของมนุษย์ ตั้งแต่ปี 1970 โดยการเผาไหม้ เชื้อเพลิงฟอสซิล การผลิตปูนซีเมนต์ การใช้ประโยชน์จากป่าไม้และที่ดิน ทำให้เกิดภาวะ เรือนกระจก ซึ่งทำให้โลกมีพลังงานความร้อนสะสมอยู่บนชั้นบรรยากาศและพื้นผิวโลกเพิ่มมา กขึ้น แก๊สเรือนกระจกประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไนตรัสออกไซด์ (N_2O) จากรายงานของคณะกรรมการระหว่างรัฐบาล ว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ พบว่า พื้นผิวโลกได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ปี 1850 ทำให้ชั้นบรรยากาศของโลกร้อนขึ้น โดยที่อุณหภูมิพื้นผิวเฉลี่ยทั่วโลกสูงขึ้น 0.3-0.6 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของมหาสมุทรอุ่นขึ้น 0.11 องศาเซลเซียส มหาสมุทรมีการดูดซึม แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรดในมหาสมุทร ซึ่งส่งผลกระทบต่อปะการังและสัตว์ทะเล นอกจากนี้การสูญเสียน้ำแข็งของแผ่นน้ำแข็งกรีนแลนด์และแผ่น น้ำแข็งแอนตาร์กติกา ทำให้ระดับน้ำทะเลทั่วโลกสูงขึ้น 1.7 มิลลิเมตรต่อปี ระหว่างปี 1901-2010 และ 3.2 มิลลิเมตรต่อปี ระหว่างปี 1993-2010 (IPCC, 2014)

เพื่อลดภาวะโลกร้อนและลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ การดักจับและการกักเก็บคาร์บอนคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon capture and storage) จึงได้รับความสนใจอย่างมาก ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ทั้งทางตรงและ ทางอ้อม การใช้ประโยชน์ในทางตรง ยกตัวอย่างเช่น การทำน้ำแข็งแห้ง การใช้เป็นสารหล่อเย็นใน ระบบทำความเย็นและใช้เป็นสารดับเพลิง ส่วนการใช้ประโยชน์ในทางอ้อม ได้แก่ การนำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปทำปฏิกิริยากับสารชนิดอื่น ๆ เช่น แก๊สไฮโดรเจน เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ที่ มีมูลค่าเพิ่มขึ้น การนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปสังเคราะห์ยูเรีย ฟอรัมาดีไฮด์ เมทานอลและ โพลีคาร์บอเนต (Bonura et al., 2014)

เทคโนโลยีที่สำคัญในการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นสารเคมีที่มี มูลค่าเพิ่มขึ้น ได้แก่ ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO_2 hydrogenation) ซึ่งสามารถ ผลิต ผลิตภัณฑ์หลัก ๆ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กรดฟอร์มิก (CH_2O_2) มีเทน (CH_4) เมทานอล (CH_3OH) ไดเมทิลอีเทอร์ (CH_3OCH_3 - DME) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ได้รับความสนใจมาเป็นระยะเวลายาวนาน เนื่องจากเมทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมและยังเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น ฟอสโฟริส ไดมethylอีเทอร์ ไดมethylคาร์บอเนตและอื่น ๆ ไดมethylอีเทอร์ (DME) เป็นเชื้อเพลิงสะอาด สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในอากาศยานที่น้ำมันดีเซลได้ เนื่องจาก มีเลขซีเทน (Cetane Number) สูง มีความสามารถในการเผาไหม้สูงและไม่มีการปล่อยซัลเฟอร์ออกไซด์หรือเขม่า เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมธรรมชาติ มีการประยุกต์ใช้ DME เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการทำอาหารในครัวเรือน ใช้ในการหมุนไบพัดในโรงไฟฟ้า และยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมี เช่น สารเคมีประเภทออกซิเจนเนท (Oxygenates) โอลิฟินและเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน (Raudaskoski, Turpeinen, Lenkkeri, Pongra'cz, & Kei, 2009)

มีหลายงานวิจัยสนใจการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ (Metal-based catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (Cu-based catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงสังกะสี (Cu-Zn-based catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co-based catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni-based catalyst) อย่างเช่น Ren et al. (2015) ได้ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปรับปรุงด้วยซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังและมีการปรับเปลี่ยนตัวโปรโมท ทำให้เกิดอนุภาคของโลหะคอปเปอร์ขนาดเล็ก ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์และเพิ่มสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Witoon et al. (2016) ได้ศึกษาการปรับแต่งการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น โดยการเปลี่ยนแปลงตัวองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO_2 พบว่า องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Zr มีอัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 38 : 29 : 33 และให้ผลการผลิตเมทานอลสูงสุด ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส โดยที่เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นตัวโปรโมทและตัวรองรับของปฏิกิริยาการผลิตเมทานอล ซึ่งพบว่า เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ช่วยในการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์และการผลิตเมทานอล การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการผลิตเมทานอลมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นผิวแสดงความเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ ซึ่งทำให้เมทานอลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นไดเมทิลอีเทอร์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันหรือตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ Bonura et al. (2014) ได้ศึกษาพฤติกรรมกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชันสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชัน คือ

Cu-ZnO-ZrO₂ (ZCZ) /HZSM-5 พบว่า อุณหภูมิ 513 เคลวิน ความดัน 3 เมกะปาสคาล และ GHSV ขนาด 9,000 นอร์มอลลิตรต่อกลิตรของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ ไดมethylเอเทอร์ได้มากที่สุดและยังพบว่าค่ากรดเบสที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ คือ ความแรงของกรดอ่อนถึงปานกลาง Li, Mao, Xiao, Guo & Yu (2015) ได้ศึกษาการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อ สังเคราะห์ไดเมทิลเอเทอร์ : ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส พบว่า อุณหภูมิของการเผาที่เพิ่มขึ้น ทำให้การเปลี่ยนแปลงของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และความสามารถในการเลือกเกิดไดเมทิลเอเทอร์ลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิว โลหะคอปเปอร์ ความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ของพื้นที่ผิวเฉพาะลดลง เมื่อ เผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง Frusteri, Cordaro, Cannilla & Bonura (2014) ได้ศึกษาตัวเร่ง ปฏิกิริยามัลติฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 สำหรับปฏิกิริยา คาร์บอน ไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันแบบขั้นตอนเดียว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการ ตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนต มีการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็น ไดมethylเอเทอร์มากที่สุด และ Silva, Pimentelb, Monteiro & Mota (2016) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ เมทานอลและไดเมทิลเอเทอร์จากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu·ZnO บนตัวรองรับ Al₂O₃ และ Nb₂O₅ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเคลือบฝังโลหะบน ตัวรองรับ Al₂O₃ คือ CuZnO/Al₂O₃ มีการเลือกเกิดไดเมทิลเอเทอร์ดีกว่า เนื่องจาก Al₂O₃ มีพื้นที่ผิว มากกว่า Nb₂O₅ จึงทำให้อุณหภูมิในกระบวนการรีดักชันต่ำ อีกทั้ง Al₂O₃ มีความแข็งแรงของกรด แรกว่า Nb₂O₅

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในความสนใจของงานวิจัยนี้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ซึ่งจะถูกนำไปทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อใช้ในขั้นตอน การผลิตเมทานอลและเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเมทานอลนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการผลิต ไดเมทิลเอเทอร์ ซึ่งจะใช้ซีโอไลต์ HZSM5 เปรียบเทียบกับ ซีโอไลต์ HZSM5 ที่ ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม (K-HZSM5) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต ไดเมทิลเอเทอร์และการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้สนับสนุนผล การทดลองที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยา ก่อนการทดสอบจริง ทางผู้วิจัยได้ใช้วิธีการลดพลังงาน เสรีกิบบส์ที่ต่ำที่สุด (Gibbs free energy minimization) เพื่อคำนวณหาความเป็นไปได้ของผลิตภัณฑ์ ในทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ณ ช่วงอุณหภูมิ 100- 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 5 และ 10 บาร์ อัตราส่วนของ CO₂ : H₂ มีค่าเท่ากับ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4 โดยใช้โปรแกรม Aspen plus สำหรับคำนวณ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของซิงค์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ต่อการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน
2. เปรียบเทียบผลของซีโอไลต์และการปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียม (K-HZSM5) ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
3. ศึกษาสถานะในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลในแง่อุณหภูมิและความดัน
4. จำลองความเป็นไปได้ในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ คือ เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์

ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม Aspen plus โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Gibbs minimization (RGibbs) เพื่อหาความเป็นไปได้ในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยคิดเฉพาะการเกิดสมดุลของปฏิกิริยาเคมี ตามหลักการลดพลังงานเสรีกิบบส์ จำนวนอยู่ในช่วงความดัน 1.5 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของ CO₂ : H₂ มีค่าเท่ากับ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล (Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂) โดยวิธีการเคลือบผงแบบแห้ง (Dry impregnation)
3. ทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ณ ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำการทดสอบ ณ ความดันบรรยากาศ (1 บาร์) และความดันสูง (10 บาร์) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัว วิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)
4. จากข้อ 2 เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตเมทานอลมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งจะใช้ซีโอไลต์ HZSM5 เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HZSM5 ที่ปรับปรุงโดยโพแทสเซียม (K-HZSM5)
5. ทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน ณ ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำการทดสอบ ณ ความดันบรรยากาศ (1 บาร์) และความดันสูง (10 บาร์) วิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

6. ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 6.1 หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (Brunauer-emmett-teller method; BET)
- 6.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)
- 6.3 ศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction; TPR) เพื่อทำนายอุณหภูมิสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 6.4 ศึกษาปริมาณกรดและความแข็งแรงของกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (NH₃-temperature programmed desorption; NH₃-TPD)
- 6.5 ศึกษาปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ ทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO₂-temperature programmed desorption; CO₂-TPD)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ คือ ไดเมทิลอีเทอร์
2. ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂
3. แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการผลิตเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จากหลักการลดลงของพลังงานเสรีกิบบส์ที่ต่ำที่สุด

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้รวบรวมทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะคอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยแบ่งออกเป็นหัวข้อใหญ่หลัก ๆ ได้แก่ ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎี ประกอบด้วย

1. ปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO₂ hydrogenation)
2. พลังงานเสรีกิบบส์และสมดุลเคมี
3. การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)
4. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ประกอบด้วย

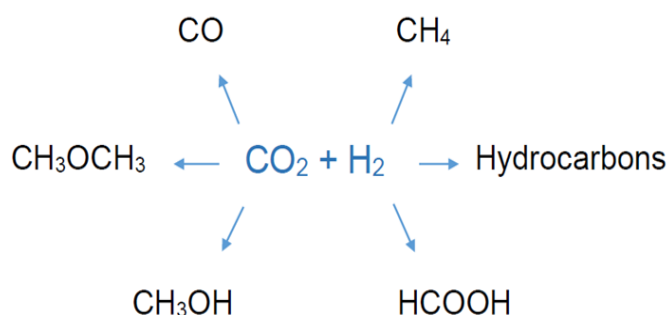
1. การสังเคราะห์เมทานอล
2. การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์
3. การปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM5 สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ทฤษฎี

1. ปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO₂ hydrogenation)

ปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO₂ hydrogenation) เป็นปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน ซึ่งสามารถผลิตได้ทั้งเชื้อเพลิงและสารเคมีในอุตสาหกรรม ซึ่งเชื้อเพลิงและสารเคมีเบื้องต้น คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ กรดฟอร์มิก มีเทน เมทานอลและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมของคาร์บอนสูง ๆ ดังภาพที่ 2-1 และตารางที่ 2-1 แสดงปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันและผลิตภัณฑ์ที่สามารถเกิดจากปฏิกิริยา ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบส์และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี ณ สภาวะมาตรฐาน



ภาพที่ 2-1 ผลิตรภัณฑ์จากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจน

เนื่องจากความเสถียรในทางเคมีของโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งโดยทั่วไปโลหะใช้ในการผลิตกรดฟอร์มิกและผลิตภัณฑ์ทางเคมีต่าง ๆ เนื่องจากมีการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ดี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่นิยมใช้ คือ ทองแดง โคบอลต์และนิกเกิล (Bratt, 2016)

ตารางที่ 2-1 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สภาวะมาตรฐานความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	ΔH_R^0 (kJ / mol)	ΔG_R^0 (kJ / mol)	ΔS_R^0 (J / mol · K)
$\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2(g) \rightarrow \text{CH}_4(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$	-164.98	-113.63	-172.32
$\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$	-49.40	3.5	-118.89
$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{HCOOH}(g)$	30.50	58.66	-0.096
$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$	41.15	28.52	42.36
$2\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(g) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$	-61.3	-4.92	-185.66

1.1 เมทานอล (Methanol)

เมทานอล (Methanol) หรือ เมทิลแอลกอฮอล์ (Methyl alcohol) มีสูตรโครงสร้างแบบย่อ CH_3OH เป็นของเหลวใส ระเหยง่าย เป็นพิษ นิยมใช้เป็นตัวทำละลาย และใช้เป็นเชื้อเพลิงในธรรมชาติ (สารานุกรมเสรี, 2560)

มวลต่อหนึ่ง โมล 32.05 กรัมต่อโมล
 ลักษณะทางกายภาพ ของเหลวไม่มีสี
 ความหนาแน่น 0.7918 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 จุดหลอมเหลว -97 องศาเซลเซียส
 จุดเดือด 64.7 องศาเซลเซียส
 ความสามารถละลายได้ในน้ำ ผสมเข้ากันได้
 ความหนืด 0.59 เมกะปาสคาลวินาที ที่ 20 องศาเซลเซียส
 การสังเคราะห์เมทานอล ในอดีตเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ที่เกิดจาก

การกลั่น ไม้ (Wood spirit) ซึ่งมีปริมาณน้อยมากไม่สามารถผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้ หลังจากนั้น การผลิตเมทานอลในอุตสาหกรรมเริ่มต้นในประเทศเยอรมัน โดยบริษัท บีเอเอสเอฟ (BASF) ซึ่งใช้ แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ผ่านปฏิกิริยาเคมี และความร้อนของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ -91.15 กิโลจูลต่อโมลที่อุณหภูมิ 320-380 องศาเซลเซียสและ ความดัน 350 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์ซึ่งคือออกไซด์ กระบวนการใช้ความดันสูง แต่ในปัจจุบันการผลิตในอุตสาหกรรมนั้นจะใช้เทคโนโลยีของบริษัท ไอซีไอ (ICI) ซึ่งเป็น กระบวนการความดันต่ำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่ความดัน 50-80 บาร์ และ อุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส โดยมีปฏิกิริยาอวอเดอร์แก๊สซิฟท์เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง (Kmitl.ac.th, 2018)

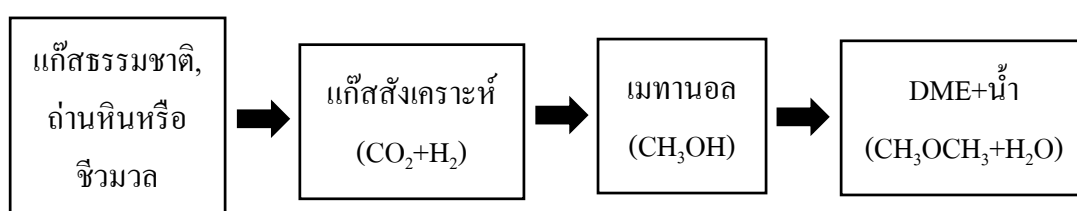
1.2 ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่เรียกชื่อย่อว่า ดีเอ็มอี มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_6O เป็นสารออกซิเจนเนตประเภทอีเทอร์ ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สที่ไม่มีสีที่อุณหภูมิ และความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ คุณสมบัติของดีเอ็มอีจะคล้ายคลึงกับแก๊สปีโตรเลียมเหลว กล่าวคือ มีจุดเดือด ณ ความดันบรรยากาศ ที่ -25 องศาเซลเซียส สามารถทำให้อยู่ในสภาพของเหลวได้ง่าย (กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง, 2554)

มวลต่อหนึ่ง โมล 46.07 กรัมต่อโมล
 ลักษณะทางกายภาพ แก๊สไม่มีสี
 ความหนาแน่น 2.1146 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร
 จุดหลอมเหลว -141 องศาเซลเซียส
 จุดเดือด -24 องศาเซลเซียส
 ความสามารถละลายได้ในน้ำ 71 กรัมต่อลิตร ที่ 20 องศาเซลเซียส

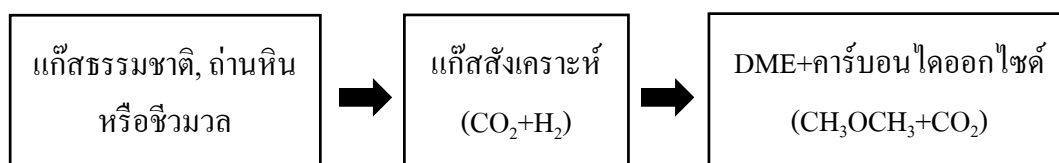
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการผลิตดีเอ็มอี ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหินหรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

วิธีที่ 1. การผลิตแบบทางอ้อมโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Dehydration) การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันโดยทั่วไป โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สสังเคราะห์) ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ของถ่านหินหรือชีวมวลหรือจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของแก๊สธรรมชาติจะถูกนำมาทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตเมทานอล จากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดเป็นดีเอ็มอีและน้ำ



ภาพที่ 2-2 กระบวนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม (Indirect DME Synthesis)

วิธีที่ 2. กระบวนการผลิตดีเอ็มอีแบบทางตรง การผลิตดีเอ็มอีวิธีนี้เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นใหม่ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีการทางอ้อม คือ ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้สามารถลดต้นทุน การผลิตลงได้ โดยในกระบวนการผลิตนี้ แก๊สสังเคราะห์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นดีเอ็มอีได้โดยตรง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน



ภาพที่ 2-3 กระบวนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง (Direct DME Synthesis)

การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 ภาพแบบ คือ

1.2.1 ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นภาพแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า ดีเอ็มอีมีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว ดังนั้น จึงสามารถนำมาผสมกับแก๊สดังกล่าว เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง

สำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุขนส่งหรือเก็บรักษา

1.2.2 ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่งปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำดีเอ็มอีมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้กับ

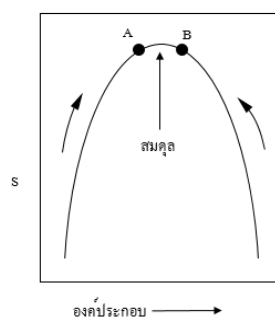
1.2.2.1 เครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำดีเอ็มอีมาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีสูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

1.2.2.2 เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยอัตราส่วนผสมสูงสุดของดีเอ็มอี คือ ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ข้อจำกัดในการใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน คือ การที่ดีเอ็มอีมีค่าออกเทนต่ำ ดังนั้น หากผสมดีเอ็มอีในอัตราส่วนที่สูงเกินไปก็จะทำให้เครื่องยนต์น็อค หรือหยุดทำงานได้

1.2.2.3 เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายรายได้มีการคิดค้นพัฒนารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน อีโนอิซูซู มิทซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่นและวอลโว่ในประเทศสวีเดน

2. พลังงานอิสระและสมดุลเคมี

ในแง่ของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของกระบวนการ พบว่า ระบบจะอยู่ในสภาวะสมดุลเมื่อเอนโทรปีรวม (ทั้งเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อม) เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 2-2 ดังนั้นเงื่อนไขที่สภาวะสมดุล คือ $dS=0$ ณ ตำแหน่งที่เกิดสภาวะสมดุล คือ ตำแหน่งที่เอนโทรปีรวมมีค่าสูงสุดและเอนโทรปีรวมจะเพิ่มขึ้นในกระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้



ภาพที่ 2-4 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีรวมของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบหลังจากเกิดปฏิกิริยา (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

ในทางปฏิบัติแล้ว ไม่สะดวกที่จะพิจารณาเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาเงื่อนไขใหม่สำหรับการพิจารณาภาวะสมดุล ฟังก์ชันที่เป็นเงื่อนไขใหม่นี้เรียกว่า พลังงานอิสระ (Free energy) ซึ่งมี 2 ชนิด คือ พลังงานกิบส์ (Gibbs energy) กับพลังงานเฮล์มโฮลต์ส (Helmholtz energy)

2.1 พลังงานกิบส์มาตรฐาน

พลังงานกิบส์มาตรฐานของการเกิดสารหาได้จากค่าเอนทัลปีมาตรฐานและเอนโทรปีมาตรฐานของการเกิดสารต่าง ๆ ณ ภาวะมาตรฐานดังสมการ 2-1

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \quad (2-1)$$

โดยที่ ΔS_f^0 = ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสารผลิตภัณฑ์-ผลรวมการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสารตั้งต้นและ ΔG_f^0 สำหรับปฏิกิริยาเคมี หาได้จาก

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(p) - \sum \Delta G_f^0(r)$$

$$\text{หรือ} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - 298.15 \times \Delta S^0$$

เมื่อ ΔH^0 และ ΔS^0 เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและเอนโทรปีของปฏิกิริยา ณ ภาวะมาตรฐาน

2.2 ผลของอุณหภูมิต่อพลังงานกิบส์

กระบวนการที่จะพิจารณาต่อไปนี้เป็นกระบวนการไอโซบาริก (กระบวนการความดันคงที่) และงานที่ใช้เป็นงานที่เกี่ยวข้องกับความดัน-ปริมาตร สำหรับการะบวนการที่ผันกลับได้

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\text{แต่ } dP = 0, \quad dG = -SdT \quad (2-2)$$

สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่ง สมการ 2-2 เขียนในภาพ ΔG และ ΔS ได้ว่า

$$d\Delta G = -\Delta SdT$$

$$\text{หรือ} \quad -\Delta S = d\Delta G / dT \quad (2-3)$$

$$\text{จากความสัมพันธ์} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{หรือ} \quad -\Delta S = (\Delta G - \Delta H) / T \quad (2-4)$$

จากสมการที่ 2-3 และ 2-4 จะได้

$$\frac{d\Delta G}{dT} = \frac{(\Delta G - \Delta H)}{T} \quad (2-5)$$

จากแคลคูลัส

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d\Delta G}{dT} - \frac{\Delta G}{T^2}$$

หรือ

$$T \frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = \frac{d\Delta G}{dT} - \frac{\Delta G}{T} \quad (2-6)$$

เมื่อแทนค่า $d\Delta G / dT$ จากสมการ 2-5 และ 2-6 จะได้

$$T \frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T} \quad (2-7)$$

หรือ

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (2-8)$$

หรือ

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dt \quad (2-9)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (2-10) จากสภาวะ 1 สู่อุณหภูมิ 2 จะได้

$$\int_1^2 d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (2-10)$$

หรือ

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (2-11)$$

เรียกสมการ 2-9 นี้ว่า สมการกิบส์เฮล์มโฮลต์ส (Gibbs-Helmholtz equation) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์กับอุณหภูมิ จากสมการ 2-11 ถ้า ΔH ขึ้นกับอุณหภูมิ ต้องนำค่า ΔC_p มาพิจารณาด้วย กล่าวคือ

$$\Delta G(T_2) = \Delta H(T_2) - T_2 \times \Delta S(T_2) \quad (2-12)$$

อย่างไรก็ตาม อาจหาค่า $\Delta G(T_2)$ ได้จากความสัมพันธ์ของ $\Delta H(T_2)$ และ $\Delta S(T_2)$

จากสูตร

$$\Delta G(T_2) = \Delta H(T_2) - T_2 \times \Delta S(T_2) \quad (2-13)$$

2.3 ผลของความดันต่อพลังงานกิบส์

จากสมการสำหรับกระบวนการไอโซเทอร์มัลของแก๊สอุดมคติ 1 โมล

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \ln(V_1 / V_2) \\ \Delta G &= RT \ln(P_1 / P_2) \end{aligned} \quad (2-14)$$

ถ้าความดันเริ่มต้น $P_1 = 1 \text{ atm}$ แก๊สนั้นอยู่ในสภาวะมาตรฐาน ซึ่งค่าพลังงานกิบส์เขียนได้ว่า G^0 ดังนั้น พลังงานกิบส์ที่ความดัน P จากสมการ 2-15 จะเขียนใหม่ได้ว่า

$$G = G^0 + RT \ln P \quad (2-15)$$

สำหรับปฏิกิริยา $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g)$ ค่าพลังงานกิบบส์ของสาร A, B และ C ซึ่งมีความดัน P_A, P_B, P_C ตามลำดับมีค่าเท่ากับ

$$G_A = \Delta G_A^0 + aRT \ln P_A = \Delta G_A^0 + RT \ln P_A^a$$

$$G_B = \Delta G_B^0 + bRT \ln P_B = \Delta G_B^0 + RT \ln P_B^b$$

$$G_C = \Delta G_C^0 + cRT \ln P_C = \Delta G_C^0 + RT \ln P_C^c$$

ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบบส์ของปฏิกิริยานี้

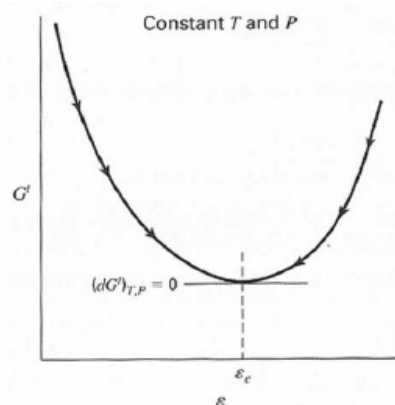
$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum G(p) - \sum G(r) \\ &= G_C - G_A - G_B \\ &= G_C^c - G_A^a - G_B^b + RT \ln(P_C^c / P_A^a P_B^b) \end{aligned} \quad (2-16)$$

2.4 การใช้หลักการของสมดุลกับปฏิกิริยาเคมี

ระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลเมื่อ G' มีค่าต่ำที่สุด

$$(dG')_{T,P} = 0 \quad (2-17)$$

ซึ่งถ้าระบบยังไม่เข้าสู่ภาวะสมดุล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่สถานะ P และ T คงที่ จะต้องไปในทางที่ทำให้พลังงานเสรีกิบบส์รวมของระบบลดลง



ภาพที่ 2-5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกิบบส์และการดำเนินไปของปฏิกิริยา (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

จากภาพที่ 2-5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง G' กับ E ของปฏิกิริยาเคมีโดยลูกศร แสดงเส้นทิศทางของการเปลี่ยนแปลงของค่า $(dG')_{T,P}$ ของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยา (Reaction coordinate) ที่สถานะสมดุลแทนด้วย E_e จะอยู่จุดต่ำสุดของเส้นกราฟ

ลักษณะเด่นของสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิและความดันหนึ่ง ๆ คือ

พลังงานเสรีกิบบส์รวม (G') มีค่าต่ำที่สุด

$$(G')_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$$

ค่าอนุพันธ์ของ $(G')_{T,P}$ มีค่าเท่ากับศูนย์

2.5 สมดุลของปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยา

สภาวะสมดุลของระบบที่เกิดปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้จากวิธีที่พัฒนามาจากระบบที่มีปฏิกิริยาเดียว โดยเริ่มจากการคำนวณหาค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาของแต่ละปฏิกิริยาและจากนั้นก็หาค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยา ซึ่งการคำนวณโดยใช้ค่าคงที่สมดุลจะให้ภาพสมการที่แตกต่างกันออกไปตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ทำให้ไม่สามารถพัฒนาระบบการแก้สมการที่เป็นมาตรฐานได้

ข้อกำหนดสำหรับสภาวะสมดุลที่ใช้กับระบบที่มีหลายปฏิกิริยาอีกภาพแบบหนึ่งได้แก่ ค่าพลังงานเสรีกิบบส์รวมของระบบจะมีค่าต่ำที่สุด ณ สภาวะสมดุล

ค่าพลังงานเสรีกิบบส์รวมสำหรับระบบที่มีวิธภาคเดียวจะสามารถเขียนได้ในภาพต่อไปนี้

$$(G')_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (2-18)$$

ดังนั้นปัญหาจึงเป็นการหาเซต $\{n_i\}$ ที่ทำให้ G' มีค่าน้อยที่สุดภายใต้สภาวะ T และ P ที่กำหนด และจะต้องสอดคล้องกับสมดุลมวลด้วย ทั้งนี้วิธีการหาคำตอบจะใช้วิธีของ Lagrange's undetermined multiplier สำหรับปฏิกิริยาวิธภาคแก๊ส สามารถคำนวณได้ดังนี้

2.5.1 สร้างสมการข้อจำกัดต่าง ๆ เช่น สมดุลมวลสาร ถึงแม้ว่าจำนวนมวลรวมของสารตั้งต้นไม่เท่ากับผลิตภัณฑ์ แต่จำนวนอะตอมรวมต้องมีค่าคงที่

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k=1,2,\dots,w) \quad (2-19)$$

ตัวห้อย k คือ อะตอมของธาตุหนึ่ง ๆ

A_k คือ จำนวนรวมของอะตอมของธาตุ k

a_{ik} คือ จำนวนอะตอมของธาตุ k

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k=1,2,\dots,w) \quad (2-20)$$

โดยที่ w คือ จำนวนของธาตุทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบ

2.5.2 ขั้นตอนนี้เป็น การนำ Lagrange multiplier (λ_k) เข้าไปคูณกับสมการสมดุลมวลสารของแต่ละธาตุ

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,\dots,w) \quad (2-21)$$

เมื่อรวมสมการข้างต้นสำหรับทุกธาตุเข้าด้วยกัน จะได้

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,\dots,w) \quad (2-22)$$

2.5.3 จากนั้นจะเป็นการสร้างภาพฟังก์ชันใหม่โดยการนำค่าผลรวมจากสมการข้างต้นไปบวกเข้ากับ G' ได้เป็น

$$F = G' + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (2-23)$$

ฟังก์ชันใหม่ (F) นี้จะมีค่าเท่ากับ G' ทุกประการ เนื่องจากค่าผลรวมในพจน์ที่สองทางขวามือของสมการนั้นมีค่าเท่ากับศูนย์ อย่างไรก็ตาม ค่า partial derivative ของ F เมื่อเทียบกับ n_i นั้นจะแตกต่างกับค่าของ G' เนื่องจากค่าฟังก์ชัน F นั้นได้รวมข้อจำกัดของสมดุลมวลสารเข้าไปด้วย

2.5.4 ค่า F ที่น้อยที่สุด (ซึ่งก็คือค่า G' มีค่าน้อยที่สุดด้วย) จะเกิดขึ้นเมื่อค่า partial derivative $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$ ทุกตัวมีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นเราจะทำการดิฟเฟอเรนเชียลสมการ

ข้างต้นแล้วจัดให้มีค่าเท่ากับศูนย์

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2-24)$$

เนื่องจากพจน์แรกทางด้านขวาของสมการนั้น คือ นิยามของค่าศักย์เคมี (Chemical potential) ทำให้เขียนสมการข้างต้นนี้ใหม่เป็น

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2-25)$$

แต่ค่าศักย์เคมีนั้นยังสามารถแสดงได้ด้วยสมการ

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^0) \quad (2-26)$$

ซึ่งสำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊สเมื่อกำหนดให้สถานะมาตรฐานเป็นแก๊สอุดมคติบริสุทธิ์ที่ความดัน 1 บาร์ แล้วจะได้

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln(\hat{f}_i / P^0) \quad (2-27)$$

ถ้ากำหนดให้ค่า G_i^0 สำหรับธาตุทั้งหมดให้สถานะมาตรฐานมีค่าเท่ากับเท่าศูนย์ จะคำนวณค่า G_i^0 สำหรับสารประกอบได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบส์ของการเกิดสาร

i ณ สภาวะมาตรฐาน (หรือ $G_i^0 = \Delta G_f^0$ นั่นเอง) และเมื่อเปรียบเทียบค่าฟูกาซิตี (Fugacity) ให้อยู่
ในรูปแบบของสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีด้วยสมการ $\hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$ จะได้

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i P / P^0) \quad (2-28)$$

และเมื่อผนวกเข้ากับสมการด้วยกัน จะได้

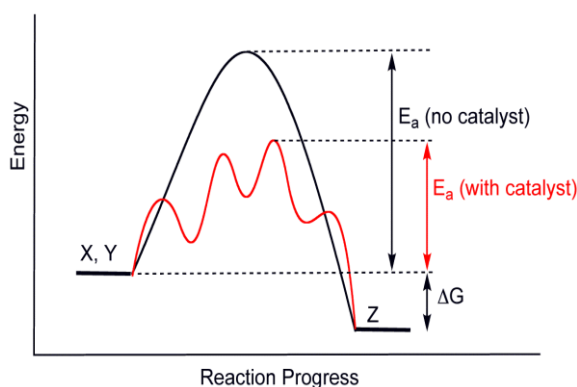
$$\Delta G_f^0 + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i P / P^0) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2-29)$$

โดยที่ค่า P^0 มีค่าเท่ากับ 1bar (แต่สามารถแสดงได้ในหน่วยความดันอื่น ๆ) และ
ถ้าสาร i เป็นธาตุแล้ว ค่า ΔG_f^0 จะมีค่าเท่ากับศูนย์ (ปริญญา อรุณวิสุทธิ์, 2553)

3. การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

การเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยการใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งเป็นสารที่สามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้
ไปอย่างถาวรในปฏิกิริยา

วัฏจักรของการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cycle) สิ่งที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยา คือ
การที่สารตั้งต้นถูกใช้ไปทำผลิตภัณฑ์และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ วัฏจักรของ
การเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา (Reaction mechanism) ที่แสดงให้เห็น
การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นสารมัธยันต์ (Intermediates) และผลิตภัณฑ์ โดยจะเกิด
การเปลี่ยนแปลงพลังงาน (Energetics) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้โดย
การเปลี่ยนวิถีของปฏิกิริยา โดยวิถีใหม่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบบส์ (Gibbs energy of
activation, ΔG) ต่ำกว่าวิถีเดิม ดังภาพที่ 2-6



ภาพที่ 2-6 เปรียบเทียบพลังงานของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบบส์สูง
และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำแต่พลังงานโดยรวมของ
ปฏิกิริยาทั้งสองเท่ากัน (singhcbt, 2015)

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท คือ

3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็น โมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสีย คือ มักจะสลายตัวหรือเสียสภาพในสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่าง เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เชื้อเพลิง ข้อดีคือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ ในสถานะที่มีอุณหภูมิและ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและอาจจะนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไว (Active component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยาและตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีองค์ประกอบที่เป็นตัวช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า โพรโมเตอร์ (Promoter) หรือตัวโปรโมท ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไป ในปริมาณน้อย ๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ดังภาพที่ 2-5 ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

3.2.1 องค์ประกอบกัมมันต์ (Active component) เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีองค์ประกอบที่เป็นโลหะ เนื่องจากสามารถเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะได้ง่าย โลหะที่ใช้ส่วนใหญ่เป็น โลหะทรานซิชัน เช่น คอปเปอร์ นิกเกิล และ โคบอลต์

3.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา (Support) สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูง สำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยสมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

3.2.2.1 ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด

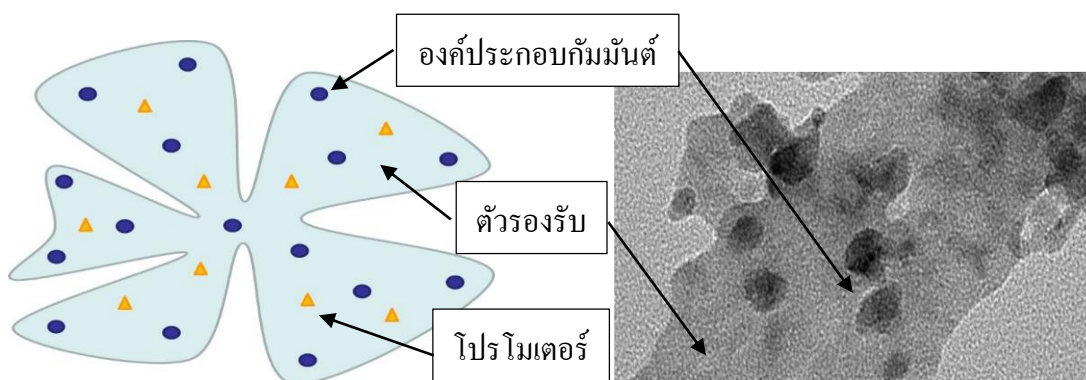
3.2.2.2 มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)

3.2.2.3 มีเสถียรภาพทนต่อสภาวะต่าง ๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

3.2.2.4 มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน ด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูง หมายถึง มีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะสูง

3.2.2.5 มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์จะเป็นกระบวนการที่มีราคาถูก

3.2.2.6 ช่วยในการกระจายตัวขององค์ประกอบกัมมันต์ ทำให้องค์ประกอบกัมมันต์ไม่รวมตัวกัน สามารถสัมผัสสารตั้งต้นได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 2-7 ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคขององค์ประกอบกัมมันต์บนตัวรองรับและภาพถ่ายจาก TEM แสดงการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ (Zhou et al., 2016)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

โลหะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociation and adsorption) บนโลหะและเกิดปฏิกิริยาได้ทันที ตัวอย่างคือนิกเกิล ทองแดงและแพลเลเดียม

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

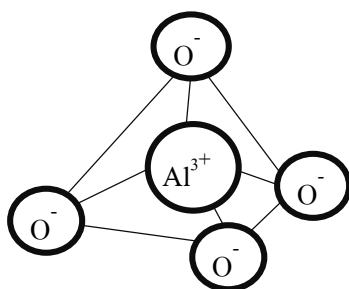
แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และอีกกลุ่ม คือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydration)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวเป็นกรด

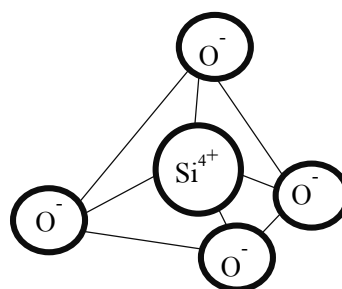
ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดอาจนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรืออาจเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน (Bifunctional catalyst) คือ ทำหน้าที่สองอย่างในเวลาเดียวกัน เช่น แพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

ซีโอไลต์ (Zeolite)

เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีภาพผลึกหลายแบบซึ่งมีความเป็นกรดสูง ซีโอไลต์จึงถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแครกกิง (Cracking) ซีโอไลต์ประกอบด้วยโครงสร้างอะลูมินา $[AlO_4]^-$ และซิลิเกต SiO_4 ซึ่งรวมตัวกันเรียกว่า สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต หรืออะลูมินาซิลิกา โดยโครงสร้างอะลูมินา $[AlO_4]^-$ และซิลิเกต SiO_4 เป็นโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอน ดังภาพที่ 2-8



(ก) โครงสร้างของอะลูมินา $[AlO_4]^-$

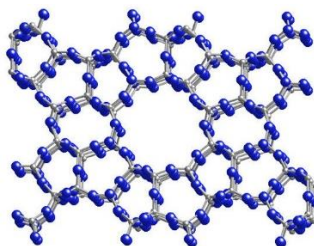


(ข) โครงสร้างของซิลิเกต SiO_4

ภาพที่ 2-8 โครงสร้างแบบเตตระฮีดรอนของสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต

โครงสร้างของอะลูมินาและซิลิเกตถูกเชื่อมโยงเข้าด้วยกันโดยใช้ออกซิเจน ซึ่งเป็นอะตอมอยู่ตรงมุมของโครงสร้างเตตระฮีดรอน ทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นโพรง ซึ่งโพรงดังกล่าวเป็นส่วนที่ทำให้โมเลกุลของน้ำและสารประกอบหลายชนิดสามารถเข้าไปเกาะติดบนผิวของโพรง

ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแตกต่างจากซีโอไลต์ A และซีโอไลต์ X และ Y อย่างมาก กล่าวคือ ซีโอไลต์ ZSM-5 มีภาพผลึกเป็นแผ่นต่อเนื่องและโพรงมีลักษณะเป็นท่อเชื่อมโยกันเป็นเครือข่าย โดยท่อขนาดใหญ่ที่สุดมีความกว้างของท่อเท่ากับ 1 หน่วยเตตระฮีดรอน (T10) (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547) ดังภาพที่ 2-9



ภาพที่ 2-9 โครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5 (jiulongchemical, 2016)

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 การตกตะกอน (Precipitation) คือ การทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพองอนุภาคของตัวรองรับกับเกลือของสารละลายซึ่งอาจจะเป็นออกซาลेट ไนเตรต ซัลเฟตหรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น NaOH KOH NH_4OH Na_2CO_3 หรือ NaHCO_3 ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายน้ำ สารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน การตกตะกอนเหมาะกับการเตรียมเพื่อให้มีปริมาณโลหะ (Loading) ประมาณ 10-20% ถ้าต้องการปริมาณที่ต่ำกว่านี้ควรใช้วิธีอื่น

3.3.2 การดูดซับ (Adsorption) คือ การนำเอาวัสดุที่เป็นตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมกับการดูดซับและการดูดซับจะให้ไอโซเทอม การดูดซับเป็นวิธีที่เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณองค์ประกอบกัมมันต์ต่ำ พงหรืออนุภาคจะถูกนำมากำจัดน้ำและทำให้ชุ่มในสารละลายที่เหมาะสมในเวลาที่เหมาะสม การจับแบบนี้จะสม่ำเสมอและองค์ประกอบกัมมันต์ จะเข้าไปจับในรูพรุนอย่างทั่วถึงระหว่างการทำให้ชุ่ม

3.3.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนจะเหมือนกับการดูดซับแบบไอออนิกต่างกัน เพียงแต่มีการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นนอกเหนือจากโปรตอน ไอออนที่มีประจุต่ำจะแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุสูงกว่า การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อไอออนตัวใหม่ที่เข้ามาแทนที่สามารถจับกับตัวรองรับได้แข็งแรงกว่าไอออนเดิม

3.3.4 การทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation) เทคนิคการทำให้เปียกชุ่ม เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์ คือ ต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณ โลหะที่ต้องการ สารละลายที่ต้องใช้มีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้ดีพอ เรียกว่า ค่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียม เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยด

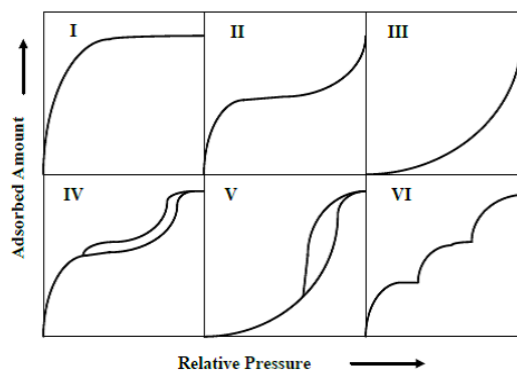
สารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อน โดยการใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามที่ต้องการ

3.3.4.1 การทำให้เปียกชุ่มแบบแห้ง (Dry impregnation) คือ การนำสารละลายโลหะเติมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งสารละลายจะมีปริมาตรน้อยกว่าตัวรองรับ โดยปรับความเข้มข้นของโลหะได้ตามที่ต้องการ ข้อดี เป็นวิธีการที่ง่าย ไม่มีการกรองและสามารถกำหนดปริมาณของโลหะได้ข้อเสีย บางส่วนของโลหะที่เติมไม่ได้เข้าไปในรูพรุน

3.3.4.2 การทำให้เปียกชุ่มแบบเปียก (Wet impregnation) คือ การนำสารละลายโลหะเติมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ โดยปริมาณของสารละลายจะมากกว่าปริมาตรรูพรุนตัวรองรับ ข้อดี การผสมกันได้ดี ข้อเสีย จำเป็นต้องมีการกรอง ต้องมีการวัดปริมาณโลหะที่จะใส่ไปในตัวรองรับและจะมีการล้างโลหะถ้าโลหะไม่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับ (จตุพร วิทยาคูณ และนุรักษ์ กฤษณานุรักษ์, 2547)

4. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาสารตั้งต้นและและการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

4.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller method; BET) เป็นการวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษาภาพร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้งานของตัวประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีรูพรุนทำได้โดยการศึกษาคูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวน โมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน จะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรก ดังภาพที่ 2-8 โดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นที่ผิวเป็นแบบชั้นเดียวและเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งแสดงภาพแบบไอโซเทอมในภาพที่ 2-8 (II และ IV)

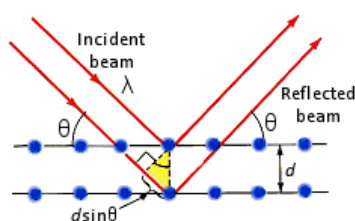


ภาพที่ 2-10 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยวิธีบีอีที (BET) (Gas Adsorption Technology, 2016)

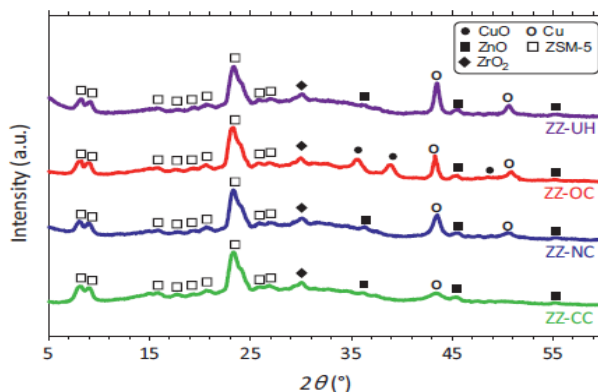
4.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-Ray Diffraction)

4.2.1 Powder X-Ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกถึงลักษณะของผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึกหรือเป็นอสัณฐาน เทคนิค X-Ray Diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวัฏภาคของวัสดุได้

4.2.2 Single-crystal X-Ray Diffraction หรือ X-Ray Crystallography สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว



ภาพที่ 2-11 ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ (Chemistryviews, 2012)



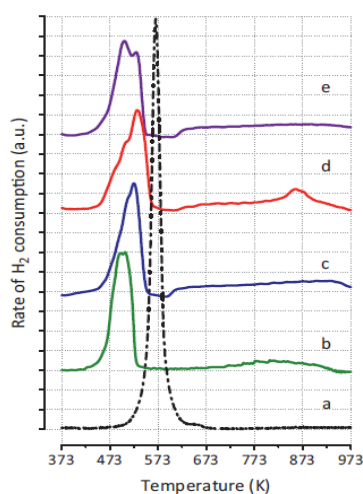
ภาพที่ 2-12 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Frusteri, Cordaro, Cannilla, & Bonura, 2014)

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สองคือ การเกิดเลี้ยวเบน (Diffraction) และการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่าง ๆ ดังภาพที่ 2-11 ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) รังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือ ไม่เกิดสัญญาณหรือสัญญาณราบเรียบ หากเกิดการหักล้างกันอย่างสมบูรณ์

4.3 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature programmed reduction; TPR) ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมตัวกันของโลหะ เนื่องจากอุณหภูมิสูงเกินไปหรือเกิดสถานะที่ไม่เหมาะสมในการเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้เป็นโลหะหรือรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) จะต้องมีค่าเป็นลบ ซึ่งค่า ΔG จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน

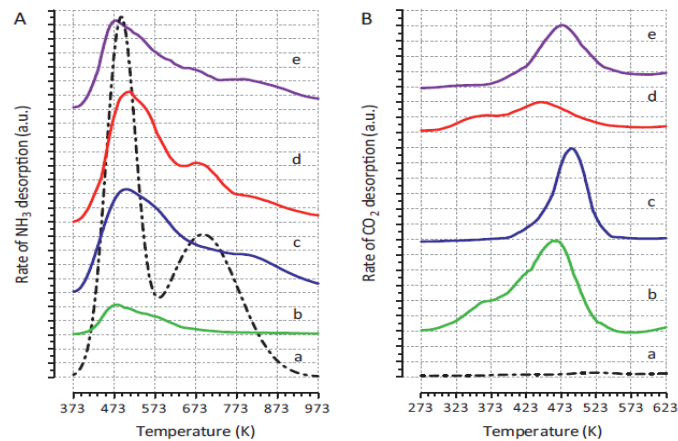
กลไกการเกิดรีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะและ

อะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นกับความเร็วของการดูดซับไฮโดรเจนและความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้าและความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดขึ้น ผลการทดสอบเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ดังภาพที่ 2-13



ภาพที่ 2-13 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Frusteri et al., 2014)

4.4 เทคนิคการคายซับตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature programmed desorption; TPD) มีความซับซ้อนน้อยกว่าเทคนิคการรีดักชัน การคายซับแก๊สตามอุณหภูมิจะบอกความแข็งแรงของการดูดซับ ถ้าการคายซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำแสดงว่าการดูดซับนั้นไม่แข็งแรง ในทางตรงกันข้ามถ้าการคายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าการดูดซับที่แข็งแรง จากจำนวนตำแหน่งอุณหภูมิที่เกิดการคายซับ เราสามารถบอกได้ว่าการดูดซับบนพื้นที่กัมมันต์มีกี่แบบ โดยทั่วไปการคายซับจะใช้โพรบ โมเลกุล (Probe molecule) เพื่อเป็นตัวถูกดูดซับและบอกคุณสมบัติของพื้นที่ผิว เช่น การใช้โมเลกุลของแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) เพื่อบอกจำนวนและความแข็งแรงของตำแหน่งกรดบนพื้นที่ผิว เทคนิคนี้เรียกว่า NH_3 -Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) และ การใช้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เพื่อบอกจำนวนและความแข็งแรงของตำแหน่งเบสบนพื้นที่ผิว เทคนิคนี้เรียกว่า CO_2 -Temperature Programmed Desorption (CO_2 -TPD) ผลการทดสอบ ดังภาพที่ 2-14



ภาพที่ 2-14 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (TPD)

(Frusteri et al., 2014)

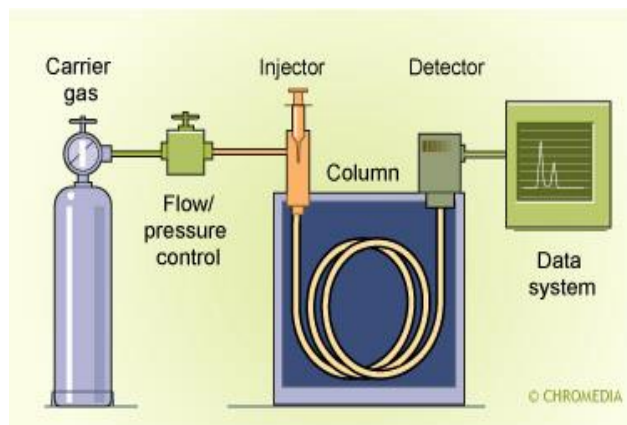
4.5 การวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

(Gas Chromatography)

แก๊สโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟี ที่ใช้เฟสเคลื่อนที่เป็นแก๊ส ซึ่งนิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ทั้งในวงการอุตสาหกรรม การศึกษา และการวิจัย เพราะมีความสามารถแยกและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ มีความเฉพาะเจาะจงและความไวสูง ให้ผลเที่ยงตรงและรวดเร็ว

หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สตัวพาจะบรรจุไว้ในถังที่สามารถควบคุมความดันของแก๊สที่ปล่อยออกมาได้ สารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าไปในเครื่องก่อนเข้าสู่คอลัมน์ ต้องถูกความร้อนทำให้กลายเป็นไอก่อน หลังจากนั้นจึงผ่านไปนคอลัมน์ โดยมีแก๊สเป็นตัวพา หลังจากสารตัวอย่างถูกปล่อยออกจากคอลัมน์ด้วยแก๊สตัวพาจะเข้าสู่เครื่องตรวจดีเทคเตอร์ (Detector) ตัวดีเทคเตอร์ จะเป็นตัวแปลงขนาดของสารตัวอย่างให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ถ้าสารตัวอย่างมีปริมาณมาก สัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะมีค่าสูง สัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ดีเทคเตอร์จะส่งไปยังเครื่องบันทึกเครื่องบันทึกแสดงผลเป็น โครมาโตแกรม (Chromatogram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดของสัญญาณที่ได้รับจากเครื่องดีเทคเตอร์ (Detector response) ซึ่งองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีมีดังต่อไปนี้



ภาพที่ 2-15 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Chromedia, 2017)

4.5.1 แก๊สตัวพา (Carrier gas) มีหน้าที่นำแก๊สตัวอย่างจากจุดฉีด (Injection port) ผ่านเข้าสู่คอลัมน์และไปยังดีเทคเตอร์ แก๊สที่ใช้ร่วมกับเครื่อง GC เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตัวอย่าง เช่น แก๊สฮีเลียม ไฮโดรเจนหรือไนโตรเจน

4.5.2 Injector port เป็นส่วนที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่างเข้าคอลัมน์โดยทั่วไปส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าไป มักจะมีตัวให้ความร้อนติดตั้งอยู่ เพื่อให้สารตัวอย่างกลายเป็นไอ การเลือกใช้งานว่าจะใช้ inlet แบบไหนขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างหากสารตัวอย่างเป็นแก๊สมักจะฉีดตัวอย่างเข้าไปด้วย Gas sampling valve หากสารตัวอย่างเป็นของเหลวโดยมากจะใช้ Micro syringe ฉีดสารตัวอย่างขึ้นมาตามปริมาตรที่ต้องการแล้วฉีดผ่าน silicone septum ที่ injection port ไปยังปลายของคอลัมน์ ดังภาพที่ 2-16



(ก) Gastight syringe



(ข) Micro syringe

ภาพที่ 2-16 Syringe สำหรับฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Hamilton Company, 2016)

4.5.3 คอลัมน์ (Column) เป็นส่วนที่ใช้แยกสารตัวอย่าง คอลัมน์ที่ใช้กันทั่วไปในเครื่อง GC นั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ คอลัมน์แพคเบด (Packed column) และคอลัมน์คาปิลารี (Capillary column) การเลือกใช้คอลัมน์แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารผสมบนตัวดูดซับที่

บรรจุในคอลัมน์และสามารถพิจารณาเลือกจากข้อมูลที่บริษัทผู้ผลิตคอลัมน์ออกมาจำหน่าย และค้นคว้าจากงานวิจัยในวารสารด้าน โครมาโทกราฟี ดังภาพที่ 2-17



ภาพที่ 2-17 คอลัมน์สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Tek-Lab, 2015)

4.5.4 ตัวตรวจวัด (Detector) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตรวจวัดสารเชิงเดี่ยวที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์แล้วส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังระบบประมวลผลสามารถจำแนกประเภทของส่วนตรวจวัดได้เป็นหลายประเภทตามคุณสมบัติการตรวจวัด ซึ่งดีเทคเตอร์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ Thermal Conductivity Detector (TCD) Flame Ionization Detector (FID) Electron Capture Detector (ECD) และ Mass Selective Detector (MSD) ตัวอย่างเช่น

Thermal Conductivity Detector (TCD): หลักการ TCD คือ วัดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของขดลวดจากการสูญเสียความร้อนของไฮสเลนลาวด์ในดีเทคเตอร์ เนื่องจากมีโมเลกุลของตัวอย่างเข้ามาสัมผัส

Flame Ionization Detector (FID): เป็นดีเทคเตอร์มาตรฐานที่ถูกใช้งานอย่างกว้างขวางในแก๊สโครมาโทกราฟี เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ทุกๆชนิดสามารถเกิดไอออนไนซ์ (ionization) ได้ในเปลวไฟ ทำให้เกิดกระแสของไอออนที่สามารถสะสมอยู่ระหว่างขั้วที่มีประจุตรงข้าม 2 ขั้วได้ตามปริมาณของไอออน ซึ่ง FID ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ (สารประกอบที่มี C-C C-Hbonds)

4.5.5 ระบบประมวลผล (Data system) เป็นส่วนที่ประมวลผลและข้อมูลต่าง ๆ ด้วยระบบคอมพิวเตอร์ซึ่งคำนวณและรายงานผลเป็นเวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ผ่านคอลัมน์จากจุดเริ่มต้นถึงจุดสูงสุดของของพีคที่ได้จากโครมาโทแกรม สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเพื่อระบุว่าเป็นสารชนิดใดเมื่อเทียบกับสารมาตรฐานนอกจากนี้ลักษณะและขนาดของพีคที่ได้จากโครมาโทแกรมใช้เป็นข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้ (แม้น อมรสิทธิ์, 2553)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. การสังเคราะห์เมทานอล

1.1 Cheng Yang et al. (2006) ได้ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่ปรับปรุงด้วยการเติม ZrO₂

ตารางที่ 2-2 การเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

Catalyst	Reaction temperature (K)	CO ₂ conversion (%)	Selectivity (C-mol.%)			MeOH yield (g ml ⁻¹ h ⁻¹)
			CO	MeOH	CH ₄	
CuZnO	483	9.67	44.82	55.18	0.00	0.08
	503	13.61	49.60	49.08	0.42	0.12
	523	16.03	50.42	47.53	2.05	0.14
	543	20.47	57.74	40.12	2.14	0.14
Zr-Cu/ZnO	483	17.31	44.71	55.29	0.00	0.13
	503	23.46	41.12	58.88	0.00	0.19
	523	26.41	39.55	60.45	0.01	0.22
	543	27.91	48.88	51.12	0.08	0.19

หมายเหตุ: Reaction conditions P=5.0 Mpa GHSV=4000h⁻¹ H₂ : CO₂ (molar) = 3 : 1.

จากผลการทดสอบพบว่า มีการเพิ่มขึ้นของ %CO₂ conversion จาก 9.7% เป็น 17.3% ทดสอบที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนลดลงและมีการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมากขึ้น เนื่องจาก ZrO₂ ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์เมทานอล

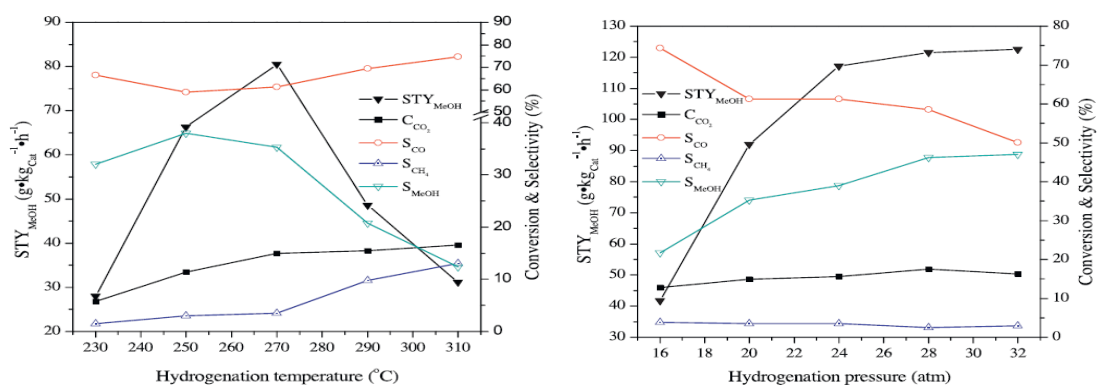
1.2 Ren et al. (2015) ได้ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/γ-Al₂O₃ ที่ปรับปรุงโดย ZnO ZrO₂ และ MgO

ตารางที่ 2-3 การเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ชนิด ด้วย
ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไอโดโรจีเนชันเพื่อผลิตเมทานอล

Catalyst	CO ₂ conversion (%)	Selectivity (C-mol.%)			STY _{MeOH} (g kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
		CO	CH ₄	MeOH	
CA	8.98	83.37	3.19	13.44	8.00
CZrA	8.85	83.60	3.65	13.75	8.75
CZnA	9.34	80.22	2.41	17.37	11.02
CZZA	10.87	66.41	11.2	22.44	19.94
CZZMA	12.12	61.61	2.41	35.98	31.00

หมายเหตุ: Reaction conditions T = 250°C P=20 atm GHSV=1400 h⁻¹ H₂ : CO₂ (molar) = 3.

จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂-MgO/Al₂O₃ (CZZMA) แสดงการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยมี %CO₂ conversion 12% มีการเลือกเกิดเมทานอล 36% และเกิดร้อยละผลได้ของเมทานอล 31 เนื่องจากมีอนุภาค Cu⁰ ขนาดเล็ก (1.54 มิลลิเมตร) ทำให้พื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์ มีการกระจายตัวได้ดีและดูดซับ H₂ และ CO₂ ได้ดี ดังนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-ZrO₂-MgO/Al₂O₃ มาทดสอบอุณหภูมิและความดันในการเร่งปฏิกิริยา



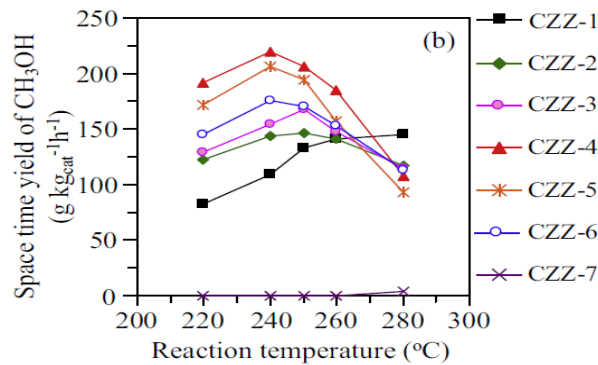
ภาพที่ 2-18 ผลการทดสอบทดสอบอุณหภูมิและความดันในการเร่งปฏิกิริยา

พบว่า อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสและความดัน 28 เอทีเอ็ม มีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้เกิดการรวมตัวของโลหะคอปเปอร์ทำให้มีการเกิดมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้นและการเพิ่มความดันช่วยส่งเสริมให้เกิดพื้นที่ผิวอัลคาไลน์ ซึ่งช่วยเร่งการเกิดเมทานอล ซึ่งกระตุ้นให้ไฮโดรเจน ทำปฏิกิริยากับอนุภาคโลหะคอปเปอร์

1.3 Witoon et al. (2016) ศึกษาการปรับแต่งการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์โดยการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO–ZnO–ZrO₂ (CZZ) โดยการปรับอัตราส่วนของ Zn/Cu และ ZrO₂ พบว่า ในทุก ๆ อัตราส่วนเกิดเมทานอลและคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

ตารางที่ 2-4 องค์ประกอบและคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO–ZnO–ZrO₂

Sample	Starting composition (mol%)			Zn/Cu ratio	Final composition (mol%)			Zn/Cu ratio	Cu surface area (m ² /g)	Cu dispersion (%)
	Cu	Zn	Zr		Cu	Zn	Zr			
	CZZ-1	70	-		30	0	67.06			
CZZ-2	60	10	30	0.17	59.58	9.32	31.1	0.16	33.36	10.19
CZZ-3	50	20	30	0.40	48.3	19.17	32.53	0.40	43.43	16.50
CZZ-4	40	30	30	0.75	38.15	28.61	33.24	0.75	52.87	25.16
CZZ-5	35	35	30	1.00	34.6	32.92	32.48	0.95	47.98	25.51
CZZ-6	30	40	30	1.33	27.47	40.08	32.45	1.45	46.97	31.49
CZZ-7	-	70	30	-	-	68.73	31.27	-	-	-
CZZ-8	57.14	42.86	-	0.75	56.99	43.01	-	0.75	35.08	9.64
CZZ-9	45.71	34.29	20	0.75	46.46	35.65	17.89	0.77	49.86	18.89
CZZ-10	34.28	25.72	40	0.75	32.43	22.89	44.68	0.71	32.92	19.69

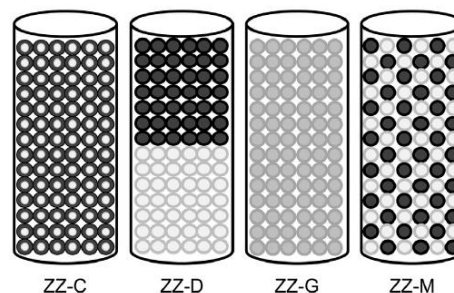


ภาพที่ 2-19 การเกิดผลได้ของเมทานอล

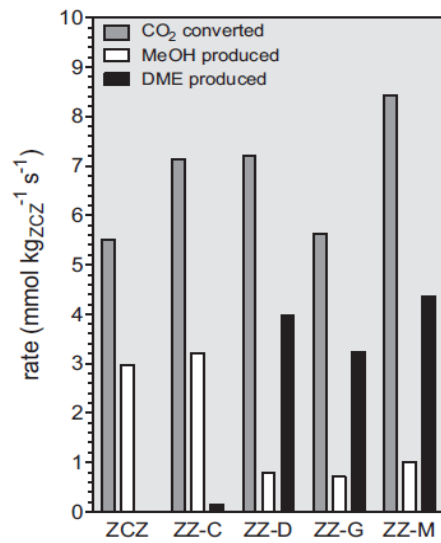
จากการทดสอบปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZrO₂ (CZZ-1 ซึ่งมีอัตราส่วนของ Cu : Zr เท่ากับ 67 : 33 และ Zn/Zr = 0) ให้ออกผลได้ของเมทานอลมากที่สุดในทุก ๆ อุณหภูมิและที่ อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เกิดผลได้ของเมทานอลมากที่สุด 144.5 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง เนื่องจาก มีความเป็นเบสเข้มข้นและมีผลึก CuO ขนาดใหญ่ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZ-4 38.2 : 28.6 : 33.2) ให้ออกผลได้ของเมทานอลมากที่สุด 220 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เนื่องจาก การเติม ZnO ใน CuO-ZrO₂ ทำให้มีการกระจายตัวของคอปเปอร์ช่วยเพิ่มตำแหน่งในการดูดซับ CO₂ และ H₂

2. การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

2.1 Bonura et al. (2014) ศึกษาพฤติกรรมของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันแบบขั้นตอนเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ Cu-ZnO-ZrO₂ (ZCZ) และตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ ซีโอไลต์ HZSM5 โดยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันที่แตกต่างกัน

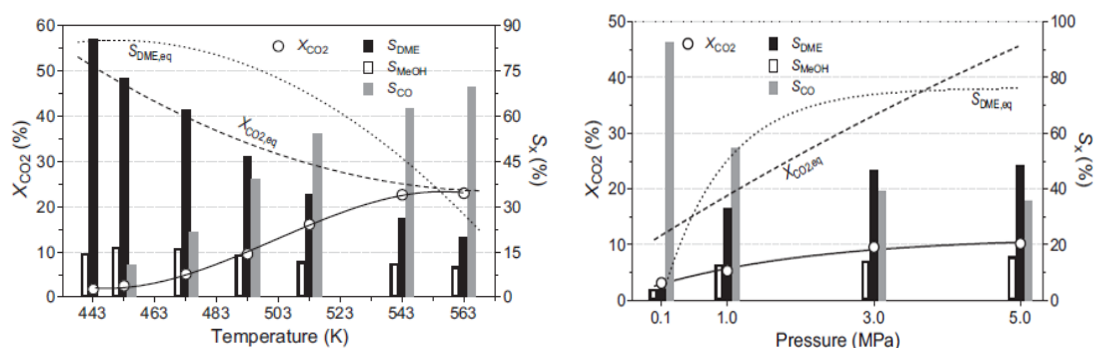


ภาพที่ 2-20 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชัน (● : ZCZ, ○ HZSM5)



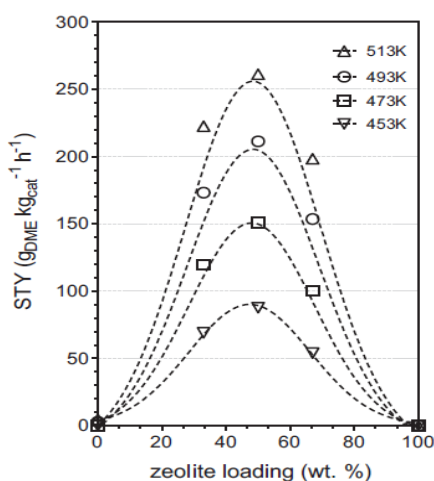
ภาพที่ 2-21 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน

จากผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการผสมทางกายภาพระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO₂ และ HZSM5 พบว่า ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิด DME มากที่สุด คือ 8.4 มิลลิโมลต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อวินาที และ 4.4 มิลลิโมลต่อกิโลกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อวินาที ตามลำดับ ดังนั้นจึงนำข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยา ZZ-M มาเปรียบเทียบกับข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ในแง่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความดัน



ภาพที่ 2-22 ผลการทดสอบอุณหภูมิและความดันของการเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลอง พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น มีการเลือกเกิด DME ลดลง การเลือกเกิดเมทานอลค่อนข้างคงที่ แต่มีการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมคือในการสังเคราะห์ DME คือ อุณหภูมิต่ำกว่า 513 เคลวินหรือ 240 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มความดัน มีการเลือกเกิด DME และเมทานอลมากขึ้นและมีการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งความดันที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ DME คือ มากกว่า 3 เมกะปาสคาล



ภาพที่ 2-23 ปริมาณการใส่ซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลกระทบในการผสมซีโอไลต์ (HZSM5) ในตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล (ZCZ) มีความเป็นกรดจำนวนมาก ไม่เหมาะสมในการสังเคราะห์ DME และการใส่ HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ DME มากที่สุดคือใส่ HZSM5 50 wt%

2.2 Qin, Zhou, Su, Jiang, & Ji. (2015) ศึกษาปฏิกิริยา

คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Fe/HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยเลนทานัมและซีเรียม โดยที่ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะปาสคาล

ผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ZrO_2 , La_2O_3 และ CeO_2 ช่วยปรับปรุง $\%CO_2$ conversion และการเลือกเกิด DME และยังช่วยลดการการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ Cu-Fe-Ce มีค่า $\%CO_2$ conversion 18% และการเลือกเกิด DME 52%
 คังตารางที่ 2-5

ตารางที่ 2-5 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีนชั้นบน
ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Fe

Catalyst	Conversion of CO ₂ (mol%)	Selectivity of products (mol%)				Yield of DME (mol%)
		DME	CH ₃ OH	CO	CH ₄	
Cu-Fe/HZSM5	12.3	18.3	0.9	30.5	50.3	2.3
Cu-Fe-Zr/HZSM5	17.3	39.9	1.9	21.3	36.9	6.9
Cu-Fe-La/HZSM5	17.2	51.3	1.5	30.3	16.9	8.8
Cu-Fe-Ce/HZSM5	18.1	52.0	2.1	25.4	20.5	9.4

หมายเหตุ: Reaction conditions : T = 260°C P = 3.0 MPa GHSV = 1500 mL.g_{cat.}.h⁻¹

(V)H₂ : (V)CO₂ = 4.

2.3 Zhou et al. (2016) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-Fe₂O₃-CeO₂/HZSM-5 ด้วยปฏิกิริยา
การเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยการใส่ปริมาณ
CeO₂ ที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 2-6 ผลกระทบของการใส่ CeO₂ ในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีนชั้น
ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-Fe₂O₃-CeO₂/HZSM5

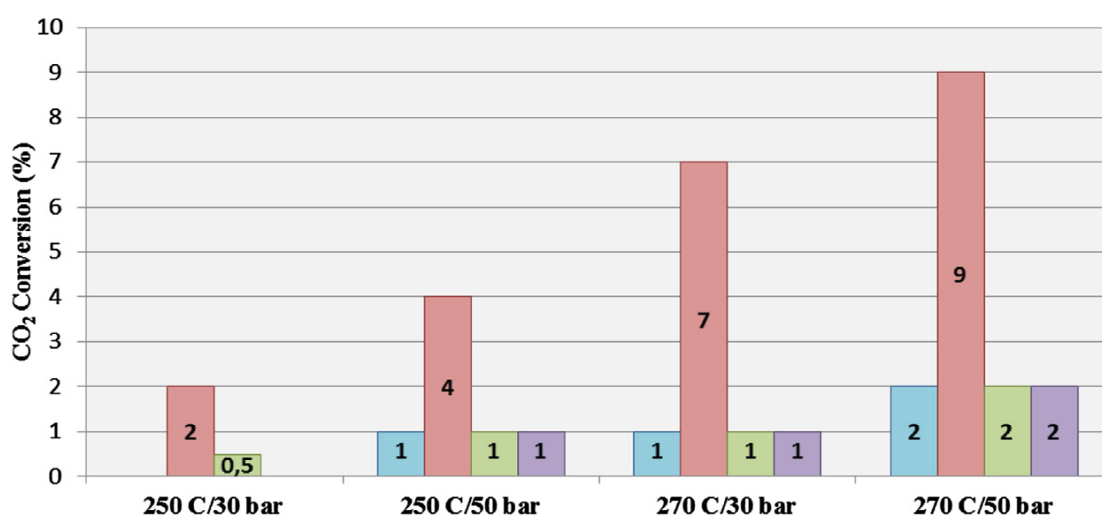
CeO ₂ content (wt%)	CO ₂ conversion (mol%)	Product selectivity (mol%)				DME yield (mol%)
		DME	CH ₃ OH	CO	CH ₄	
0	12.3	18.3	0.9	30.5	50.3	2.3
1.0	18.1	52.0	2.1	25.4	20.5	9.4
2.0	18.8	56.9	3.5	23.8	15.8	10.7
3.0	20.9	63.1	5.2	24.8	6.8	13.2
4.0	17.1	50.4	4.6	39.5	5.6	8.6

หมายเหตุ: Reaction conditions : T=260°C P=3.0 MPa GHSV=1500 mL.g_{cat.}.h⁻¹

(V)H₂ : (V)CO₂=4.

จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า CeO_2 ช่วยปรับปรุง % CO_2 conversion และการเลือกเกิด DME เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ และยังพบว่า การเติม CeO_2 ทำให้การเกิดมีเทนลดลงมาก (50% เป็น 5.6%) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ที่ใส่ CeO_2 3 wt% มีค่า % CO_2 conversion 21% และการเลือกเกิด DME 63%

2.4 Silva, Pimentel, Monteiro, & Mot. (2016) ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลและ ไดมethylอีเทอร์จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}\cdot\text{ZnO}$ บนตัวรองรับ Al_2O_3 และ Nb_2O_5 โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการตกตะกอน (p) และวิธีการ ทำให้เอิบชุ่ม (i)



ภาพที่ 2-24 % CO_2 conversion บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn บนตัวรองรับ (■) $\text{CuZnO/Al}_2\text{O}_3$ (p); (■) $\text{CuZnO/Al}_2\text{O}_3$ (i); (■) $\text{CuZnO/Nb}_2\text{O}_5$ (p); (■) $\text{CuZnO/Nb}_2\text{O}_5$

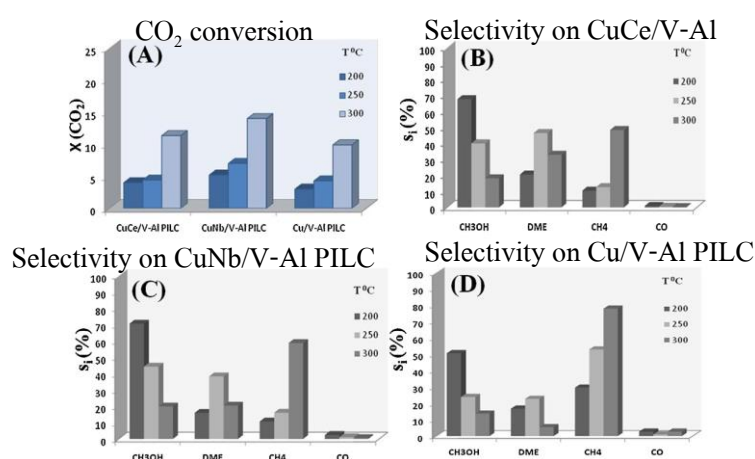
จากผลการทดสอบพบว่า % CO_2 conversion เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถทำนายได้จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามาก ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งที่สภาวะอื่นที่มี % CO_2 conversion ต่ำ เนื่องจากปฏิกิริยายังไกล จากสภาวะสมดุล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด คือ $\text{Cu}\cdot\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (i) แสดงผล 9% CO_2 conversion ที่ 270 องศาเซลเซียสและความดัน 50 บาร์

ตารางที่ 2-7 ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

Catalyst	250 °C/30 bar		250 °C/50 bar		270 °C/30 bar		270 °C/50 bar	
	MeOH	DME	MeOH	DME	MeOH	DME	MeOH	DME
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
CuZnO/Al ₂ O ₃ (p)	100	-	100	-	100	-	100	-
CuZnO/Al ₂ O ₃ (i)	65	35	76	24	65	35	69	31
CuZnO/Nb ₂ O ₅ (p)	100	-	100	-	100	-	100	-
CuZnO/Nb ₂ O ₅ (i)	100	-	100	-	100	-	100	-

จากผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา พบว่า สามารถสังเคราะห์ DME ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu·ZnO/Al₂O₃ (i) มากที่สุด 35% ทั้งนี้เนื่องจาก Al₂O₃ มีพื้นที่สูง ช่วยในการกระจายตัวของ Cu·ZnO และความแรงของกรดบนผิว Al₂O₃ มีความเหมาะสมมากกว่า Nb₂O₅ สำหรับปฏิกิริยาการเกิด DME

2.5 Marcos, Assaf, & Assaf. (2016) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-X/V-Al Pillared Clay (Al PILC) โดยที่ X คือ ซีเรียม (Ce) และไนโอเบียม (Nb) โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส

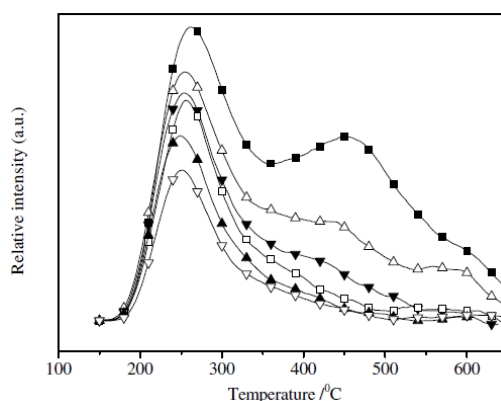


ภาพที่ 2-25 CO₂ conversion การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuCe/V-Al PILC CuNb/V-Al PILC และ Cu/V-Al PILC

จากผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuCe/V-AIPILC และ CuNb/V-AI PILC มีค่า CO₂ conversion มากกว่า Cu/V-AIPILC ในทุก ๆ อุณหภูมิ เนื่องจากมีอัตราส่วน Cu⁺/Cu²⁺ มากที่สุด (จาก XANES) และตัวเร่งปฏิกิริยา CuCe/V-AIPILC มีการเลือกเกิด DME มากที่สุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

3. การปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM5 สำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

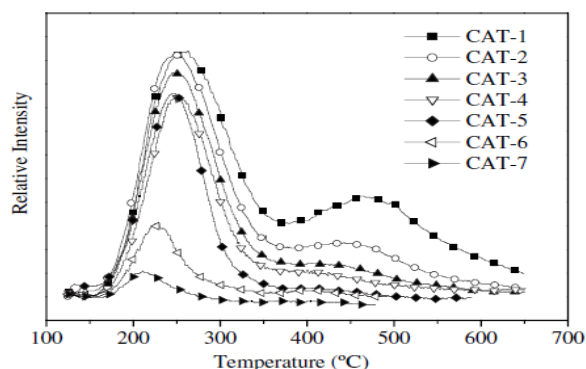
3.1 Song, Zhu, Xie, Wang, & Xu (2004) ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดของปฏิกิริยาการผลิตอะโรมาติกจากโอเลฟินบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม โดยผลกระทบของการเติมโพแทสเซียมสามารถดูได้จากจำนวนและความแข็งแรงของกรด ทดสอบจากเทคนิค NH₃-TPD



ภาพที่ 2-26 ผลการทดสอบ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา K/ZSM-5 ซึ่งมีความแตกต่างกันของปริมาณโพแทสเซียม : (■) HZSM-5; (△) 0.6 wt% K/ZSM-5; (▼) 0.8 wt% K/ZSM-5; (□) 1.2 wt% K/ZSM-5; (▲) 1.7 wt% K/ZSM-5; (▽) 1.9 wt% K/ZSM-5.

ผลการทดสอบพบว่า การเติมโพแทสเซียม 0.6 wt% ทำให้ความเป็นกรดอ่อนและกรดแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ลดลงอย่างเห็นได้ชัดและความแข็งแรงของกรดในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส จะหายไปเมื่อเติมโพแทสเซียมถึง 1.9 wt%

3.2 Long, Wang, Sun, Xiong, & Wang. (2008) ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน (n-octene) บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม โดยผลกระทบของการเติมโพแทสเซียมสามารถดูได้จากเทคนิค NH₃-TPD



ภาพที่ 2-27 ผลการทดสอบ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม

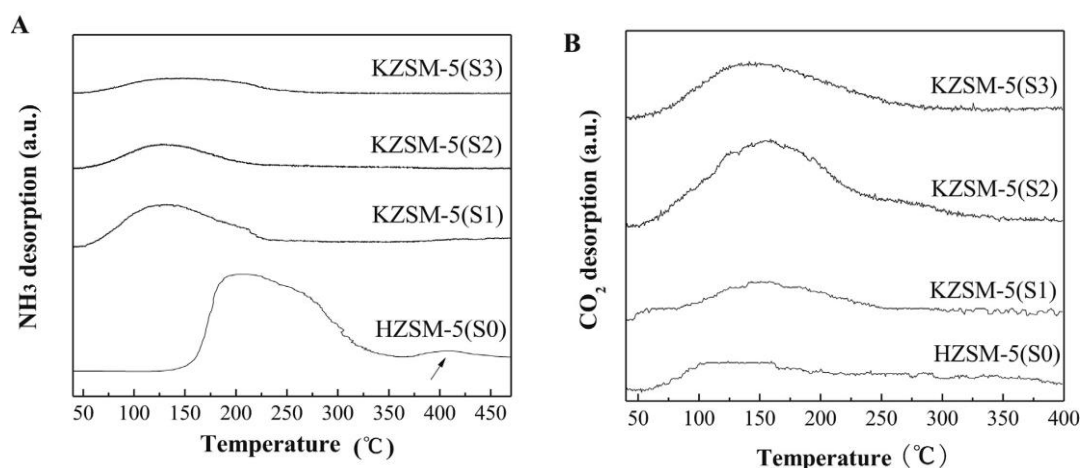
ตารางที่ 2-8 ผลการทดสอบ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม

Samples	K loading (wt.%)	Strong/weak	Decrease of strong acid sites (%)	Decrease of weak acid sites (%)
CAT-1	0	1.00	0	0
CAT-2	1.2	0.65	41.4	9.2
CAT-3	1.9	0.50	61.6	23.2
CAT-4	3.0	0.43	72.2	35.5
CAT-5	3.9	0.30	82.4	41.5
CAT-6	7.8	0	100	80.8
CAT-7	9.3	0	100	89.2

จากผลการทดสอบ พบว่า การเติมโพแทสเซียมทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในทุก ๆ ความแรงลดลง การเติมโพแทสเซียม 7.8 wt% ทำให้ความเป็นกรดแข็งแกร่งของกรดหาย

การลดลงของจำนวนกรดที่มีความแข็งแกร่งเมื่อเติมโพแทสเซียม 3% จะทำให้เกิดการแตกตัวของ n-octene เป็นเบนซีนและโทลูอินน้อยลง แต่จะเกิดวงอะโรมาติกของ C_6 และ C_8 เพิ่มขึ้น การเติม 3% ของโพแทสเซียมจึงทำให้ตำแหน่งและความแข็งแกร่งของกรดลดลงเพียงพอที่จะทำให้เกิดการแตกตัวของ n-octene หรือปฏิกิริยา Cracking ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงเลือกการเติมโพแทสเซียม 3% เพื่อนำมาใช้ในการปรับปรุง HZSM5 เพื่อผลิต ไดเมทิลอีเทอร์ของงานวิจัยนี้

3.3 Lang, Zhao, Yin, Yang, & Wu. (2015) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียมบนตัวรองรับโรเดียมในปฏิกิริยา steam reforming ของไบโอเอทานอลที่อุณหภูมิต่ำ โดยผลกระทบของการเติมโพแทสเซียมสามารถดูได้จากเทคนิค NH_3 -TPD และ CO_2 -TPD



ภาพที่ 2-28 ผลการทดสอบ NH_3 -TPD และ CO_2 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม

ตารางที่ 2-9 ผลการทดสอบ NH_3 -TPD และ CO_2 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม

Sample	NH_3 -TPD peak		CO_2 -TPD peak	
	Temperature °C	Amount of acid sites, mmol g ⁻¹	Temperature °C	Amount of alkali sites, mmol g ⁻¹
HZSM-5(S0)	193; 411	450; 4.20	135	3.93
KZSM-5(S1);(KNO ₃)	131	219	143	8.03
KZSM-5(S2);(K ₂ NO ₃)	127	93.5	159	35.7
KZSM-5(S3);(KOH)	140	46.3	141	19.8

จากผลการทดสอบ พบว่า เมื่อเติมโพแทสเซียมทำให้ความแข็งแรงของกรดซีโอไลต์ ZSM-5 ลดลง แต่เพิ่มความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

สำหรับการใช้ KNO_3 จะทำให้ปริมาณกรดลดลงเพียงครั้งหนึ่ง เหลือประมาณ 219 มิลลิโมลต่อกรัม ซึ่งลดลงน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ K_2NO_3 และ KOH งานวิจัยนี้จึงเลือก KNO_3 เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเติมโพแทสเซียมที่ใช้ปรับปรุง HZSM5

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง 4 ขั้นตอน ได้แก่

1. สารเคมี เครื่องแก้วและอุปกรณ์
2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂
ตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5
3. การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยา
4. ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

สารเคมี เครื่องแก้วและอุปกรณ์

1. สารเคมี

1.1 คอปเปอร์ (II) ไนเตรต (Copper (II) Nitrate - Cu(NO₃)₂·3H₂O) (ALPHA CHEMIKA)

1.2 ซิงค์ ไนเตรต (Zinc Nitrate - Zn(NO₃)₂·6H₂O) (DAE JUNG CHEMICAL&METALS)

1.3 เซอร์โคเนีย (ZrO₂) (TOSOH)

1.4 ซีโอไลต์ (HZSM5)

1.5 โพแทสเซียมไนเตรต (KNO₃)

2. เครื่องแก้วและอุปกรณ์

2.1 เครื่องแก้ว ได้แก่ บีกเกอร์ แท่งแก้วคนสาร ปิเปต กระจกนาฬิกา หลอดหยด
ครกบดสาร

2.2 ช้อนเหล็กตักสาร

2.3 เตาอบ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

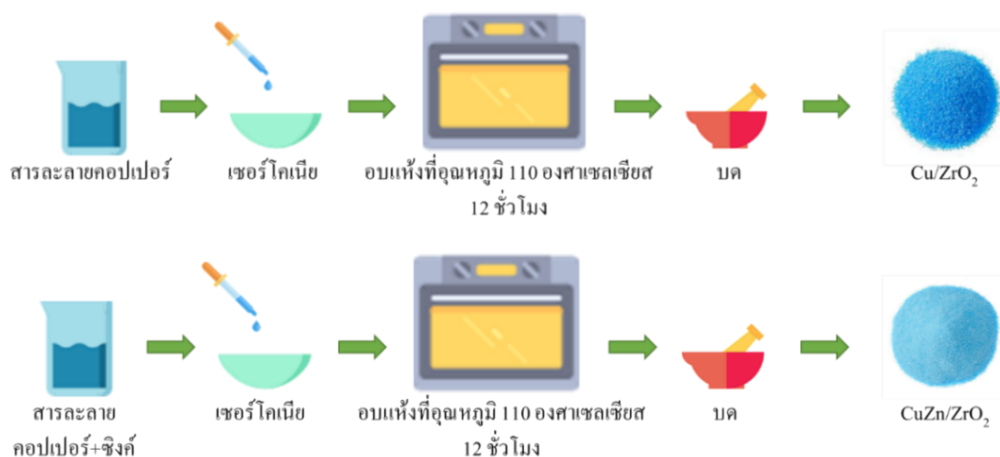
1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 (วิลาสินี วิสัยจร, 2559)

1.1 เตรียมสารละลายเกลือของโลหะ คือ สารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะคอปเปอร์ โดยใช้จำนวน 4.2 กรัม และสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต+ซิงค์ ไนเตรต ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะคอปเปอร์และซิงค์ โดยใช้จำนวน 2.8 และ 1.7 กรัม ตามลำดับ ละลายในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 10 มิลลิลิตร

1.2 เตรียมตัวรองรับ คือ เซอร์โคเนีย (ZrO_2) 10 กรัม ใส่ในกระจกนาฬิกา

1.3 หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการทำให้เปียกแบบแห้ง

1.4 อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 ภาพที่ 3-1 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการแคลซินเนชัน ดังภาพที่ 3-1



ภาพที่ 3-1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5

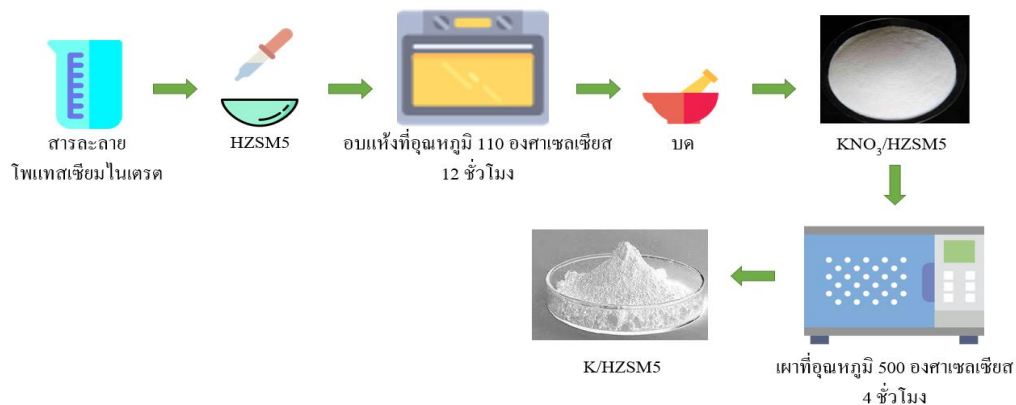
2.1 เตรียมสารละลายเกลือของโลหะ คือ โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) ใช้เป็นสารตั้งต้นของโลหะโพแทสเซียม โดยใช้จำนวน 0.835 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 10 มิลลิลิตร

2.2 เตรียมตัวรองรับ คือ ซีโอไลต์ HZSM5 10 กรัม ใส่ในกระจกนาฬิกา

2.3 หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับ

2.4 อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.5 แคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5 ดังภาพที่ 3-2

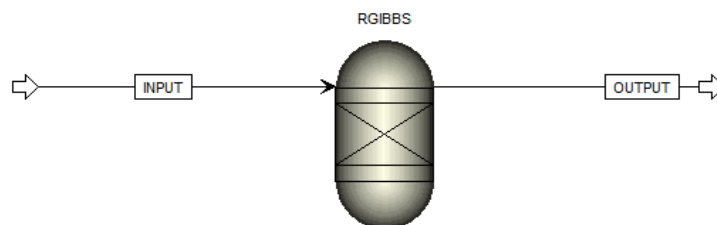


ภาพที่ 3-2 วิธีการปรับปรุงซีไลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียมไนเตรต

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การคำนวณจากค่า %CO₂ conversion จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์

ก่อนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ทางผู้วิจัยจะจำลองสภาวะเพื่อหาความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ ณ สภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ จำนวนโดยโปรแกรม Aspen Plus จำลองความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ มีเทน เมทานอล ไดมethylอีเทอร์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังตารางที่ 3-1 ด้วยระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ระบบปฏิกิริยาคู่และระบบปฏิกิริยาสาม อาศัยหลักการลดพลังงานเสรีกิบส์ต่ำที่สุด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs ในการจำลอง ดังภาพที่ 3-3 ซึ่งจะจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ จะคำนวณ ณ สภาวะสมดุล



ภาพที่ 3-3 การจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs

ตารางที่ 3-1 ปฏิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ มีเทน เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และ คาร์บอนมอนอกไซด์

ปฏิริยาการเติมไฮโดรเจนของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	ΔH_R^0 (kJ / mol)	ΔG_R^0 (kJ / mol)
$CO_2(g) + 4H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O(g)$	-164.98	-113.63
$CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$	-49.40	3.5
$2CO_2(g) + 6H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + 3H_2O(g)$	-61.3	-4.92
$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$	41.15	28.52

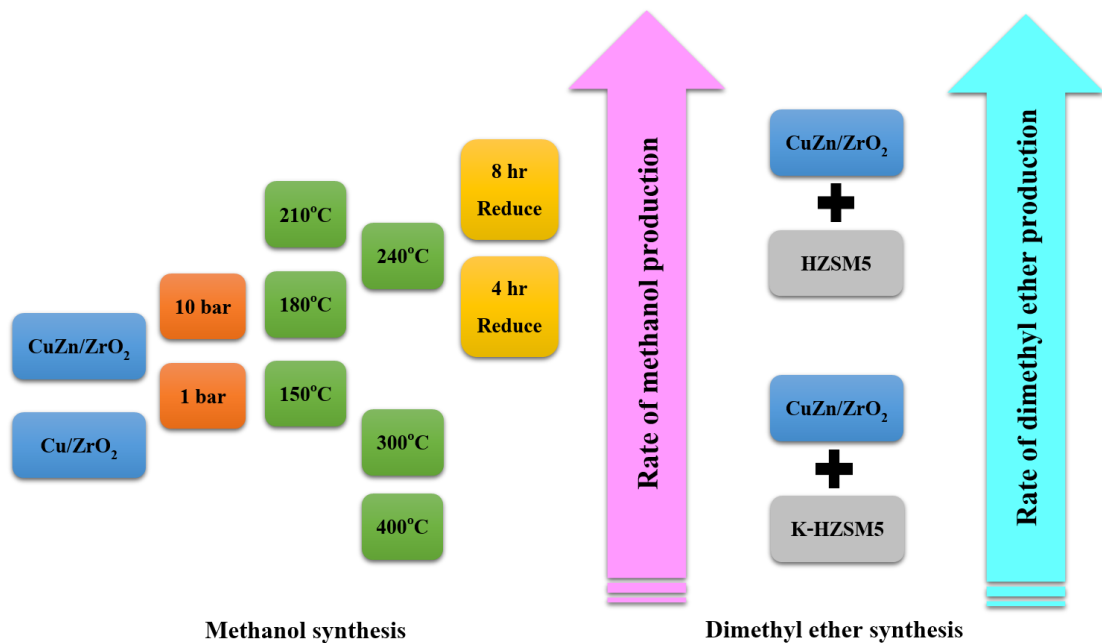
ในการจำลองจะใส่องค์ประกอบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น อุณหภูมิ 90-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 5 และ 10 บาร์และอัตราการผลิตรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที รายละเอียดของสภาวะการทดสอบ ดังตารางที่ 3-2

ตารางที่ 3-2 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen Plus

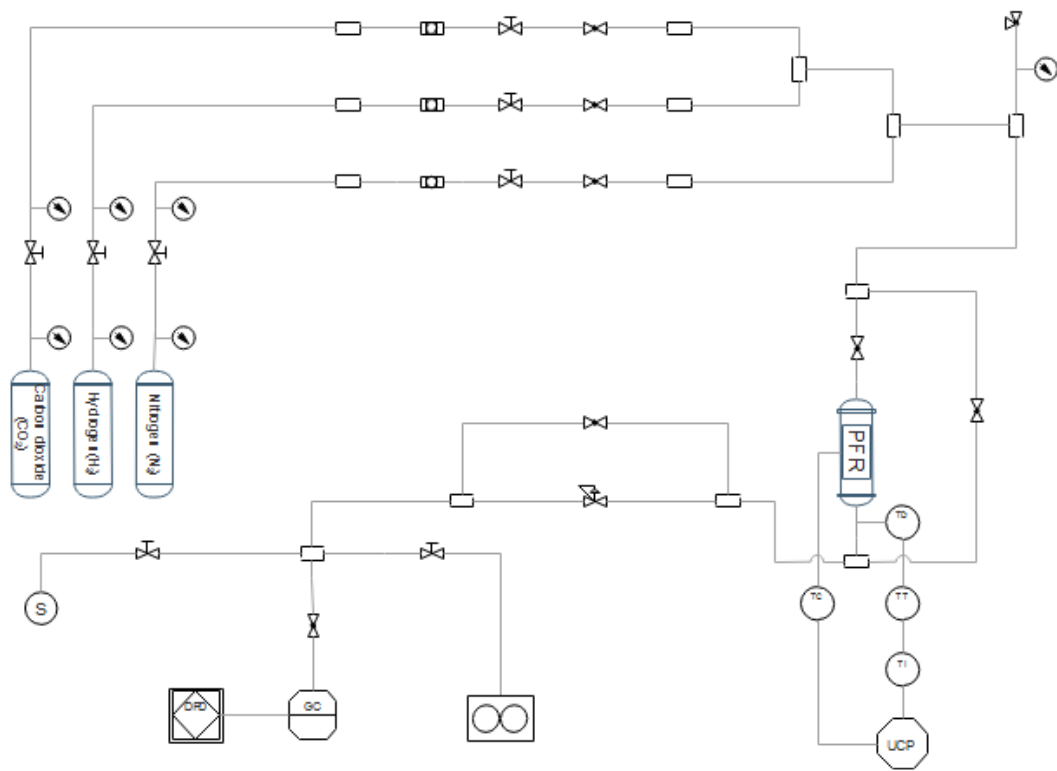
ระบบ	ผลิตภัณฑ์	อัตราส่วน $CO_2 : H_2$		
		1 : 2	1 : 3	1 : 4
ปฏิริยาเดี่ยว (Single reaction)	เมทานอล	✓	✓	✓
	ไดเมทิลอีเทอร์	✓	✓	✓
	มีเทน	✓	✓	✓
	คาร์บอนมอนอกไซด์	✓	✓	✓
สองปฏิริยา (Binary reactions)	เมทานอล+มีเทน	✓	✓	✓
	ไดเมทิลอีเทอร์+มีเทน	✓	✓	✓
	เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์	✓	✓	✓
สามปฏิริยา (Tertiary reactions)	เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์+มีเทน	✓	✓	✓

2. แผนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

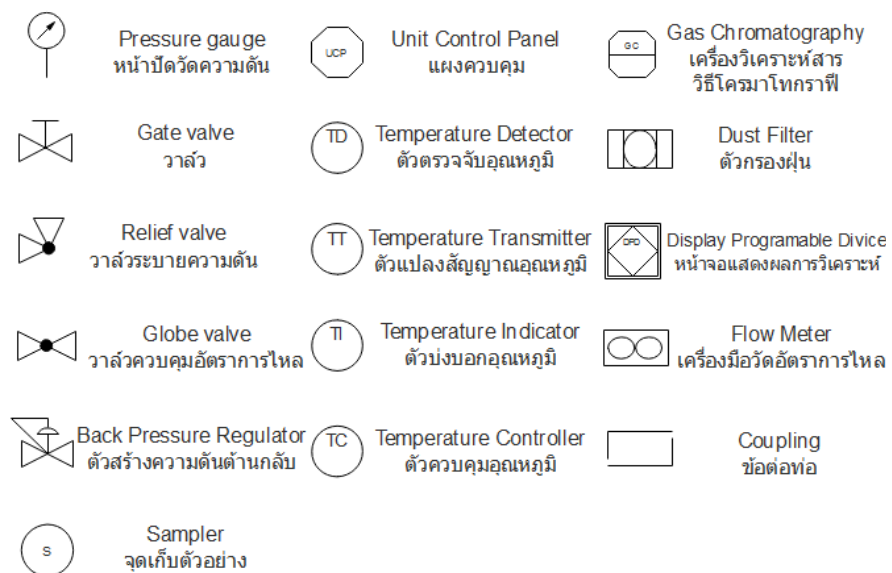
ในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันจะแบ่งการทดสอบเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลและส่วนของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลจะทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 ทำการทดสอบที่ความดัน 1 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 150 180 210 240 300 และ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 4 และ 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์เมทานอลได้มากที่สุดมาผสมกับซีโอไลต์ HZSM5 และซีโอไลต์ HZSM5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม (K-HZSM5) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่สองสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์และทำการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ดังภาพที่ 3-4



ภาพที่ 3-4 แผนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน



ภาพที่ 3-5 Process Flow Diagram ของการทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



ภาพที่ 3-6 สัญลักษณ์หมายถึงใน Process Flow Diagram ของกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

การทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังภาพที่ 3-5 และ 3-6 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 ผสมแก๊ส : ผสมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สไนโตรเจน (N_2) อัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1 : 4 อัตราการไหลโดยปริมาตรของ CO_2 : H_2 : N_2 เท่ากับ 14 : 54 : 48 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ โดยที่อัตราการไหลรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที

2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา : ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ผสมกับเม็ดซิลิกา 4 กรัม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ ก่อนใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องใส่ซิลิกาฟูด (Silica wool) บริเวณกลางเครื่องปฏิกรณ์ก่อน เพื่อป้องกันการรั่วออกของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปิดด้วยซิลิกาฟูดอีกครั้ง ก่อนการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สไนโตรเจน (N_2) อัตราส่วน 1 : 1 ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 หรือ 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมา ณ สภาวะที่ต้องการทดสอบ หากต้องการทดสอบที่ความดันสูง ต้องปรับ Black pressure valve ให้ระบบมีความดันตามต้องการ

2.3 การตรวจสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี : ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบอัตโนมัติ โมเดล Varian chrompack CP-3800 gas chromatograph ภายในบรรจุด้วยคอลัมน์ Molecular sieve 5A สำหรับใช้แยกโมเลกุลขนาดเล็ก ได้แก่ N_2 O_2 CO CH_4 และคอลัมน์สำหรับแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน อุณหภูมิในการทำงานของคอลัมน์ตั้งไว้ที่ 110 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมตัวพา 80 มิลลิลิตรต่อนาที ตรวจวัดด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และ FID เพื่อวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้าและขาออกและตรวจวัดผลิตภัณฑ์ เช่น มีเทนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบฉีดด้วยมือ โมเดล Varian chrompack CP-3800 gas chromatograph ติดตั้งคอลัมน์ PoraPLOT Q-HT เพื่อตรวจวัดเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยดีเทคเตอร์ FID อุณหภูมิในการทำงานของคอลัมน์ตั้งไว้ที่ 40-80 องศาเซลเซียสและอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมตัวพา 80 มิลลิลิตรต่อนาที

2.4 วิเคราะห์ผล : นำผลการทดลองจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) มาวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยคำนวณหา เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) รายละเอียดการคำนวณ ดังภาคผนวก ค

ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ

(Brunauer-emmett-teller method; BET)

การหาค่าพื้นที่ผิวของตัวอย่างนั้น สามารถคำนวณจากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว 77 เคลวิน โดยวัสดุที่นำมาทดสอบจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดแก๊สจากพื้นที่ผิวของวัสดุ (Outgassing) การวิเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่

1.1 การวิเคราะห์แบบ Multiple point method การวิเคราะห์ห้อยู่ในช่วง P/P_0 (ความดันของแก๊สไนโตรเจนต่อความดันไอของแก๊สไนโตรเจน ณ 77 เคลวิน) 0.05-0.3

1.2 การวิเคราะห์หาไอโซเทอมของสารตัวอย่างโดยใช้ค่า P/P_0 อยู่ในช่วง 0.05-0.99



ภาพที่ 3-7 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (Chulalongkorn University, 2017)

2. ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

การวิเคราะห์เฟสของสารประกอบออกไซด์โดยเครื่อง X-Ray diffraction รุ่น SIEMEN D5000 โดยใช้แหล่งกำเนิด X-ray คือ $\text{CuK}\alpha$ โดยผ่านตัวกรอง Ni โดยที่ $\lambda=1.54$ นาโนเมตร โดยเริ่มสแกนตั้งมุม 20° - 80° ผลการทดสอบ X-Ray diffraction สามารถนำไประบุโครงสร้างผลึกที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 3-8 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (Ammrf.org, 2014)

3. ศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction; TPR)



ภาพที่ 3-9 เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน

การทดสอบจะใช้เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน สำหรับวัดค่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนผสมก๊าซไนโตรเจน เปรียบเทียบกับการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน การทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 10 มิลลิกรัม เปรียบเทียบภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที จากอุณหภูมิ 30 ถึง 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นทำการทดลองซ้ำแต่เปลี่ยนเป็นบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที นำผลการทดลอง มาเปรียบเทียบกับเพื่อหาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

4. เทคนิคการคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Program Desorption; TPD)

การศึกษาปริมาณกรดและความแข็งแรงของกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (NH_3 -temperature programmed desorption NH_3 -TPD) และการศึกษาปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO_2 -temperature programmed desorption CO_2 -TPD)



ภาพที่ 3-10 เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Chulalongkorn University, 2017)

ขั้นตอนการทดลองของเทคนิคการคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรม มีดังนี้

4.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ในการทดสอบ โดยเริ่มจากทำความสะอาดผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีการไหลของแก๊สฮีเลียม เพื่อกำจัดสารที่จับอยู่กับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน เช่น น้ำหรือ โมเลกุลที่ดูดซับอ่อน ๆ บนผิวหน้า เพื่อให้ตำแหน่งกัมมันต์ว่าง

4.2 ทำให้เย็นลงในบรรยากาศของแก๊สฮีเลียม จนได้อุณหภูมิที่ต้องการ

4.3 ค่อย ๆ ปล่อยให้แก๊สที่ต้องการศึกษาการดูดซับและการคายซับเข้าสู่ระบบ (แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สแอมโมเนีย) แล้วทิ้งไว้ให้การดูดซับเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ กล่าวคือผิวหน้าอิมตัวด้วยตัวถูกดูดซับ สำหรับแก๊สแอมโมเนีย การดูดซับเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การดูดซับเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

4.4 กำจัดโมเลกุลของแก๊สที่ไม่ได้ดูดซับและแก๊สที่ดูดซับแบบอ่อน ๆ โดยการไล่ด้วยแก๊สฮีเลียม โดยการเพิ่มอุณหภูมิ

4.5 เริ่มเพิ่มอุณหภูมิจาก 30-450 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อ นาทีบันทึกปริมาณสารที่ถูกคายออกมาเทียบกับเวลาและอุณหภูมิและคำนวณหาจำนวน โมลของ แก๊ส โดยใช้พื้นที่ใต้กราฟจริงคำนวณเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สแอม โมเนียหรือ แก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ที่ทราบปริมาณแน่นอน

บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้รวบรวมผลการทดลองทั้งหมด โดยมีหัวข้อหลัก ๆ 3 หัวข้อ คือ

1. ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์
2. ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ณ สภาวะต่าง ๆ และผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน
3. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ในการจำลองความเป็นไปได้ในการเกิดผลิตภัณฑ์ ณ สภาวะสมดุล สามารถคำนวณได้ด้วยโปรแกรม Aspen plus โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกิบบส์ วิธีการคำนวณแบบการลดลงของพลังงานเสรีกิบบส์ต่ำที่สุด โดยทำการจำลองโปรแกรมในช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1, 5 และ 10 บาร์ ที่อัตราส่วนของ CO₂: H₂ 1 : 2, 1 : 3 และ 1 : 4 ซึ่งจะทำให้การจำลองในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว (มีเทน เมทานอล ไคเมทิลอีเทอร์และคาร์บอนมอนอกไซด์) ระบบสองปฏิกิริยา (มีเทน+เมทานอล มีเทน+ไคเมทิลอีเทอร์และเมทานอล+ไคเมทิลอีเทอร์) และระบบสามปฏิกิริยา (มีเทน+เมทานอล+ไคเมทิลอีเทอร์) ดังตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 รายละเอียดของการจำลองโปรแกรม Aspen plus

System	Product	Reaction	ΔH_R^0 (kJ / mol)
Single reaction	CH ₄	CO ₂ (g) + 4H ₂ (g) → CH ₄ (g) + H ₂ O(g) (1)	-165
	CH ₃ OH	CO ₂ (g) + 3H ₂ (g) → CH ₃ OH(g) + H ₂ O(g) (2)	-49.5
	CH ₃ OCH ₃	2CO ₂ (g) + 6H ₂ (g) → CH ₃ OCH ₃ (g) + 3H ₂ O(g) (3)	-61.3

ตารางที่ 4-1 (ต่อ)

System	Product	Reaction	ΔH_R^0 (kJ / mol)
Single reaction	CO	$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$ (4)	41
Binary reaction	$CH_4 + CH_3OH$	(1)+(2)	-
	$CH_4 +$ CH_3OCH_3	(1)+(3)	-
	$CH_3OH +$ CH_3OCH_3	(2)+(3)	-
	$CH_4 + CH_3OH +$ CH_3OCH_3	(1)+(2)+(3)	-

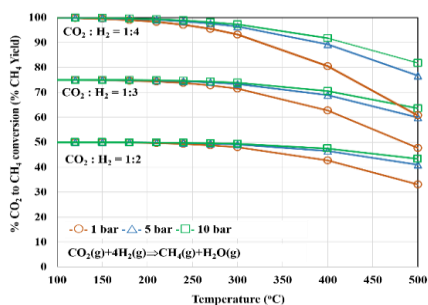
1.1 ผลการจำลองโปรแกรมในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

ผลการคำนวณจากโปรแกรมเป็นไปได้ตามหลักการของสมดุลเคมี เพื่อให้พลังงานรวมของกิบส์มีค่าต่ำที่สุด ปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดได้ดี ณ ช่วงอุณหภูมิค่า 100-300 องศาเซลเซียส ในขณะที่ปฏิกิริยาคูดความร้อน ได้แก่ ปฏิกิริยา Revers water gas shift เกิดได้ดีเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ พบว่า %CO₂ conversion มีค่าเพิ่มมากขึ้นสูงถึง 50% ณ สภาวะที่จำลอง สำหรับปฏิกิริยา Revers water gas shift ผลของ %CO₂ conversion ของปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4-1 สำหรับปฏิกิริยาคายความร้อน ได้แก่ ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนเกิดได้ง่ายที่สุด มีค่า %CO₂ conversion สูงเกือบ 100% ในขณะที่การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ มี %CO₂ conversion สูงสุด 35 และ 65% ตามลำดับ

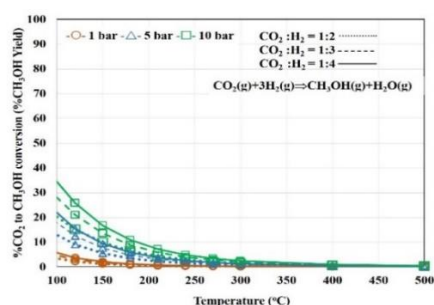
นอกจากนี้พบว่า ความดันมีผลต่อปฏิกิริยาการเกิดมีเทน เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อความดันสูงขึ้น ปริมาณสารตั้งต้นมากขึ้น สามารถเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีขึ้น %CO₂ conversion มีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจนสำหรับการเกิดเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ แต่สำหรับมีเทน ที่อุณหภูมิค่า ความดันมีผลไม่ชัดเจน แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ให้ผล

%CO₂ conversion เช่นเดียวกับเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ และพบว่าความดัน ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา Revers water gas shift

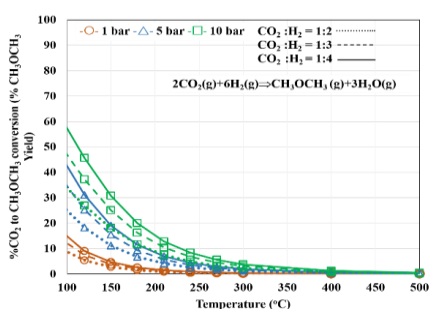
เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจน จะมีผล %CO₂ conversion ของทุกปฏิกิริยาชัดเจนที่สุดสำหรับการผลิตมีเทน ทั้งนี้เพราะความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจน ณ อัตราส่วนของ CO₂ : H₂ = 1 : 4 ซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ พบว่า ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนสามารถให้ %CO₂ conversion สูงสุด 100% ในขณะที่อัตราส่วน CO₂ : H₂ = 1 : 3 ซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ %CO₂ conversion มีค่าสูงสุดเพียง 35% และ 60% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบบส์มีค่าต่ำที่สุด ณ ตำแหน่งดังกล่าว



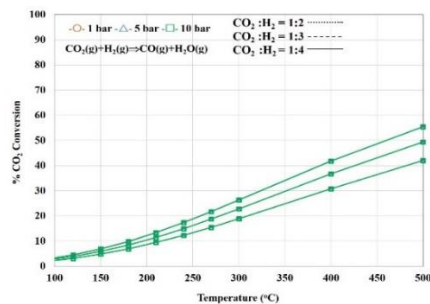
(ก) มีเทน



(ข) เมทานอล



(ค) ไดเมทิลอีเทอร์

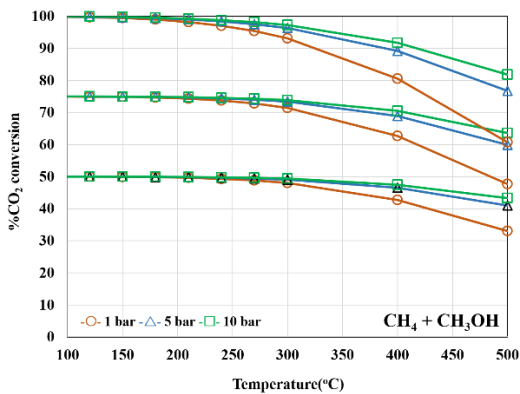


(ง) คาร์บอนมอนอกไซด์

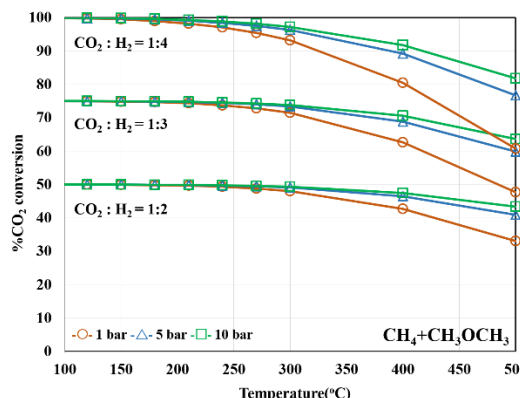
ภาพที่ 4-1 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) และผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) ของระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

1.2 ผลการจำลองโปรแกรมในระบบสองและสามปฏิกิริยา

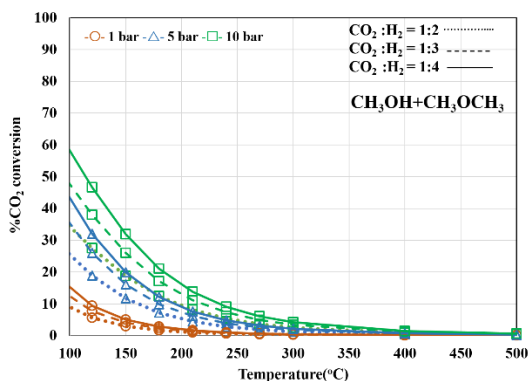
ผลการจำลองโปรแกรมในระบบสองและสามปฏิกิริยา พบว่า ปฏิกิริยาที่เกิดมีเทน จะ ได้ %CO₂ conversion ลักษณะเหมือนปฏิกิริยาเดี่ยวของมีเทน ดังภาพที่ 4-2 (ก) (ข) และ (ง) การทำนายทางเทอร์โม ไดนามิกส์ พบว่า การเกิดมีเทนให้ค่าพลังงานกิบบส์รวมหลังจาก เกิดปฏิกิริยาค่ำที่สุด ปฏิกิริยาจึงเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มีเทนเป็นส่วนมาก มากกว่าการเลือกเกิด เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ทั้งนี้เพราะการเลือกเกิดมีเทนจะทำให้พลังงานกิบบส์ต่ำที่สุด ส่วนใน ระบบสองปฏิกิริยาของเมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์พบว่า %CO₂ conversion จะมีลักษณะเหมือน ปฏิกิริยาเดี่ยวของไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์สามารถเกิดได้ง่ายกว่า เมทานอล ดังภาพ ที่ 4-2 (ค)



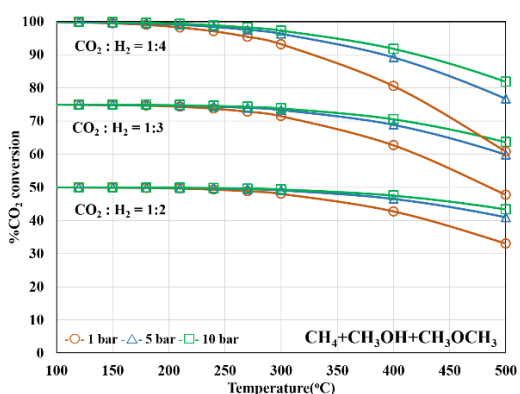
(ก) มีเทน+เมทานอล



(ข) มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์



(ค) เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

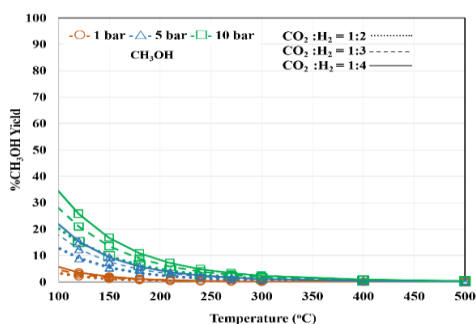


(ง) มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

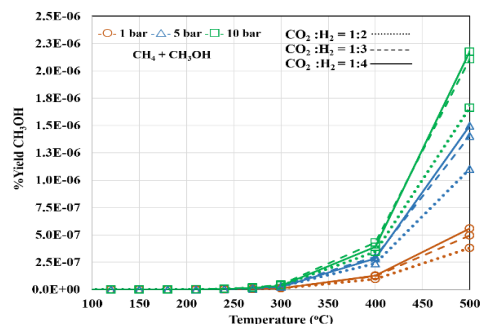
ภาพที่ 4-2 การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) ของระบบ สองและสามปฏิกิริยา

1.3 ผลการจำลองโปรแกรมในส่วนของผลได้เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

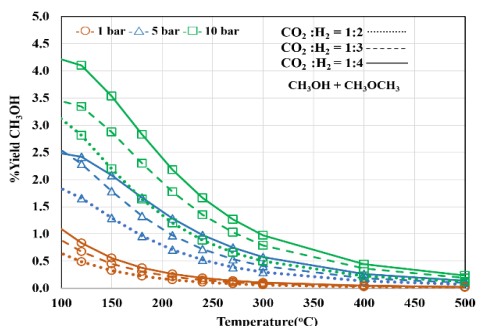
ผลการจำลอง โปรแกรมในส่วนของผลได้เมทานอล พบว่า ในระบบเดี่ยว เกิดผลได้ของเมทานอลมากที่สุด 35% อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$ ดังภาพที่ 4-3 (ก) ระบบสองปฏิกิริยาที่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของ เมทานอลมากที่สุด 4.2% ที่สภาวะเดียวกันกับระบบเดี่ยว แต่ค่าผลได้น้อยกว่าระบบเดี่ยว ทั้งนี้เนื่องจากผลรวมของพลังงานกิบบส์ในระบบสองปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ให้ค่าต่ำที่สุด เมื่อเกิดไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าเมทานอลหรืออีกนัยหนึ่งการเกิดไดเมทิลอีเทอร์เกิดได้ง่ายกว่าเมทานอล สามารถสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบบส์ของการเกิดปฏิกิริยา ณ สภาวะมาตรฐาน มีค่าเท่ากับ -4.92 และ 3.5 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับดังภาพที่ 4-3 (ค) ส่วนระบบที่เกิดมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมกับเมทานอลและ/ หรือ ไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าต่ำมากประมาณ $2 \times 10^{-6} \%$ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าผลได้ของเมทานอลจากระบบที่ผลิตเมทานอลควบคู่กับ ไดเมทิลอีเทอร์หรือระบบที่ผลิตเมทานอลอย่างเดียว ดังภาพที่ 4-3 (ข) และ (ง)



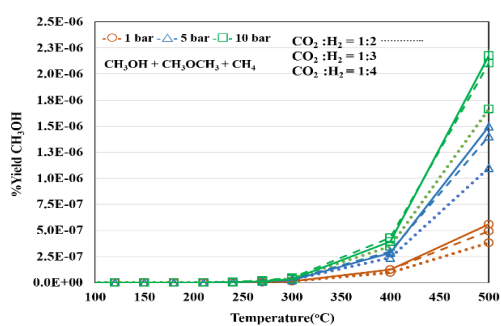
(ก) เมทานอล



(ข) มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์



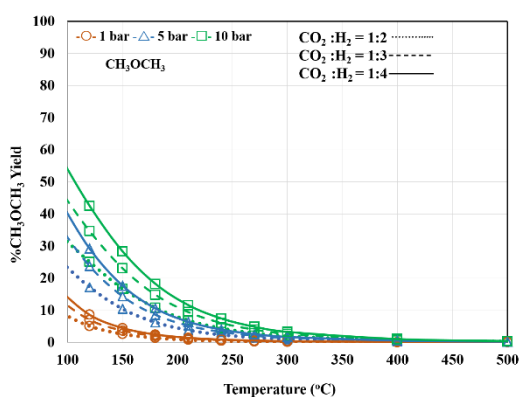
(ค) เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์



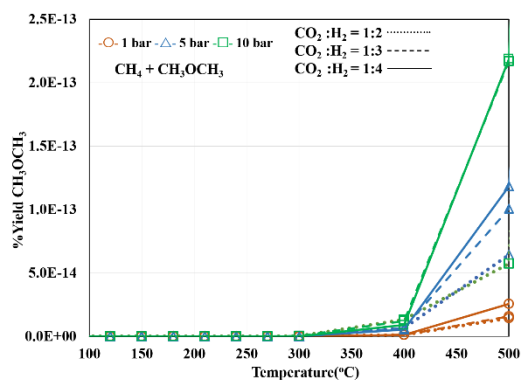
(ง) มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

ภาพที่ 4-3 ผลได้ของเมทานอลในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา

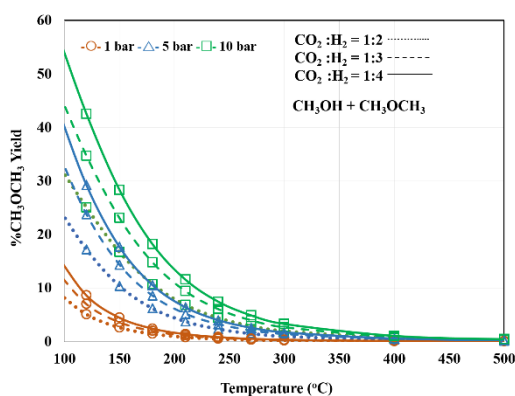
ผลการจำลองโปรแกรมในส่วนของผลได้ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ในระบบเดี่ยวและระบบสองปฏิกิริยาที่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด 55% ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$ ดังภาพที่ 4-4 (ก) และ (ค) ส่วนระบบที่เกิดมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมกับเมทานอลและ/หรือไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าต่ำมากประมาณ $2 \times 10^{-13} \%$ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าผลได้ของเมทานอลจากระบบที่ผลิตเมทานอลควบคู่กับไดเมทิลอีเทอร์หรือระบบที่ผลิตเมทานอลอย่างเดียว ดังภาพที่ 4-4 (ข) และ (ง) ซึ่งอาจจะสรุปได้ว่าหากเกิดมีเทนร่วมกับเมทานอลหรือไดเมทิลอีเทอร์ ปฏิกิริยาจะเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ส่วนมากเป็นมีเทน



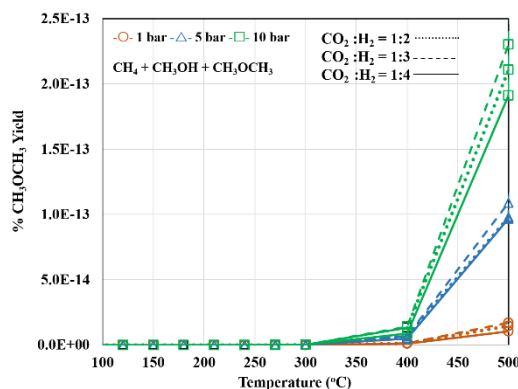
(ก) ไดเมทิลอีเทอร์



(ข) มีเทน+ไดเมทิลอีเทอร์



(ค) เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์



(ง) มีเทน+เมทานอล+ไดเมทิลอีเทอร์

ภาพที่ 4-4 ผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ในระบบเดี่ยว ระบบสองปฏิกิริยาและระบบสามปฏิกิริยา

จากผลการจำลองโปรแกรมทั้งหมดที่คำนวณโดยใช้หลักการของพลังงานกิบบส์ที่ต่ำที่สุด พบว่า ช่วงอุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$ เกิดผลิตภัณฑ์ คือ เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด

ดังนั้นในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 จึงใช้ช่วงอุณหภูมิ 150-210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (% CO_2 conversion) การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) ดังตารางที่ 4-2 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า % CO_2 conversion การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้น

การทดสอบที่ความดัน 1 บาร์ ใช้เวลาในการรีดิวซ์ 4 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัว มีประสิทธิภาพไม่ต่างกัน โดยที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีอัตราการผลิตเมทานอลมากที่สุด ดังภาพที่ 4-5 (ก) และ (ข)

การทดสอบความดัน 10 บาร์ ใช้เวลาในการรีดิวซ์ 4 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีอัตราการเกิดผลิตเมทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 เลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 80% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 เลือกเกิดเป็นเมทานอล 50% ดังตารางที่ 4-2

จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัวที่ความดัน 1 และ 10 บาร์ อุณหภูมิ 150-210 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการรีดิวซ์ 4 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 ที่ความดัน 10 บาร์ และอุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีอัตราการผลิตเมทานอลมากที่สุด ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเติมซิงค์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการกระจายตัวของ CuO และโลหะคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่งว่างในการทำปฏิกิริยา (Active site) สำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน (Witoon et al., 2016) และเมื่อพิจารณาสมการเคมีของการเกิดเมทานอล พบว่า การเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลรวมของสารตั้งต้นจาก 4 โมล เป็นจำนวนโมลรวม ของผลิตภัณฑ์ 2 โมล ซึ่งมีจำนวน โมลรวมลดลง ดังนั้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจะ

เกิดการเปลี่ยนแปลง ไปข้างหน้าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดันจึงเกิดเมทานอลเพิ่มขึ้น (Bonura et al., 2014)

ตารางที่ 4-2 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอน ไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (bar)	อุณหภูมิ (°C)	Reduction time (ชั่วโมง)	%CO ₂ conversion	%Selectivity			อัตราการเกิดเมทานอลและไฮโดรคาร์บอน (g/kg _{cat} ·hr)
					CH ₃ OH	C ₁ หรือ C ₂ /C ₃	CO	
Cu/ZrO ₂	1	150	4	0.006	99.2	0.8	0	0.07/0.0004
		180		0.02	93.5	6.5	0	0.18/0.01
		210		0.24	25.9	2.4	71.7	0.68/0.03
	10	150	4	0.03	95.7	4.3	0	0.32/0.003
		180		0.10	26.7	5.0	68.3	0.30/0.03
		210		0.55	15.7	4.0	80.3	0.96/0.12
CuZn/ ZrO ₂	1	150	4	0.01	98.1	1.9	0	0.11/0.001
		180		0.03	96.3	3.7	0	0.36/0.01
		210		0.27	23.3	2.1	74.6	0.68/0.03
	10	150	4	0.09	99.8	0.2	0	1.0/0.001
		180		0.15	86.8	0.5	12.7	1.5/0.004
		210		0.39	50.4	0.8	48.8	2.3/0.017

หมายเหตุ: *คิดค่าเฉลี่ยภายในเวลา 120 นาที

แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นไม่ได้เคลือบชั้น จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มาทำการทดสอบอีกครั้ง โดยเพิ่มระยะเวลาการรีดิวซ์เป็น 8 ชั่วโมง เพื่อที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เปลี่ยนเป็น CuO และโลหะคอปเปอร์มากขึ้นและการทดสอบจะดำเนินการในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น จากเดิมเป็น 240 300 และ 400 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4-3

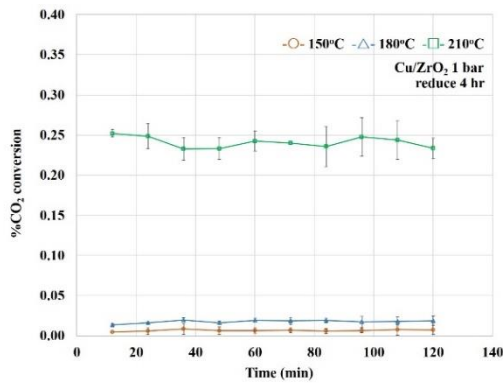
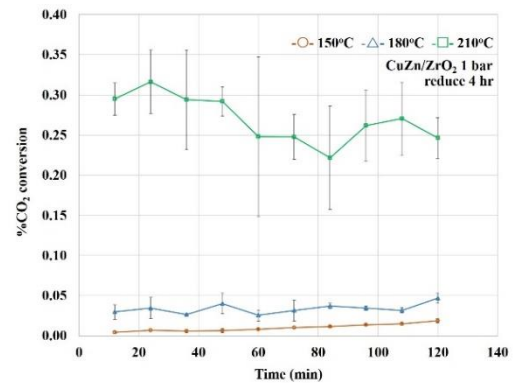
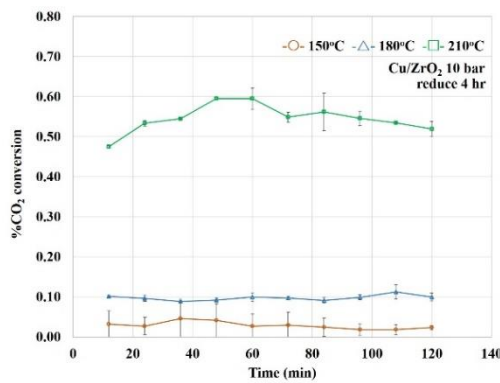
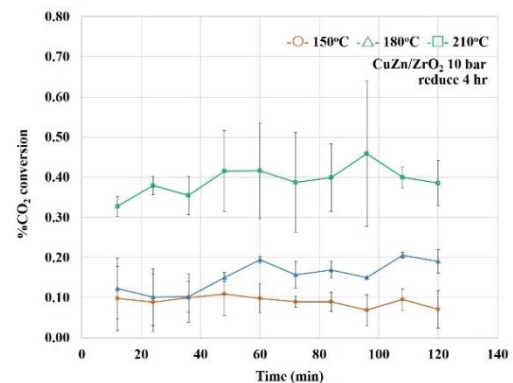
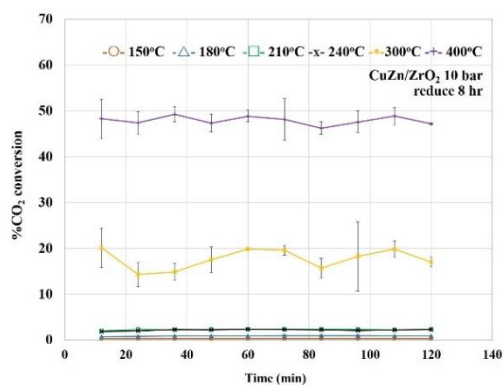
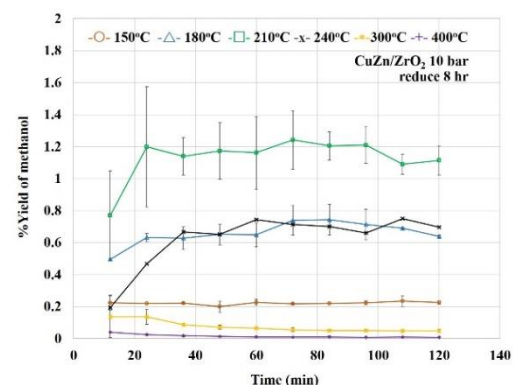
ตารางที่ 4-3 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอน ไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์ ใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 150-400 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (bar)	อุณหภูมิ (°C)	Reduction time (ชั่วโมง)	%CO ₂ conversion	%Selectivity			อัตราการผลิตเมทานอลและไฮโดรคาร์บอน (g/kg _{cat} .hr)
					CH ₃ OH	C ₁ หรือ C ₂ /C ₃	CO	
CuZn/ ZrO ₂	10	150	8	0.22	99.9	0.1	0	2.5/0.001
		180		0.82	80.3	0.2	19.5	7.3/0.01
		210		2.21	51.1	0.4	48.5	12.6/0.04
		240		2.15	28.8	2.2	69.0	7.9/0.27
		300		17.66	0.43	0.5/0.3/0.04	98.8	0.8/1.16
		400		47.88	0.03	1.3/1.0/0.1	97.6	0.2/9.06

หมายเหตุ: *คิดค่าเฉลี่ยภายในเวลา 120 นาที

ผลการทดสอบ พบว่า ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีผลได้ของเมทานอลมากที่สุด ดังภาพที่ 4-5 (จ) สำหรับที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส มีค่า %CO₂ conversion เพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังภาพที่ 4-5 (จ) ณ ที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส พบว่า มีการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 97.6% ทั้งนี้เนื่องจาก คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จึงเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงหรือตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยา Revers water gas shift ได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

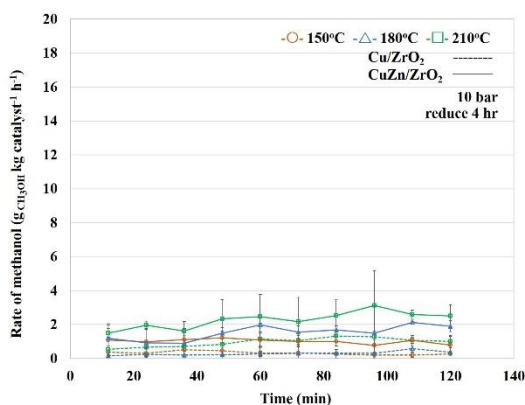
ในส่วนของอัตราการเกิดเมทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ผ่านกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง มีอัตราการเกิดเมทานอลมากที่สุด ดังภาพที่ 4-6 (ข) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ที่ผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4-6 (ก)

(ก) Cu/ZrO₂ 1 บาร์ รีดิคซ์ 4 ชั่วโมง(ข) CuZn/ZrO₂ 1 บาร์ รีดิคซ์ 4 ชั่วโมง(ค) Cu/ZrO₂ 10 บาร์ รีดิคซ์ 4 ชั่วโมง(ง) CuZn/ZrO₂ 10 บาร์ รีดิคซ์ 4 ชั่วโมง(จ) Cu/ZrO₂ 10 บาร์ รีดิคซ์ 8 ชั่วโมง

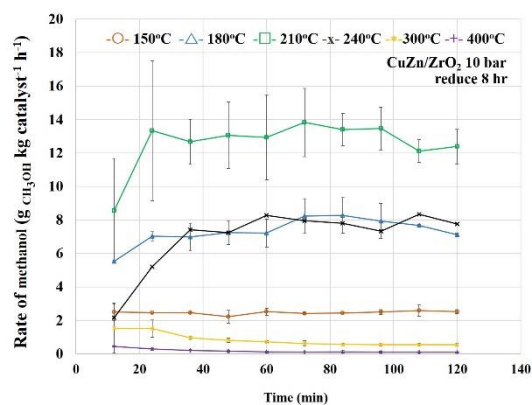
(ฉ) ผลได้เมทานอล 10 บาร์ รีดิคซ์ 8 ชั่วโมง

ภาพที่ 4-5 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion)

ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂ ความดัน 1 บาร์ และ 10 บาร์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการรีดิคซ์ 4 ชั่วโมงและ 8 ชั่วโมงและผลได้เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ความดัน 10 บาร์ รีดิคซ์ 8 ชั่วโมง



(ก) ความดัน 10 บาร์ รีดิวซ์ 4 ชั่วโมง

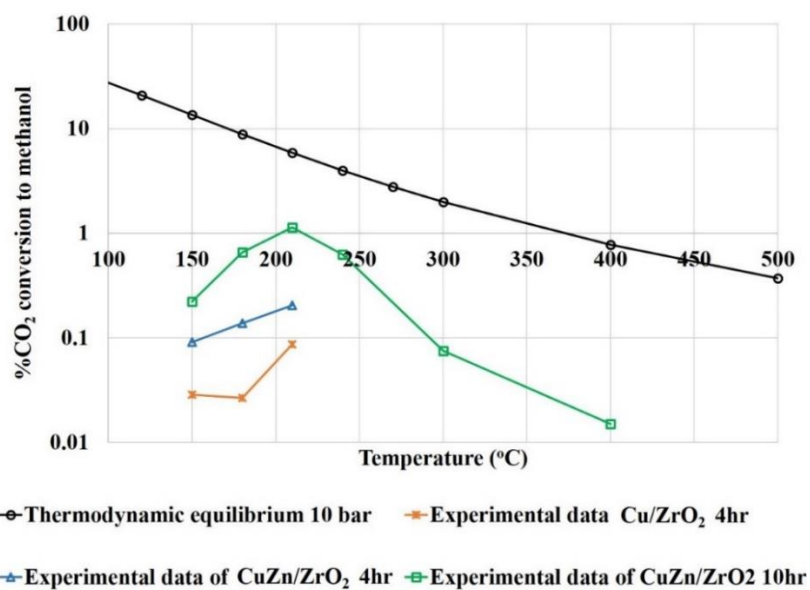


(ข) ความดัน 10 บาร์ รีดิวซ์ 8 ชั่วโมง

ภาพที่ 4-6 อัตราการเกิดเมทานอลในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

ความดัน 1 บาร์ และ 10 บาร์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 ชั่วโมง และ 8 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับผลการคำนวณจากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการรีดักชัน 8 ชั่วโมง ให้ค่า %CO₂ conversion ใกล้เคียงกับทางเทอร์โมไดนามิกส์มากที่สุด ดังภาพที่ 4-7



ภาพที่ 4-7 การเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

ดังนั้น จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล เพื่อใช้ในการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป โดยจะทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และใช้เวลาในการผ่านกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นสภาวะที่สังเคราะห์เมทานอลได้ดีที่สุด

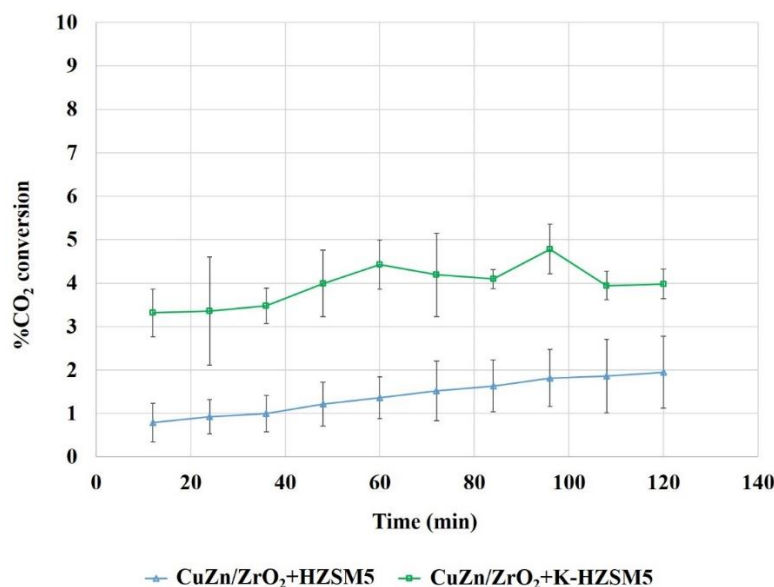
ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตารางที่ 4-4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (bar)	อุณหภูมิ (°C)	Reduction time (ชั่วโมง)	%CO ₂ conversion	%Selectivity				อัตราการเกิดเมทานอล/ ไดเมทิลอีเทอร์/ไฮโดรคาร์บอน (g/kg _{cat} ·h)
					CH ₃ OH	DME	HC	CO	
CuZn/ZrO ₂									
+	10	210	8	1.57	4	9	53	34	0.49/1.48/12.16
HZSM5									
CuZn/ ZrO ₂									
+	10	210	8	4.13	12	68	1	19	5.32/44.68/0.27
K-HZSM5									

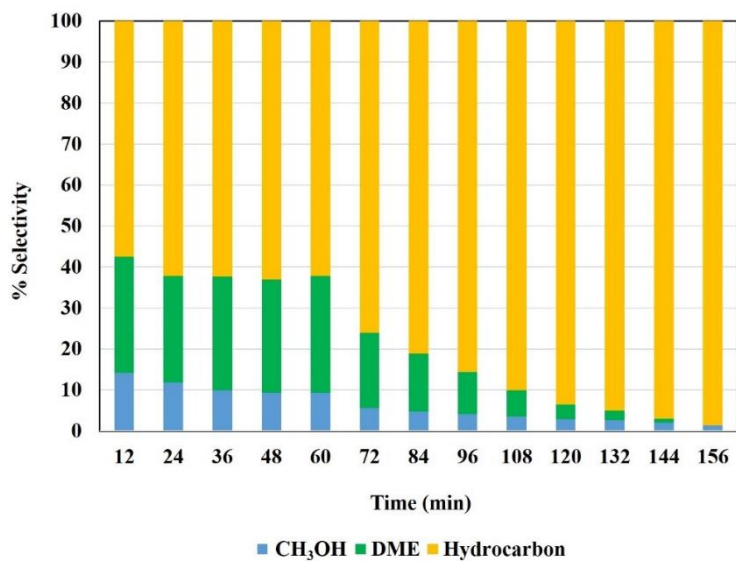
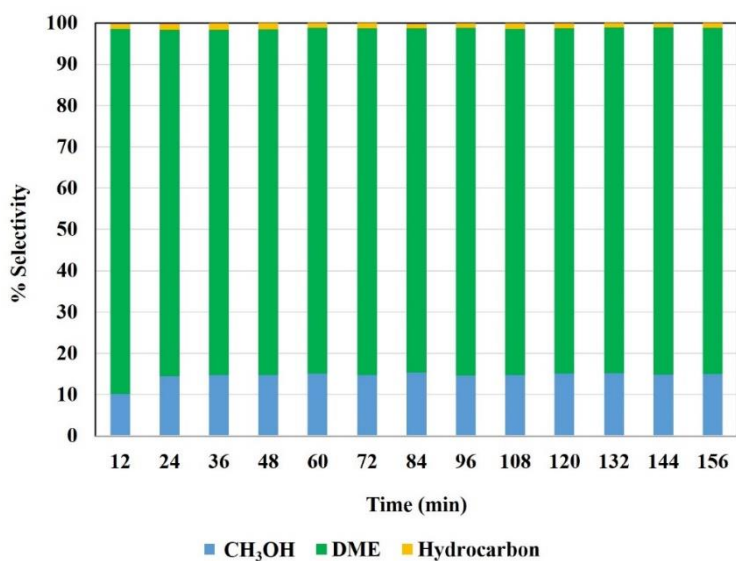
ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion) การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) แสดงดังตารางที่ 4-4 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา

CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 มีค่า % CO₂ conversion มากที่สุด 4.1% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา
CuZn/ZrO₂+HZSM5 มีค่า % CO₂ conversion 1.6% ดังภาพที่ 4-8



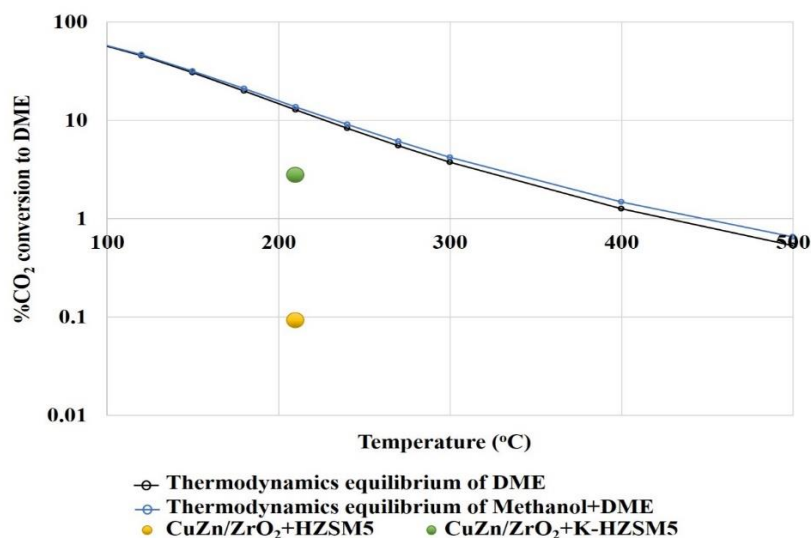
ภาพที่ 4-8 การเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%CO₂ conversion)
ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

ส่วนการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน 53% เนื่องจาก HZSM5 มีความแรงของกรดสูง จากผลการทดสอบคุณลักษณะ จึงทำให้เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Lang et al., 2015) จำนวนมาก ดังภาพที่ 4-9 (ก) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไดเมทิลอีเทอร์ 68% รองลงมาคือ เมทานอล 12% และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน 19% ดังภาพที่ 4-9 (ข) การปรับปรุงซีโอไลต์ HZSM5 ด้วยโพแทสเซียม ช่วยลดความแรงของกรดบริเวณพื้นที่ผิวของ HZSM5 และช่วยเพิ่มความเป็นเบส ซึ่งทำให้ความแรงของกรดเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเมทานอลเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์

(ก) CuZn/ZrO₂+ HZSM5(ข) CuZn/ZrO₂+ K-HZSM5

ภาพที่ 4-9 ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

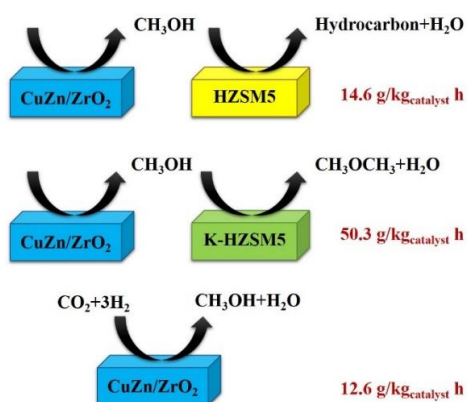
การเปรียบเทียบผลการทดลองจริงกับผลการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 ให้ค่า %CO₂ conversion มากที่สุด ดังภาพที่ 4-10



ภาพที่ 4-10 การเปรียบเทียบผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 กับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5

การเปรียบเทียบการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น คือ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน พบว่า เมื่อนำ K-HZSM5 มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ดังภาพที่ 4-11



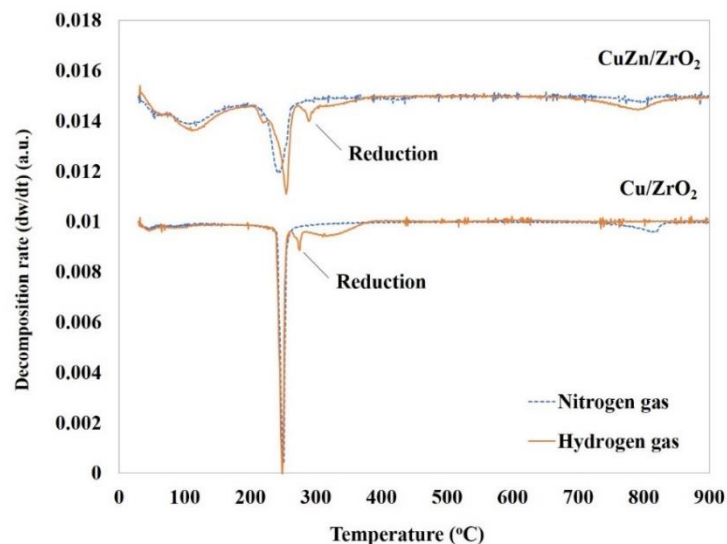
ภาพที่ 4-11 การเปรียบเทียบอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5

การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reductio; TPR)

การศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction, TPR) เพื่อทำนายอุณหภูมิสำหรับการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 เกิดพีคการรีดักชันที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสและตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 เกิดพีคการรีดักชันที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4-12

ดังนั้น อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2



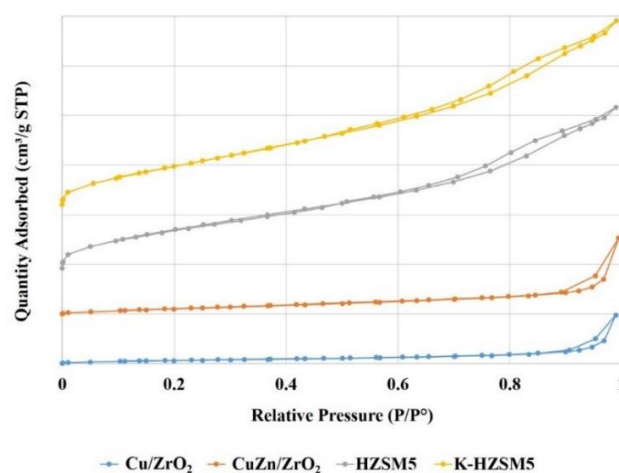
ภาพที่ 4-12 ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ

2. การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method; BET)

ตารางที่ 4-5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธีบีอีที

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
Cu/ZrO ₂	13
CuZn/ZrO ₂	266
HZSM5	348
K-HZSM5	336

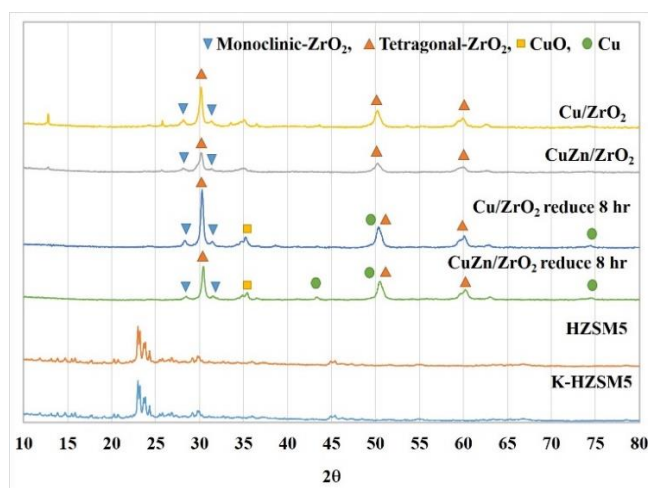
ผลการทดสอบคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4-4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ เนื่องจากการเพิ่มซิงค์ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 มีพื้นที่ผิวมากกว่าซีโอไลต์ K-HZSM5 เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมทำให้พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ HZSM5 ลดลงและไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4-13 ซึ่งพบว่า มีภาพไอโซเทอมเป็นแบบที่ IV แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous material)



ภาพที่ 4-13 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ

3. โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

ผลการทดสอบ โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ HZSM5 และ K-HZSM5 โดยทำการทดสอบที่ 2θ ได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 4-14 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการรีดักชัน พบเพียงพีคของเซอร์โคเนีย ซึ่งเป็นผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ณ ตำแหน่ง 28.2° 31.5° และผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ณ ตำแหน่ง 30.2° 35.2° 50.6° 60.2° (Basahel, Ali1, Mokhtar, & Narasimharao1, 2015) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ พบเพียงพีคของเซอร์โคเนีย ซึ่งเป็นผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) อีกทั้งยังพบพีคของ CuO ณ ตำแหน่ง 35.5° และพบพีคของโลหะคอปเปอร์ ณ ตำแหน่ง 43.4°, 50.8° และ 74.12° พบว่า CuZn/ZrO₂ มีตำแหน่งของ Cu⁰ หลังจากปฏิกิริยารีดักชันจำนวน 2 พีค ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นโครงร่างผลึกของ Cu⁰ ได้ ในขณะที่ Cu/ZrO₂ แสดงตำแหน่งของ CuO เพียง 1 พีค และไม่มีพีคของ Cu⁰ การทดสอบนี้เป็นหลักฐานสนับสนุนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เกิดได้ดีกว่า Cu/ZrO₂ เนื่องจาก ซึ่งจะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ จึงทำให้คอปเปอร์ในเตตระโกนอลเหมาะสมและถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าคอปเปอร์ในเตตระโกนอลเซอร์โคเนีย ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5 เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ลักษณะเดียวกันทั้ง 2 ตัว เนื่องจาก การเติมโพแทสเซียม ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ HZSM5 (Song et al., 2004)



ภาพที่ 4-14 ผลการศึกษาโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ CuZn/ZrO₂ HZSM5 และ K-HZSM5

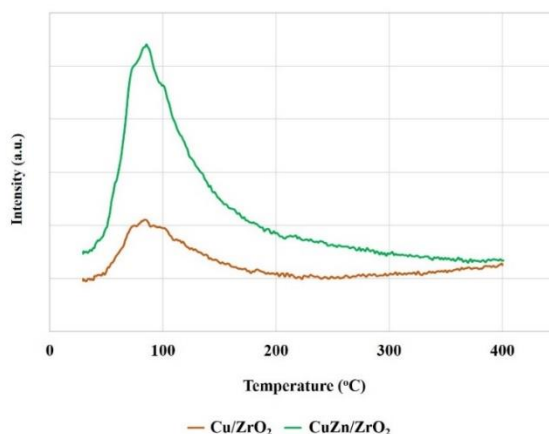
4. การคายซับตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Desorption; TPD)

เทคนิคนี้จะประกอบด้วยการคายซับของแก๊สแอมโมเนีย (NH₃-TPD) ซึ่งแสดงความแข็งแรงของตำแหน่งกรดและจำนวนกรดบนพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5 ส่วนการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-TPD) จะดูความแข็งแรงของตำแหน่งเบสและจำนวนเบสบนพื้นที่ผิวของปฏิกริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

ตารางที่ 4-6 NH₃-TPD และ CO₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกริยา

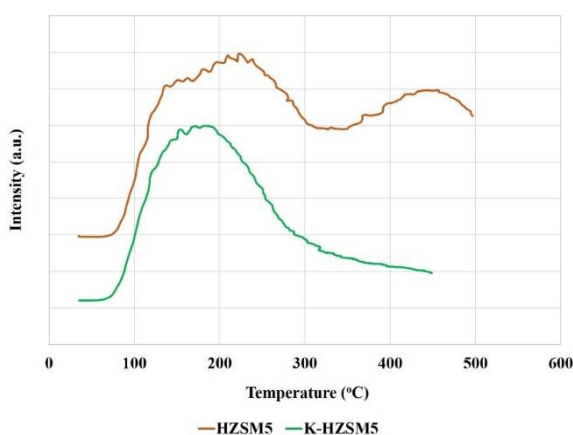
ตัวเร่งปฏิกริยา	NH ₃ -TPD		CO ₂ -TPD	
	อุณหภูมิ (°C)	จำนวนตำแหน่งกรด (μmol/g)	อุณหภูมิ (°C)	จำนวนตำแหน่งเบส (μmol/g)
Cu/ZrO ₂	-	-	84	3
CuZnZrO ₂	-	-	85	24
HZSM5	257	9	-	-
	454	700	-	-
K-HZSM5	187	412	-	-

จำนวนความแข็งแรงของตำแหน่งกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกริยา ดังตารางที่ 4-5 ซึ่งพบว่า จำนวนตำแหน่งกรดและเบสที่แตกต่างกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาได้ต่างกัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกริยา CuZn/ZrO₂ มีจำนวนตำแหน่งเบสมากกว่า Cu/ZrO₂ ดังภาพที่ 4-15 เนื่องจาก ZnO มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Gouvea, Ushakov, & Navrotsky, 2014) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกริยาได้มากขึ้น ทำให้สังเคราะห์เมทานอลได้มากกว่า Cu/ZrO₂



ภาพที่ 4-15 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-TPD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 มีจำนวนตำแหน่งกรด 2 ตำแหน่ง ดังภาพที่ 4-16 นั้นหมายความว่ามีความแรงของกรดมากกว่า K-HZSM5 แต่กลับสามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้น้อยกว่า K-HZSM5 เนื่องจาก ความแรงกรดบนพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ HZSM5 เหมาะสมกับการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C₂₊) โดยการเปลี่ยนเมทานอลที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking) (Fujiwara, Satake, Shiokawa & Sakurai, 2015) ในขณะที่ K-HZSM5 มีความแข็งแรงของกรดต่ำกว่า มีความเหมาะสมและส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเมทานอลได้ดี



ภาพที่ 4-16 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (NH₃-TPD) ของซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ด้วยซีโอไลต์ HZSM5 สำหรับการผลิต ไดมethylเอเทอร์ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงแบบแห้ง เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์ผลทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาปฏิกิริยาการเกิด ไดมethylเอเทอร์และปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาการเกิดเมทานอล มีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน ซึ่งมีหน้าที่ผลิตเมทานอลและเปลี่ยนเมทานอลเป็น ไดมethylเอเทอร์ ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จะทำการทดสอบ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหน้าที่ผลิตเมทานอล คือ Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 เป็นอันดับแรก เพื่อหาสภาวะในการผลิตเมทานอลได้มากที่สุด จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิต ไดมethylเอเทอร์ ได้แก่ ซีโอไลต์ HZSM5 และซีโอไลต์ HZSM5 ที่ปรับปรุงด้วยโพแทสเซียม ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2 + \text{K-HZSM5}$ สามารถผลิต ไดมethylเอเทอร์ได้ 44.68 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีอัตราการผลิต ไดมethylเอเทอร์ไม่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่รายงานจากงานวิจัยที่ผ่านมา ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวรองรับเซอร์โคเนียมีค่าเพียง 14 ตารางเมตรต่อกรัมและโลหะคอปเปอร์ที่ใส่มีปริมาณ 6-10% โดยน้ำหนัก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการที่ไม่ยุ่งยากและใช้เงินลงทุนที่ต่ำ ซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาทดสอบคุณลักษณะด้วยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การศึกษาปริมาณกรดและความแข็งแรงของกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรมและการศึกษาปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ข้อมูลจากการวิจัยสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ผลการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลและ ไดมethylเอเทอร์ สำหรับการคำนวณในช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 10 บาร์ อัตราส่วน $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ ที่ 1 : 2 1 : 3 และ 1 : 4 คือ ช่วงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และอัตราส่วนของ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$

2. ผลการศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันที่โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction; TPR)

อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

3. ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลได้มากที่สุด 12.6 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และใช้เวลาในการรีดิวซ์ 8 ชั่วโมง เนื่องจาก การเติมซิงค์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการกระจายตัวของ CuO และโลหะคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่งว่างไวในการทำปฏิกิริยา (Active site) สำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน

4. ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 ผสมกับ HZSM5 หรือ K-HZSM5 เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2+\text{K-HZSM5}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZn/ZrO}_2+\text{HZSM5}$ โดยสามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ 44.68 กรัมต่อกิโลกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์และใช้เวลาในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง เนื่องจาก K-HZSM5 มีความแรงของกรดที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

5. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที

ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีรูปแบบไอโซเทอมแบบที่ IV แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะเป็น mesoporous material ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีพื้นที่ผิว 25.9 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ที่มีพื้นที่ผิว 12.7 ตารางเมตรต่อกรัม ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO_2 มีความสามารถในการผลิตเมทานอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 เพราะมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นและซีโอไลต์ HZSM5 มีพื้นที่ผิว 348 ตารางเมตรต่อกรัม มากกว่าซีโอไลต์ K-HZSM5 ที่มีพื้นที่ผิว 336 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมง

5.2 ศึกษาโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการรีดักชัน พบเพียงโครงร่างผลึกของเซอร์โคเนีย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ CuZn/ZrO_2 หลังจากกระบวนการ

รีดักชัน 8 ชั่วโมง พบโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย และตำแหน่งของโครงสร้างผลึก CuO และโลหะคอปเปอร์ ที่ไม่สมบูรณ์ จึงทำให้ CuZn/ZrO₂ มีโอกาสดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดโลหะคอปเปอร์หลังจากปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนซีโอไลต์ HZSM5 และ K-HZSM5 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกลักษณะเดียวกันของซีโอไลต์ ทั้ง 2 ตัว เนื่องจาก การเติม K ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ HZSM5

5.3 เทคนิคการคายซับตามอุณหภูมิที่

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีจำนวนตำแหน่งเบสมากกว่า Cu/ZrO₂ เนื่องจาก จึงมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้สังเคราะห์เมทานอลได้มากกว่า Cu/ZrO₂

ซีโอไลต์ HZSM5 มีจำนวนตำแหน่งความแรงของกรดสูง จึงไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ความแรงของกรดจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไดเมทิลอีเทอร์และเกิดโพลีเมอไรเซชัน เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่ K-HZSM5 มีความแรงของกรดต่ำกว่าและเหมาะสมกว่าในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเมทานอล

ข้อเสนอแนะ

1. งานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานและประยุกต์ใช้ในสำหรับอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลงานวิจัยนี้ คือ CuZn/ZrO₂ สามารถนำไปใช้ผลิตเมทานอลได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ หากเพิ่มอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาจะเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปฏิกิริยา Reverse water gas shift ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาอื่น ๆ

2. การพัฒนาต่อจากงานวิจัยนี้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ มีความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ การผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า จึงเป็นการทดลองที่ควรดำเนินการต่อไปในอนาคต

บรรณานุกรม

- กลุ่มพัฒนามาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง. (2554). *ความรู้เกี่ยวกับไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)*. เข้าถึงได้จาก http://www.doeb.go.th/knowledge/data/1Dimethyl_Ether.pdf.
- จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษณานุรักษ์. (2547). *การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์*. ปริญา อรุณวิสุทธิ์. (2553). *เทอร์โมไดนามิกส์เคมีเบื้องต้น*. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- แมน อมรสิทธิ์. (2553). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. กรุงเทพฯ: บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.
- รานี สุวรรณพฤษ. (2554). *เคมีทั่วไป เล่ม 2*. กรุงเทพมหานคร: วิทยพัฒน์.
- วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์. (2547). *ปฏิกิริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี*. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น).
- วิลาลินี วิสัยจร. (2559). *ตัวเร่งปฏิกิริยาออปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน*. ชลบุรี: สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- สารานุกรมเสรี. (2560). *เมทานอล*. เข้าถึงได้จาก <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%80%E0%B8%A1%E0%B8%97%E0%B8%B2%E0%B8%99%E0%B8%AD%E0%B8%A5>.
- Ammrf.org. (2014, June 26). *Background information*. Retrieved from <http://www.ammrf.org.au/myscope/xrd/background/>.
- Andrés, G. T., & Agustín, M. (2015). *A rational strategy for preparing Cu–ZnO/H-ZSM-5 hybrid catalysts with enhanced stability during the one-step conversion of syngas to dimethyl ether (DME)*. *Applied Catalysis A: General*, 493, 40–49.
- Basahel, S. N., Ali, T. T., Mokhtar, M., & Narasimharao, K. (2015). *Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange*. *Nanoscale Research Letters*, 10, 73-85.
- Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapi, A., Spadaro, L., Arena, F., & Frusteri, F. (2014). *Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation*. *Catalysis Today*, 228, 51–57.

- Bratt, D. (2016). *Catalytic CO₂ Hydrogenation - Literature Review: Technology Development since 2014. Chemical Engineering Plan B. Paper 1.*
- Chemistryviews. (2012, June 8). *100th Anniversary of the Discovery of X-ray Diffraction.* Retrieved from http://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html.
- Chromedia. (2017, August 5). *How to select a technique.* Retrieved from <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=yooovpDsHiemBpdmBIIecCI&subNav=yarwnEsHiemBpdmBIIecCIbB>.
- Chulalongkorn University. (2017). *Analytical room.* Retrieved from http://www.sc.chula.ac.th/department/Chemical_Technology/facilities/analytical_unit2_2.html.
- Frusteri, F., Cordaro, M., Cannilla, C., & Bonura, G. (2014). *Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction. Applied Catalysis B: Environmental, 162, 57–65.*
- Fujiwara, M., Satake, H., Shiokawa, K., & Sakurai, Y. (2015). *Synthesis of C₂₊ hydrocarbons by CO₂ hydrogenation over the composite catalyst of Cu–Zn–Al oxide and HB zeolite using two-stage reactor system under low pressure. Catalysis Today, 242, 255-260.*
- Gas Adsorption Technology. (2016, January 8). *Adsorption Equilibrium : adsorption isotherm types.* Retrieved from <https://gasadsorptiontech.wordpress.com/tag/adsorption-isotherm-types/>.
- Gouvea, D., Ushakov, S. V., & Navrotsky, A. (2014). *Energetics of CO₂ and H₂O adsorption on zinc oxide. Langmuir, 30, 9091-9097.*
- Hamilton Company. (2016, January 8). *Chromatography and Analytics.* Retrieved from <https://www.hamiltoncompany.com/products/syringes-and-needles/chromatography-syringes>.
- IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the.* Geneva, Switzerland: IPCC.
- Jiulongchemical. (2016). *High Thermal Stability Zeolite ZSM-5 Molecular Sieve For Catalyst Carrier.* Retrieved from <http://www.zeolitechemistry.com/sale-8073768-high-thermal-stability-zeolite-zsm-5-molecular-sieve-for-catalyst-carrier.html>.

- Kmitl.ac.th. (2018). *Methanol synthesis*. Retrieved from www.kmitl.ac.th/backend/file/work/vat_12b5afe1a37f986a0ed7c7bcc4687049.docx.
- Lang, L., Zhao, S., Yin, X., Yang, W., & Wu, C. (2015). *Catalytic activities of K-modified zeolite ZSM-5 supported rhodium catalysts in low-temperature steam reforming of bioethanol*. *international journal of hydrogen energy*, 40, 9924-9934.
- Lee, Y. J., Jung, M. H., Lee, J. B., Jeong, K. E., Roh, H. S., Suh, Y. W., & Bae, J. W. (2014). *Single-step synthesis of dimethyl ether from syngas on Al₂O₃-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/ferrierite catalysts: Effects of Al₂O₃ content*. *Catalysis Today Volume*, 228, 175-182.
- Li, L., Mao, D., Xiao, J., Guo, X., & Yu, J. (2016). *Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO₂ hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature*. *chemical engineering research and design*, 111, 100-108.
- Long, H., Wang, H., Sun, W., Xiong, G., & Wang, K. (2008). *Effect of acidity on n-octene reaction over potassium modified nanoscale HZSM-5*. *Fuel*, 87, 3660-3663.
- Marcos, F. C. F., Assaf, J. M., & Assaf, E. M. (2016). *Catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol and dimethyl ether over Cu-X/V-Al PILC (X = Ce and Nb) catalysts*. *Catalysis Today*, 289, 173-180.
- Qin, Z. Z., Zhou, X. H., Su, T. M., Jiang, Y. X., & Ji, H. B. (2015). *Hydrogenation of CO₂ to dimethyl ether on La-, Ce-modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts*. *Catalysis Communications*, 75, 78-82.
- Raudaskoski, R., Turpeinen, E., Lenkkeri, R., Pongra'cz, E., & Kei, R. L. (2009). *Catalytic activation of CO₂: Use of secondary CO₂ for the production of synthesis*. *Catalysis Today*, 144, 318-323.
- Ren, H., Xu, C. H., Zhao, H. Y., Wa, Y. X., Liu, J., & Liu, J. Y. (2015). *Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/g-Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 261-267.
- Silva, R. J., Pimentel, A. F., Monteiro, R. S., & Mota, C. J. A. (2016). *Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation*. *Journal of CO₂ Utilization*, 15, 83-88.

- singhcbt. (2015, May 26). *Catalysis*. Retrieved from <https://singhcbt.wordpress.com/2015/05/24/%E0%B8%95%E0%B8%B1%E0%B8%A7%E0%B9%80%E0%B8%A3%E0%B9%88%E0%B8%87%E0%B8%9B%E0%B8%8F%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%B4%E0%B8%A3%E0%B8%B4%E0%B8%A2%E0%B8%B2-1-%E0%B9%83%E0%B8%99%E0%B8%9B%E0%B8%B1%E0%B8%88/>.
- Song, Y., Zhu, X., Xie, S., Wang, Q., & Xu, L. (2004). *The effect of acidity on olefin aromatization over potassium modified ZSM-5 catalysts*. *Catalysis Letters Vol, 97*, 31-36.
- Tek-Lab. (2015). *tek-lab*. Retrieved from http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/Figures/Fig_2_11_Columns.jpg.
- Universiti Teknologi Malaysia. (2009). *Modern research laboratory*. Retrieved from <http://www.ibnusina.utm.my/equipment.html>.
- Witoon, T., Kachaban, N., Donphai, W., Kidkhunthod, P., Faungnawakij, K., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J. (2016). *Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition*. *Energy Conversion and Management, 118*, 21–31.
- Yang, C., Ma, Z., Zhao, N., Wei, W., Hu, T., & Sun, Y. (2006). *Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst*. *Catalysis Today, 115*, 222–227.
- Yang, C., Ma, Z., Zhao, N., Wei, W., Hu, T., & Sun, Y. (2006). *Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a*. *Catalysis Today, 115*, 222–227.
- Zhou, X., Su, T., Jiang, Y., Qin, Z., Ji, H., & Guo, Z. (2016). *CuO-Fe₂O₃-CeO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst hydrogenated CO₂ for enhanced dimethyl ether synthesis*. *Chemical Engineering Science, 153*, 10–20.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ CuZn/ZrO₂

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝึงบแบบแห้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ 10% โดยน้ำหนัก ละลายด้วยน้ำ DI 10 มิลลิลิตร เคลือบฝึบบนเซอร์โคเนีย (ZrO₂) 10 กรัม

$$\frac{Cu}{Cu + ZrO_2} = \frac{10}{100}$$

$$\frac{Cu}{Cu + 10} = \frac{10}{100}$$

$$100Cu = 10Cu + 100$$

$$90Cu = 100$$

$$Cu = \frac{100}{90} = 1.11gCu$$

จะต้องใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต

$$1.11gCu \times \frac{1molCu}{63.5gCu} \times \frac{1molCu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1molCu} \times \frac{241.6gCu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molCu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

ดังนั้น ต้องใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต 4.223 กรัม

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝึงบแบบแห้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ (II) ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตในอัตราส่วน 2 : 1 โดยโมล ละลายด้วยน้ำ DI 10 มิลลิลิตร เคลือบฝึบบนเซอร์โคเนีย (ZrO₂) 10 กรัม

$$Cu = \frac{x}{63.5} mol$$

$$\frac{Cu}{Zn} = \frac{2}{1} \Rightarrow \frac{\frac{x}{63.5}}{Zn} = \frac{2}{1} \Rightarrow Zn = \frac{x}{127} mol$$

$$Zn = \frac{x}{127} * 65.38g = 0.51xg$$

จะได้

$$\frac{x + 0.51x}{10 + x + 0.51x} = \frac{10}{100}$$

$$x = 0.7358g$$

จะต้องใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต

$$0.7358 \text{gCu} \times \frac{1 \text{molCu}}{63.5 \text{gCu}} \times \frac{1 \text{molCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{molCu}} \times \frac{241.6 \text{gCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{molCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

ดังนั้น ต้องใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต 2.8 กรัม

จะต้องใช้ซิงค์ไนเตรต

$$\frac{0.7358}{127} \times \frac{1 \text{molZn}}{65.38 \text{gZn}} \times \frac{1 \text{molZn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{molZn}} \times \frac{297.49 \text{gZn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{molZn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

ดังนั้น ต้องใช้ซิงค์ไนเตรต 1.723 กรัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM5

เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผงแบบแห้ง โดยใช้โพแทสเซียม 3% โดยน้ำหนัก เคลือบผงลงบนซีโอไลต์ HZSM5 10 กรัม ในที่นี้จะใช้โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3)

โพแทสเซียม 3% โดยน้ำหนัก คำนวณได้จาก

$$\frac{K}{K_2O + \text{HZSM5}} = \frac{K}{K_2O + 10}$$

$$\text{ถ้าใช้ } K \text{ x กรัม จะได้ } K_2O \Rightarrow \frac{K}{K_2O} = \frac{x}{K_2O} = \frac{39.09}{94.02} \Rightarrow K_2O = 2.41x$$

ดังนั้น จะต้องใช้ K

$$\frac{K}{K_2O + \text{HZSM5}} = \frac{3}{100}$$

$$\frac{x}{2.41x + 10} = \frac{3}{100}$$

$$100x = 7.23x + 30$$

$$92.77x = 30$$

$$x = \frac{30}{92.77} = 0.323 \text{gK}$$

จะต้องใช้โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3)

$$0.323 \text{g} \times \frac{1 \text{molK}}{39.1 \text{gK}} \times \frac{1 \text{molKNO}_3}{1 \text{molK}} \times \frac{101.1 \text{g}}{1 \text{molKNO}_3}$$

ดังนั้น โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) 0.835 กรัม

ภาคผนวก ข
กราฟมาตรฐาน

การสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยการทดลองฉีดแก๊สมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อวัดพื้นที่ใต้กราฟของสาร โดยเทียบความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยโมลกับพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน

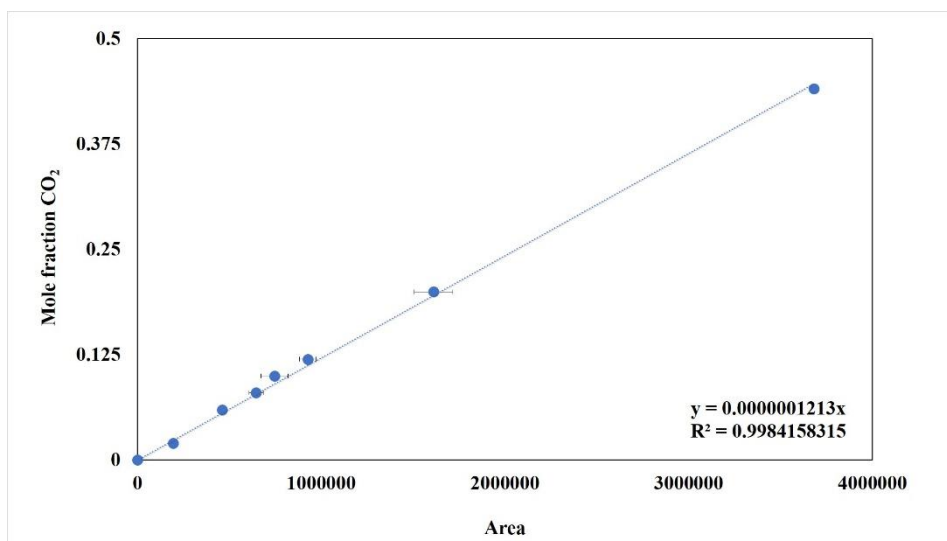
กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

การสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยการปรับอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไฮโดรเจนและไนโตรเจน ดังตารางภาคผนวก ข-1

ตารางภาคผนวก ข-1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สกับพื้นที่ใต้กราฟ

อัตราการไหล ของ CO ₂ (ml/min)	อัตราการไหล ของ H ₂ (ml/min)	อัตราการไหล ของ N ₂ (ml/min)	อัตราการไหล รวม (ml/min)	สัดส่วนโดย โมลของ CO ₂	พื้นที่ใต้ กราฟ
0	0	0	0	0	0
4	58	58	120	0.02	194171
8	58	54	120	0.06	460774
10	58	52	120	0.08	645582
12	58	50	120	0.10	746237
14	58	48	120	0.12	928172
24	58	38	120	0.20	1611358
53	58	9	120	0.44	3681952

จากความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอัตราการไหลรวม ทำให้สามารถคิดสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และนำมาสร้างกราฟมาตรฐานเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟได้ดังภาพภาคผนวก ข-1



ภาพภาคผนวก ข-1 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กราฟมาตรฐานของเมทานอล

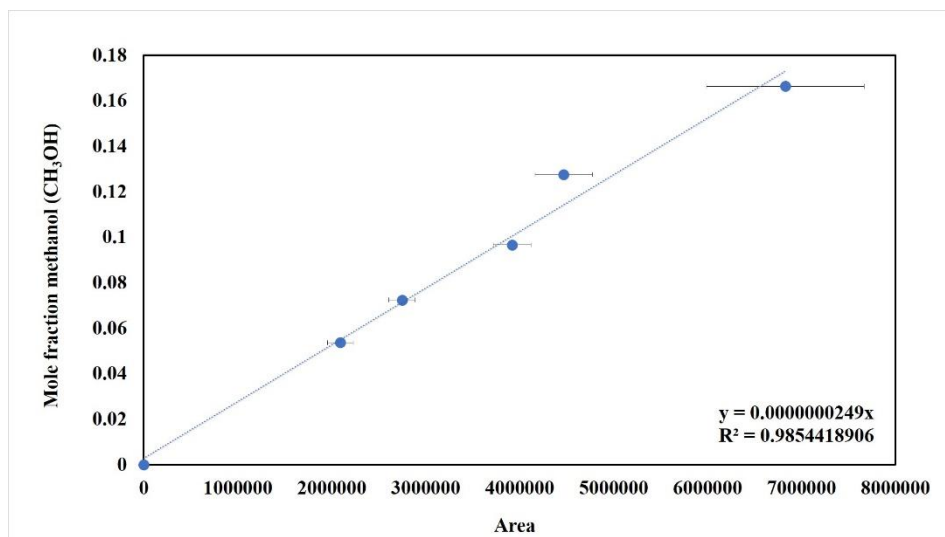
การสร้างกราฟมาตรฐานของเมทานอล ทำโดยการใช้เมทานอลบริสุทธิ์แช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) โดยตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 5 10 15 20 25 องศาเซลเซียส ในการคิดสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของเมทานอล คิดได้จากความดันไอ โดยใช้สมการแอนโทอิน (Antoine Equation) ดังตารางภาคผนวก ข-2

$$\text{Antoine Equation} = \text{Log}_{10}p = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{ข-1})$$

ตารางภาคผนวก ข-2 การคำนวณสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) กับพื้นที่ใต้กราฟ

อุณหภูมิ (°C)	Log ₁₀ p*	p* (mmHg)	p _{total} (mmHg)	สัดส่วนโดยโมลของ เมทานอล	พื้นที่ใต้กราฟ
5	1.61	40.75	760	0.05	2092132
10	1.74	55.04	760	0.07	2747930.667
15	1.87	73.44	760	0.10	3918679.5
20	1.99	96.87	760	0.13	4469270.75
25	2.10	126.39	760	0.17	6828022.25

จากความสัมพันธ์ของสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของเมทานอลและพื้นที่ที่สามารถสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังภาพภาคผนวก ข-2



ภาพภาคผนวก ข-2 กราฟมาตรฐานของเมทานอล

กราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์

การสร้างกราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์ ทำโดยการปรับอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์ต่อไนโตรเจน ดังตารางภาคผนวก ข-3

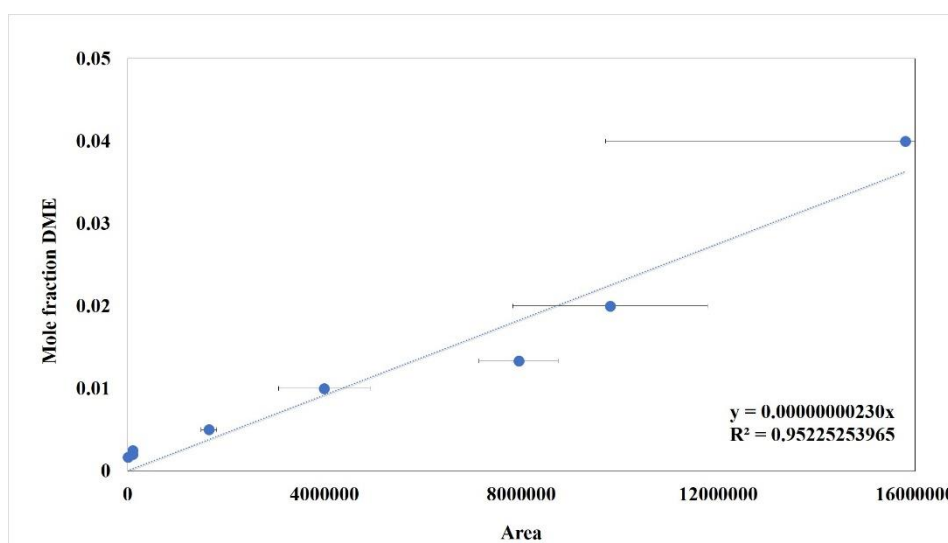
ตารางภาคผนวก ข-3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์กับพื้นที่ใต้กราฟ

อัตราการไหลของ ไดเมทิลอีเทอร์ (ml/min)	อัตราการไหลของ แก๊สไนโตรเจน (ml/min)	สัดส่วนโดยโมลของ ไดเมทิลอีเทอร์	พื้นที่ใต้กราฟ
1	25	0.04	15805383.4
1	50	0.02	9808372.4
1	75	0.013	7948065.7
1	100	0.01	3998812.6
1	200	0.005	1654574.0

ตารางภาคผนวก ข-3 (ต่อ)

อัตราการไหลของ ไดเมทิลอีเทอร์ (ml/min)	อัตราการไหลของ แก๊สไนโตรเจน (ml/min)	สัดส่วนโดยโมลของ ไดเมทิลอีเทอร์	พื้นที่ใต้กราฟ
0.5	200	0.0025	107164.33
0.5	250	0.002	109119.6
0.5	300	0.00167	5100.4

จากความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สไนโตรเจน ทำให้สามารถคิดสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของไดเมทิลอีเทอร์ได้และนำมาสร้างกราฟมาตรฐานเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟได้ดังภาพภาคผนวก ข-3



ภาพภาคผนวก ข-3 กราฟมาตรฐานของไดเมทิลอีเทอร์

กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์

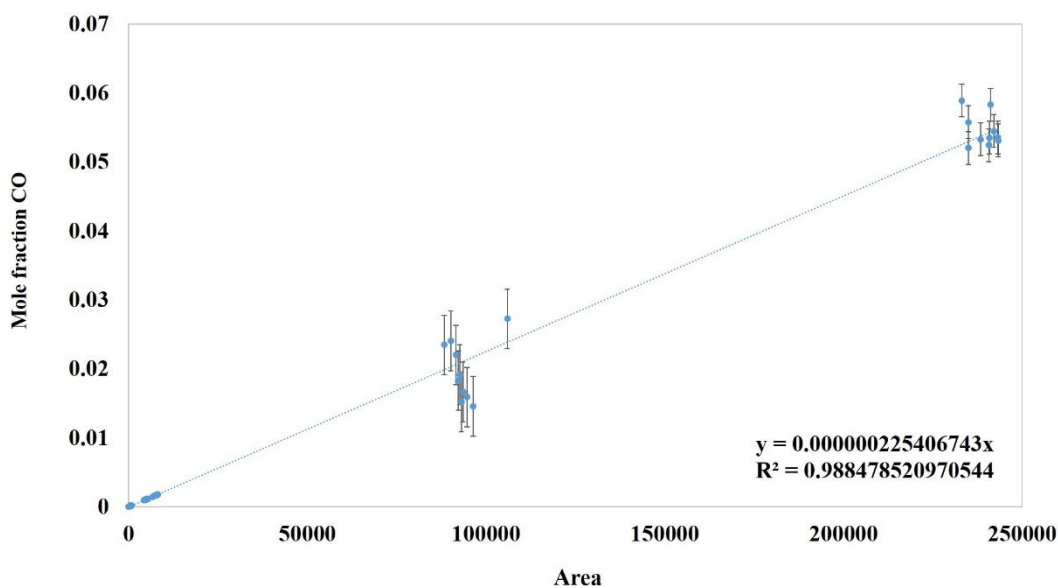
กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในงานวิจัยนี้ ได้มาจาก %CO₂ conversion ที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส ด้วยโดยใช้สมการ ข-2

$$x_{CO_2} = \frac{y_{CO_2 \rightarrow product}}{y_{CO_2, input} (1 - \delta y_{CO_2 \rightarrow product})} \quad (ข-2)$$

$$\delta = \frac{y_{changed}}{y_{CO_2, reacted}} \quad (ข-3)$$

$$\delta = \frac{(4y_{CH_3OH} + 5y_{CH_4} + 2y_{CO} + 9y_{C_2H_6} + 13y_{C_2H_4}) - (2y_{CH_3OH} + 3y_{CH_4} + 2y_{CO} + 5y_{C_2H_6} + 7y_{C_2H_4})}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_2H_4}}$$

$$\delta = \frac{2y_{CH_3OH} + 2y_{CH_4} + 4y_{C_2H_6} + 6y_{C_2H_4}}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_2H_4}}$$



ภาพภาคผนวก ข-4 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์

กราฟมาตรฐานของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

การสร้างกราฟมาตรฐานของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จะใช้แก๊สผสมที่มี ส่วนประกอบของแก๊สมีเทน 82.717% อีเทน 15.391% โพรเพน 1.158% บิวเทน 0.278% เพนเทน 0.057% และเฮกเซน 0.057% โดยการปรับอัตราการไหลของแก๊สผสมต่อไนโตรเจน ดังตาราง ภาคผนวก ข-4

ตารางภาคผนวก ข-4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สผสมกับพื้นที่ใต้กราฟ

อัตราการไหล ของแก๊สผสม (ml/min)	อัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจน (ml/min)	สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สมีเทน	พื้นที่ใต้กราฟ
5	45	0.09	46121800
10	40	0.21	109479859
20	30	0.33	254273680
30	20	0.50	369351296
40	10	0.66	491696501
50	5	0.83	607597099

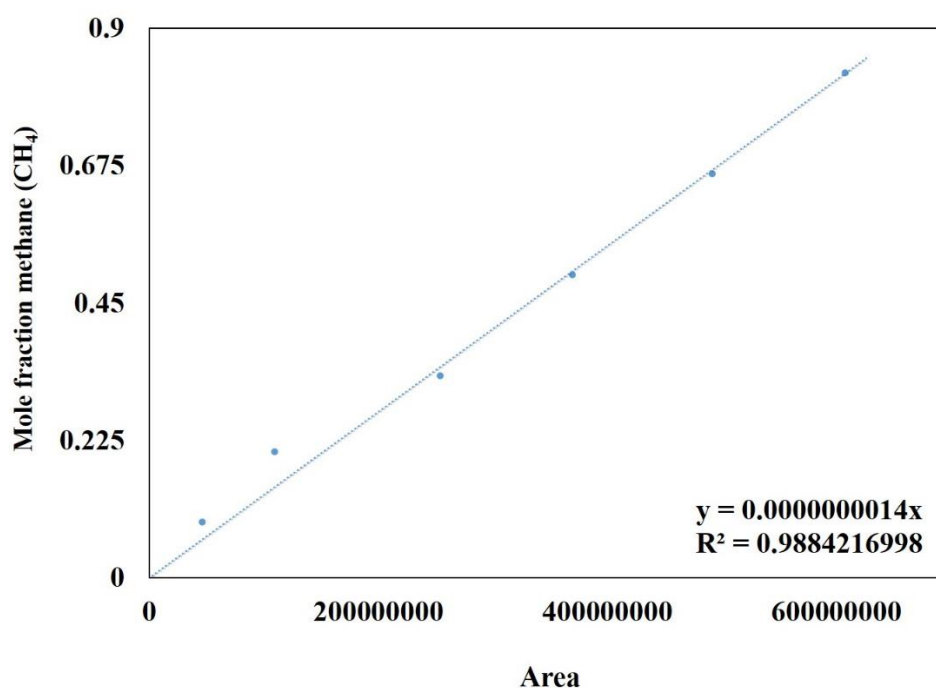
ตารางภาคผนวก ข-5 สัดส่วนโดยโมลของอีเทนและโพรเพนกับพื้นที่ใต้กราฟ

สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สอีเทน	พื้นที่ใต้กราฟ	สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สโพรเพน	พื้นที่ใต้กราฟ
0.02	3685474.5	0.001157661	1547313.5
0.03	8607258.667	0.002315323	3664497.333
0.06	19059694	0.004630645	8220273.5
0.09	27505576.67	0.006945968	11972094.33
0.12	36842968	0.009261291	16085684
0.15	45908960	0.011576614	20074570.67

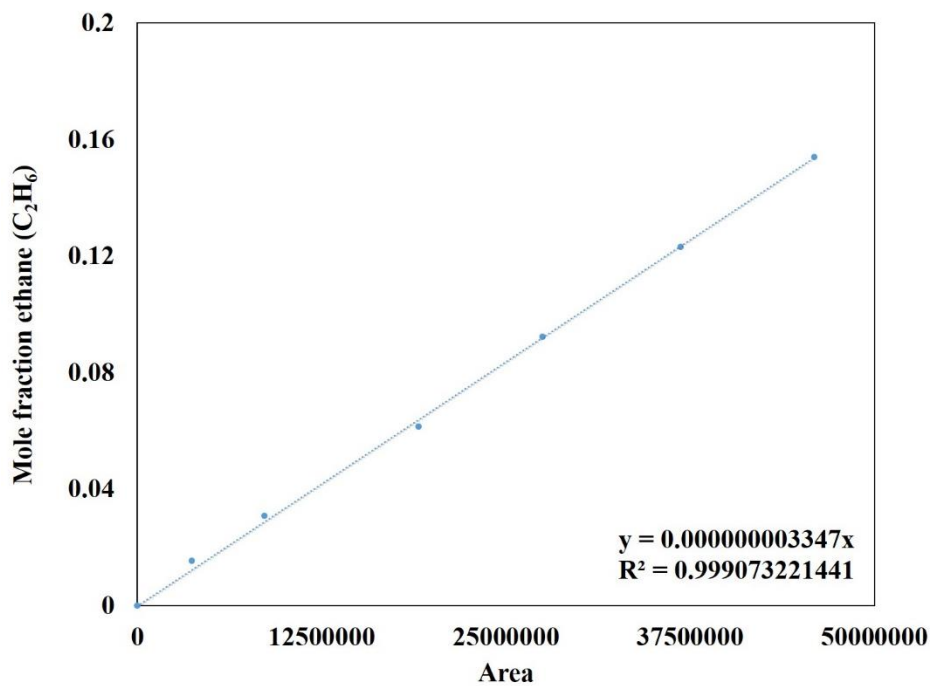
ตารางภาคผนวก ข-6 สัดส่วนโดยโมลของบิวเทนและเพนเทนกับพื้นที่ใต้กราฟ

สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สบิวเทน	พื้นที่ใต้กราฟ	สัดส่วนโดยโมลของ แก๊สเพนเทน	พื้นที่ใต้กราฟ
0.0003	490915	0.0000571402	124538
0.0006	1163861	0.0001142805	297674
0.0011	2600377	0.0002285610	653645
0.0017	3820993	0.0003428415	954868
0.0022	5173437	0.0004571220	1289383
0.0028	6514119	0.0005714025	1624538

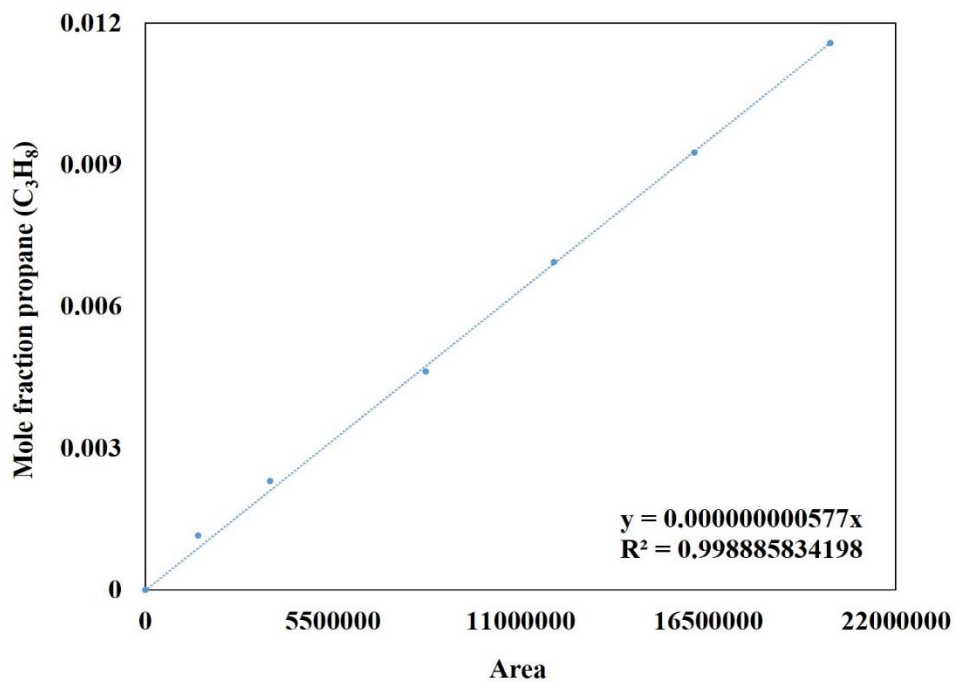
จากความสัมพันธ์ของสัดส่วนโดยโมล (mole fraction) ของแก๊สผสมและพื้นที่ใต้กราฟ สามารถนำมาสร้างกราฟมาตรฐาน ได้ดังภาพภาคผนวก ข-5 (มีเทน) ข-6 (อีเทน) ข-7 (โพรเพน) ข-8 (บิวเทน) และข-9 (เพนเทน)



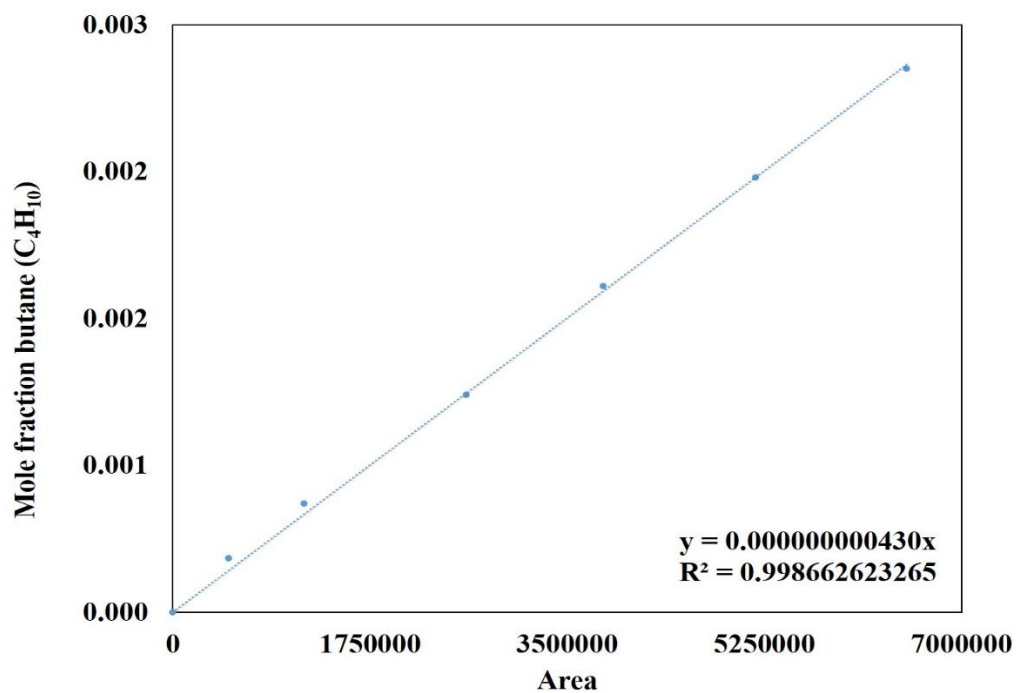
ภาพภาคผนวก ข-5 กราฟมาตรฐานของมีเทน



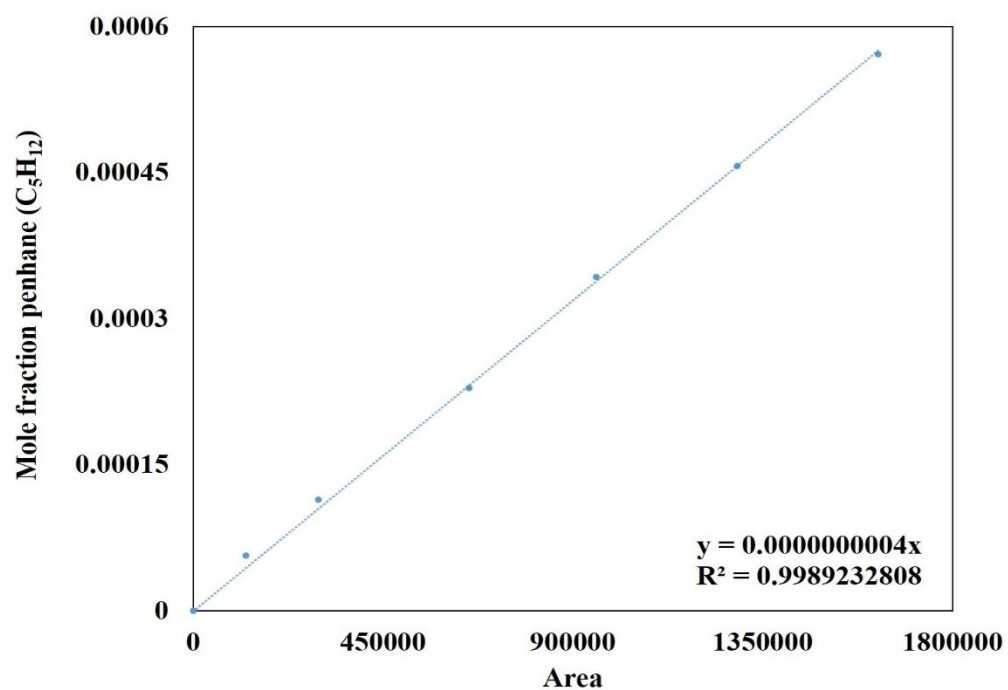
ภาพภาคผนวก ข-6 กราฟมาตรฐานของอีเทน



ภาพภาคผนวก ข-7 กราฟมาตรฐานของโพรเพน



ภาพภาคผนวก ข-8 กราฟมาตรฐานของบิวเทน



ภาพภาคผนวก ข-9 กราฟมาตรฐานของเพนเทน

ภาคผนวก ค
ตัวอย่างผลการทดลอง

ในส่วนของการวิเคราะห์ผลการทดลองจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) มาวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion) ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) เปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction)

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ conversion)

$$\%CO_2\text{ conversion} = \frac{y_{CO_2 \rightarrow product}}{y_{CO_2, input} (1 - \delta y_{CO_2 \rightarrow product})} \times 100 \quad (\text{ก-1})$$

ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

$$\%Selectivity_{CH_3OH} = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-2})$$

$$\%Selectivity_{CH_3OCH_3} = \frac{y_{CH_3OCH_3}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-3})$$

$$\%Selectivity_{CH_4} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-4})$$

$$\%Selectivity_{CO} = \frac{y_{CO}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-5})$$

$$\%Selectivity_{C_2H_6} = \frac{y_{C_2H_6}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-6})$$

$$\%Selectivity_{C_3H_8} = \frac{y_{C_3H_8}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-7})$$

$$\%Selectivity_{C_4H_{10}} = \frac{y_{C_4H_{10}}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-8})$$

$$\%Selectivity_{C_5H_{12}} = \frac{y_{C_5H_{12}}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100 \quad (\text{ก-9})$$

เปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield)

$$\%Yield = \frac{\%CO_2 \text{ conversion} \times \%Selectivity}{100} \quad (\text{ก-10})$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) ($g / kg_{cat} \times h$)

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OH = \frac{\%YieldCH_3OH}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 32 \quad (\text{ก-11})$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_4 = \frac{\%YieldCH_4}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 16 \quad (\text{ก-12})$$

$$\text{Rate of reaction of } C_2H_6 = \frac{\%YieldC_2H_6}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 30 \quad (\text{ก-13})$$

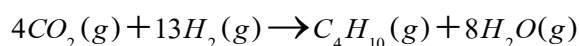
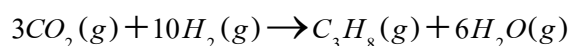
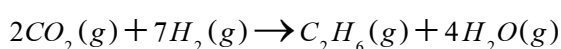
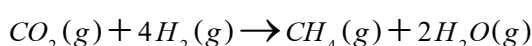
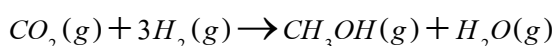
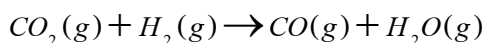
$$\text{Rate of reaction of } C_3H_8 = \frac{\%YieldC_3H_8}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 44 \quad (\text{ก-14})$$

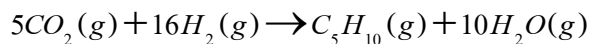
$$\text{Rate of reaction of } C_4H_{10} = \frac{\%YieldC_4H_{10}}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 58 \quad (\text{ก-15})$$

$$\text{Rate of reaction of } C_5H_{12} = \frac{\%YieldC_5H_{12}}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 72 \quad (\text{ก-16})$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = \frac{\%YieldCH_3OCH_3}{100} \times 0.00057957 \times 60 \times 1000 \times 46 \quad (\text{ก-17})$$

ตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ โดยได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด คือ เมทานอล ไดมethylอีเทอร์ มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂) โดยที่จำนวนสัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าเท่ากับ 0.12





ตัวอย่างการคำนวณ %CO₂ conversion

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{y_{CO_2 \rightarrow product}}{y_{CO_2, input} (1 - \delta y_{CO_2 \rightarrow product})} \times 100$$

$$\delta = \frac{(4y_{CH_3OH} + 5y_{CH_4} + 2y_{CO} + 8y_{CH_3OCH_3} + 9y_{C_2H_6} + 13y_{C_3H_8} + 17y_{C_4H_{10}} + 21y_{C_5H_{12}}) - (2y_{CH_3OH} + 3y_{CH_4} + 2y_{CO} + 4y_{CH_3OCH_3} + 5y_{C_2H_6} + 7y_{C_3H_8} + 9y_{C_4H_{10}} + 11y_{C_5H_{12}})}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + 2y_{CH_3OCH_3} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}}$$

$$\delta = \frac{4y_{CH_3OH} + 5y_{CH_4} + 4y_{CH_3OCH_3} + 2y_{C_2H_6} + 6y_{C_3H_8} + 8y_{C_4H_{10}} + 10y_{C_5H_{12}}}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{CH_3OCH_3} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}}$$

$$4(0.000125) + 5(0.0002) + 4(0.00018) + 2(7.095E - 05)$$

$$\delta = \frac{+6(2.262E - 05) + 8(1.5E - 06) + 10(0)}{0.000125 + 0.0002 + 2(0.00018) + 0.00051 + 2(7.095E - 05) + 3(2.262E - 05) + 4(1.5E - 06) + 5(0)}$$

$$\delta = \frac{0.00252}{0.00142} = 1.78$$

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + 2y_{CH_3OCH_3} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}}{0.12 \left[1 - \delta (y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + 2y_{CH_3OCH_3} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + 4y_{C_4H_{10}} + 5y_{C_5H_{12}}) \right]} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ conversion} = \frac{0.00142}{0.12 [1 - (1.78 \times 0.00142)]} \times 100$$

$$\%CO_2 \text{ conversion} = 1.186$$

ตัวอย่างการคำนวณ %Selectivity CH_3OCH_3

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{y_{CH_3OCH_3}}{y_{CO_2 \rightarrow product}} \times 100$$

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{2y_{CH_3OCH_3}}{y_{CH_3OH} + y_{CH_4} + y_{CO} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_2H_4} + 4y_{C_2H_2} + 5y_{C_2H_8}} \times 100$$

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{2(0.00018)}{0.000125 + 0.0002 + 2(0.00018) + 0.00051 + 2(7.095E - 05) + 3(2.262E - 05) + 4(1.5E - 06) + 5(0)} \times 100$$

$$\%SelectivityCH_3OCH_3 = \frac{3.6E - 4}{0.00142} \times 100 = 25.35$$

เปอร์เซ็นต์การเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield)

$$\%YieldCH_3OCH_3 = \frac{\%CO_2 conversion * \%Selectivity}{100}$$

$$\%YieldCH_3OCH_3 = \frac{1.186 \times 25.35}{100} = 0.3$$

ตัวอย่างการคำนวณ Rate of reaction of CH_3OCH_3

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = \frac{\%YieldCH_3OCH_3}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 46 \text{ (g / kg}_{cat} * h)$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = \frac{0.3}{100} * 0.00057957 * 60 * 1000 * 46 \text{ (g / kg}_{cat} * h)$$

$$\text{Rate of reaction of } CH_3OCH_3 = 4.8 \text{ g / kg}_{cat} * h$$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂

ตารางภาคผนวก ค-1 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ที่ความดัน 1 บาร์

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
150	12	2646	614	0
	24	2033	365	0
	36	3830	550	0
	48	3390	389	0
	60	2358	290	0
	72	2518	443	0
	84	1957	232	0
	96	1385	443	0
	108	1319	271	0
	120	1333	273	0
180	12	903	3469	82
	24	884	2324	92
	36	898	4323	110
	48	1190	2927	85
	60	1602	2838	86
	72	1264	3276	86
	84	1158	1706	91
	96	1182	3388	80
	108	3066	2762	78
	120	1344	3002	102
210	12	2638	10836	1003
	24	2911	22106	1084
	36	3145	15129	1093

ตารางภาคผนวก ค-1 (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
210	48	3921	18093	1086
	60	6224	14855	1016
	72	5473	2914	1009
	84	7588	16589	902
	96	6623	3234	930
	108	5237	19966	876
	120	5395	14514	842

ตารางภาคผนวก ค-2 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์

อุณหภูมิ (°C)	Time	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
150	12	2646	614	0
	24	2033	365	0
	36	3830	550	0
	48	3390	389	0
	60	2358	290	0
	72	2518	443	0
	84	1957	232	0
	96	1385	443	0
	108	1319	271	0
	120	1333	273	0
180	12	903	3469	432
	24	884	2324	375
	36	898	4323	343
	48	1190	2927	364

ตารางภาคผนวก ค-2 (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	Time	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
180	60	1602	2838	376
	72	1264	3276	344
	84	1158	1706	322
	96	1182	3388	351
	108	3066	2762	311
	120	1344	3002	328
	210	12	2638	10836
24		2911	22106	2358
36		3145	15129	2467
48		3921	18093	2614
60		6224	14855	2488
72		5473	2914	2348
84		7588	16589	2227
96		6623	3234	2226
108		5237	19966	2151
120		5395	14514	2151

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂

ตารางภาคผนวก ค-3 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 1 บาร์

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
150	12	956474	133	0
	24	886581	340	0
	36	1203828	369	0
	48	979801	224	0
	60	1193589	408	0
	72	706603	483	0
	84	538739	502	0
	96	1213385	686	0
	108	859738	771	0
	120	744842	830	0
180	12	1315208	1711	0
	24	516508	1181	0
	36	619677	1312	0
	48	467214	1485	0
	60	1298163	985	0
	72	593715	1056	0
	84	933916	1646	0
	96	1322043	1559	0
	108	1331648	1410	0
	120	766519	2026	0
210	12	1302552	2451	1366
	24	131883	3115	1482
	36	766012	2831	1476

ตารางภาคผนวก ค-3 (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
210	48	794721	3036	1279
	60	644199	3310	1320
	72	1317222	2960	1090
	84	1315354	2672	1122
	96	503764	3003	1220
	108	761684	3167	1252
	120	1130167	2808	1090

ตารางภาคผนวก ค-4 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์

อุณหภูมิ (°C)	Time	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
150	12	7451	120	0
	24	6692	100	0
	36	6857	100	0
	48	7092	162	0
	60	5924	91	0
	72	4797	122	0
	84	5123	93	0
	96	4633	60	0
	108	5518	112	0
	120	4980	77	0
	180	12	7763	418
24		6428	655	92
36		5234	456	110
48		6769	560	85

ตารางภาคผนวก ค-4 (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	Time	Area		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
180	60	8853	500	86
	72	7899	385	86
	84	7994	590	91
	96	6456	204	80
	108	8905	587	78
	120	7240	162	102
	210	12	5694	3060
24		9221	808	1084
36		8695	2760	1093
48		13615	378	1086
60		14723	2897	1016
72		13737	509	1009
84		13768	3062	902
96		19802	768	930
108	12042	3471	876	
120	12811	1572	842	

ตารางภาคผนวก ค-5 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂ ที่ความดัน 10 บาร์ ใช้เวลา
ในกระบวนการรีดักชัน 8 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area				
		CH ₃ OH	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO
150	12	9184	207	0	0	0
	24	10548	219	0	0	0
	36	10405	208	0	0	0
	48	10786	216	0	0	0
	60	10238	175	0	0	0
	72	10641	177	0	0	0
	84	10668	192	0	0	0
	96	11222	189	0	0	0
	108	12313	188	0	0	0
	120	11258	214	0	0	0
180	12	24124	1664	0	0	880
	24	29650	1395	0	0	716
	36	27804	1519	0	0	1036
	48	29195	1463	0	0	1123
	60	28676	1363	0	0	1052
	72	38795	1460	0	0	833
	84	39091	1463	0	0	1060
	96	37630	1430	0	0	995
	108	33075	1460	0	0	934
	120	30568	1468	0	0	963
210	12	27493	8099	0	0	6536
	24	44910	7706	0	0	6149
	36	50847	7632	0	0	6173

ตารางภาคผนวก ค-5 (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area				
		CH ₃ OH	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO
210	48	50481	7766	0	0	6201
	60	48276	7811	0	0	6198
	72	53617	7926	0	0	6358
	84	55092	7442	0	0	6647
	96	54450	7921	0	0	6309
	108	54610	7700	0	0	6380
	120	50476	8202	0	0	6656
240	12	9336	46672	0	0	8379
	24	22503	42550	0	0	7639
	36	32074	41932	0	0	8448
	48	31388	38227	0	0	8109
	60	35800	40703	0	0	8097
	72	34416	39371	0	0	7854
	84	33765	37371	0	0	7860
300	96	31765	37394	0	0	7382
	108	36087	38229	0	0	7432
	120	33572	42681	0	0	7434
	12	2123	90297	10189	6377	108791
	24	8073	87996	10005	6084	101650
	36	4459	84213	9441	5713	100523
	48	3903	84231	9503	5190	97560
60	3278	83751	9553	5529	95891	
72	2191	82286	9320	5419	95387	
84	2224	79555	8832	5036	91217	
96	2168	80991	8965	5040	91699	

ตารางภาคผนวก ค-5 (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	Time (min)	Area				
		CH ₃ OH	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO
300	108	2052	78598	8797	4833	87085
	120	2074	74799	8293	4561	87441
400	12	1808	519575	56138	32011	241197
	24	1039	460380	51817	29202	238365
	36	627	464710	50394	28924	237241
	48	521	486106	53687	30401	238642
	60	271	507997	54351	30520	235991
	72	350	519575	56138	32011	230367
	84	272	492832	53381	32095	236566
	96	227	515038	55703	32804	234224
	108	285	509197	54157	32557	234634
	120	263	558115	57867	34017	242839

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5

ตารางภาคผนวก ค-6 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+HZSM5

Time (min)	Area									
	CH ₃ OH	DME	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	CO
12	2969	1807	90511	4015	6329	12709	0	1670	201	1391
24	4671	2283	106420	5902	9522	10973	0	2773	81	1985
36	3121	1810	114353	8495	14844	15288	854	4828	0	1974
48	3553	2032	132427	14340	26387	26875	1812	10023	234	2091
60	5032	3029	143082	21198	39202	45665	3408	18495	0	2276

ตารางภาคผนวก ค-6 (ต่อ)

Time (min)	Area									
	CH ₃ OH	DME	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	CO
72	2547	1512	151057	31971	55844	73736	6173	32004	358	2161
84	2651	1354	153660	49137	81656	115742	10154	51760	1589	2126
96	2387	921	138321	59753	94404	129405	11653	64688	168	1960
108	2043	645	116988	59865	92652	113906	11372	57592	411	1689
120	1786	368	116367	69141	105894	136536	13070	64722	1931	1774

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5

ตารางภาคผนวก ค-7 ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ZrO₂+K-HZSM5

Time (min)	Area					
	Methanol	DME	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO
12	17061	19183	25038	1024	36	2616
24	13386	12987	27101	1325	59	4066
36	21178	20317	29852	1276	62	4394
48	33194	32764	33699	1322	2	4535
60	30669	30301	29959	860	72	4408
72	28910	29588	29300	861	0	4390
84	27287	26829	32679	726	0	4808
96	27176	28034	30607	629	43	4682
108	26198	28336	31103	532	0	4728
120	29139	28717	30202	567	96	4509