

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง
จากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

วิลาสินี วิสัยจร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
สิงหาคม 2559
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา
วิทยานิพนธ์ของ วิลาสินี วิสัยจร จบนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม
ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์



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

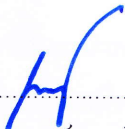
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



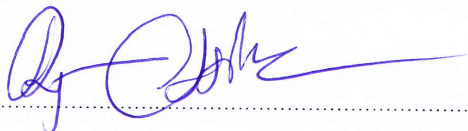
.....ประธาน
(รองศาสตราจารย์ ดร. จุงใจ ปั้นประณต)



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



.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไพรัตน์ เกาตระการวิวัฒน์)



.....กรรมการ
(ดร. คมกฤษ วงศ์ทิมน้อย)

คณะวิศวกรรมศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อมของ
มหาวิทยาลัยบูรพา



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

วันที่ 15 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2559

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ทางวิศวกรรมเคมีฉบับนี้ จะไม่สามารถสำเร็จลงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความเมตตาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ ให้ทุนช่วยเหลือในงานวิจัย เอาใจใส่ และเมตตากรุณาเป็นอย่างดี รองศาสตราจารย์ ดร. จุงใจ ปั้นประมัต ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไพธิน เกาตรการวิวัฒน์ ดร. แดง แซ่เบ๊ และดร. คมกฤษ วงศ์ทิมน้อย คณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ และพี่วสุริ จูติวร ที่ให้คำแนะนำ ตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วน ผู้วิจัยซาบซึ้ง เป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จำกัด มหาชน และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือในการทำงานวิจัย และนางสาวสุทาร์ตน์ ทองรัตแก้ว ที่คอยช่วยเหลือในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณทุนการศึกษา Erasmus Mundus โครงการ Swap and Transfer ที่โอกาสและทุนการศึกษานักเรียนแลกเปลี่ยนที่ประเทศสเปน เป็นเวลา 6 เดือน ณ Chemical Engineering, University of Oviedo ซึ่งได้ทั้งความรู้และประสบการณ์มากมายที่หาไม่ได้ในห้องเรียน ขอขอบคุณ Professor Salvador Ordóñez García และ Assistance Professor Pablo Marín González ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในเรื่องวิทยานิพนธ์ การเรียน และการต้อนรับอย่างอบอุ่น ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พิชาญ สว่างวงศ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะฉัตร วัฒนชัย ที่ให้คำแนะนำในการสมัครทุนการศึกษา

สุดท้ายนี้ต้องขอขอบคุณครอบครัว วิสัยจร ที่คอยสนับสนุนในเรื่องทุนการศึกษาในการเรียนและเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัย ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ที่คอยช่วยเหลือ และน้อง ๆ ในกลุ่ม ไปรเจตทุก ๆ คน

วิลาสินี วิสัยจร

56910165: สาขาวิชา: วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม; วศ.ม. (วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม)

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์/ เมทานอล/ แคลเซียมออกไซด์/

คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน/ เปลือกหอยนางรม

วิลาสินี วิสัยจร: ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์

และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงจากเปลือกหอยนางรมสำหรับปฏิกิริยา

คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (THE COPPER ON ZIRCONIUMDIOXIDE CATALYST AND MODIFIED CALCIUM OXIDE FROM OYSTER SHELL FOR CARBONDIOXIDE HYDROGENATION) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ, D. Eng., 97 หน้า ปี พ.ศ. 2559.

งานวิจัยครั้งนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดเมทานอล โดยเตรียม แคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ บนเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยวิธีการเคลือบแบบแห้ง นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบคุณลักษณะ ทางกายภาพและทางเคมี โดยเครื่องมือ BET, XRD, CO₂-TPD, H₂-TPD และ XANES จากนั้น ทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน การทดสอบ คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลนัยสำคัญ ส่วนทางเคมีพบว่า การเติมแคลเซียม ออกไซด์ลงบน ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โลหะคอปเปอร์ และสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมจาก เปลือกหอยนางรมส่งผลให้มีการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่า แคลเซียมออกไซด์ทางการค้า เนื่องจากมีองค์ประกอบของสารชนิดอื่นปนอยู่ ทำให้เกิดความบกพร่องทางโครงสร้าง และส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลเพียงชนิดเดียว อาจเนื่องมาจากตำแหน่งการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่คายซับที่อุณหภูมิสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ Cu/ZrO₂_CaOcom มีค่าการผลิตเมทานอลสูงสุด 1.6 และ 1.4 มิลลิโมลต่อกรัม ของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันอาจจะเกิด จากตำแหน่งการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยการคายซับอุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ มีเทนร้อยละ 99 และเมทานอล ร้อยละ 1 ส่วนการคายซับที่อุณหภูมิสูงเลือกเกิดเป็นเมทานอลเพียงชนิดเดียว

56910165: MAJOR: CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING; M.Eng.
(CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING)

KEYWORDS: COPPER CATALYST/ METHANOL/ CALCIUM OXIDE/
CARBONDIOXIDE HYDROGENATION/ OYSTER SHELL

WILASINEE WISAIJORN: THE COPPER ON ZIRCONIUMDIOXIDE CATALYST
AND MODIFIED CALCIUM OXIDE FROM OYSTER SHELL FOR CARBONDIOXIDE
HYDROGENATION. ADVISOR COMMITTEE: SOIPATTA SOISUWAN, D.Eng., 97 P. 2016.

The purpose of this research is to study effects of the CaO and the modified CaO on the copper based catalysts for CO₂ hydrogenation. The CaO, the modified CaO and the copper-based catalysts were prepared by dry impregnation method. The physical and chemical properties of catalysts were characterized by means of XRD, BET, CO₂-TPD, H₂-TPD, XANEs. The catalytic activities were reported for CO₂ hydrogenation. The results show that the physical properties of catalysts gave no significant influence on CO₂ hydrogenation. The addition of calcium oxide promoters into catalysts revealed significant effects on chemical properties of catalysts, it can change catalysts to metal site and reducibility easier than catalyst without calcium oxide existing. Calcium oxide catalyst prepared from oyster shell resulted in high ability of CO₂/H₂ adsorption and desorption compared to commercial calcium oxide. Calcium oxide derived from oyster shells that are composed of other substances may cause defects in crystalline structure. Calcium oxide prepared from oyster shell facilitated only formation of methanol possibly because carbon dioxide strongly desorbed at high temperature. Cu/ZrO₂ and Cu/ZrO₂_CaOcom catalysts exhibited the highest methanol products at 1.6 and 1.4 mmol/ g catalyst, respectively. The rate of carbon dioxide hydrogenation may correspond to CO₂ adsorbing sites which is likely to be a rate determining step, CO₂ desorbing sites at low temperature gave two types of products i.e. methane 99 % and methanol 1 %, while as carbon dioxide desorbing sites at high temperature gave only methanol product.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
สมมติฐานงานวิจัย.....	3
ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
การเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	3
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์.....	4
ประโยชน์ที่ได้รับ.....	5
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
ทฤษฎี.....	6
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน.....	6
องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
เครื่องมือวิเคราะห์.....	12
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	27
สารเคมีและวัสดุสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทดลอง.....	27
การเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	28

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
การเตรียมแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง โดยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (CaO_KMn).....	29
การเตรียมแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง โดยไทเทเนียมออกไซด์ (CaO_Ti).....	30
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	30
การวิเคราะห์คุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	31
วิธีการทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ.....	31
วิธีการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	32
วิธีการทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	33
วิธีการทดสอบการคายซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	35
วิธีการทดสอบหาเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ โดยการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปตามพลังงานของรังสีเอ็กซ์.....	35
การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน.....	36
สารเคมี.....	36
การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน.....	36
การวิเคราะห์ข้อมูล.....	37
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	39
แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	39
การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ จากเปลือกหอยนางรม ทดสอบโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	39
การทดสอบหาจำนวนเบสและความแข็งแรงของเบสจากการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	40
ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	41

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพ.....	41
การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี.....	43
การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน.....	53
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	61
ข้อเสนอแนะ.....	62
บรรณานุกรม.....	63
ภาคผนวก.....	67
ภาคผนวก ก.....	68
ภาคผนวก ข.....	72
ภาคผนวก ค.....	74
ภาคผนวก ง.....	91
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	97

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	7
3-1 เครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะ.....	28
3-2 สารตั้งต้นของการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงและการเรียกชื่อ.....	29
3-3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
4-1 การคายชั้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	41
4-2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4-3 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองรับตัวรองรับเซอร์โคเนียออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	48
4-4 อัตราส่วนของ $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์และการสังเคราะห์แก๊สชนิดต่าง ๆ...	6
2-2 การดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2-3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน	9
2-4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง.....	12
2-5 องค์ประกอบของเครื่อง TGA.....	13
2-6 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยวิธีบีเอที.....	14
2-7 ปฏิกิริยาการเกิดเบนซีนจากแก๊สเอทิลที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี.....	15
2-8 ตัวอย่างการทดสอบ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2-9 โครงสร้าง XANES และ EXAFS ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงาน ของอิเล็กตรอน จากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และพฤติกรรมแทรกสอดของอิเล็กตรอน กับอะตอมรอบข้าง.....	20
2-10 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	19
3-1 เครื่องมือทดสอบการดูดซับแก๊สในโตรเจนทางกายภาพ.....	32
3-2 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	33
3-3 เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	34
3-4 กระบวนการในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน.....	38
4-1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	39
4-2 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง.....	40
4-3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4-4 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ก่อนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน.....	43
4-5 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมหลังการเกิดปฏิกิริยา รีดักชันที่อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส.....	45
4-6 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมหลังการเกิดปฏิกิริยา รีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส.....	45
4-7 การคายซับของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-8 ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมหลังจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์โดยแก๊สไฮโดรเจน.....	50
4-9 เส้นสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
4-10 ทดสอบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
4-11 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราการไหลแตกต่างกัน.....	55
4-12 อัตราการเกิดเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราการไหลแตกต่างกัน.....	56
4-13 การเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์.....	57
4-14 การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น มีเทนและเมทานอล ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
4-15 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์เมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและความเป็นมาของปัญหา

จากเหตุการณ์อุณหภูมิของโลกเพิ่มสูงขึ้น ในช่วง 100 ปีที่ผ่านมาถึง ณ ปัจจุบัน อุณหภูมิของบรรยากาศใกล้ผิวดินทั่วโลกโดยเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้น 0.74 ± 0.18 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นข้อมูลของคณะกรรมการระหว่างรัฐบาลว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศของสหประชาชาติ (Intergovernmental panel on climate change: IPCC) (Solomon et al., 2014) สามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิโดยเฉลี่ยของโลกที่เกิดขึ้น ตั้งแต่กลางคริสต์ศตวรรษที่ 20 (ประมาณตั้งแต่ พ.ศ. 2490) เกิดจากการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สเรือนกระจกอย่างชัดเจน แก๊สเรือนกระจกเกิดขึ้นโดยกิจกรรมของมนุษย์ และผลการทำนายนการใช้พลังงานจากกิจกรรมของมนุษย์ ผลกระทบของแก๊สเรือนกระจกต่ออุณหภูมิของบรรยากาศโลก บ่งชี้ว่าอุณหภูมิโดยเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น 1.1 ถึง 6.4 องศาเซลเซียส ในช่วงคริสต์ศตวรรษที่ 21 แก๊สเรือนกระจกที่ถูกควบคุมภายใต้พิธีสารเกียวโต มี 6 ชนิด คือ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), เปอร์ฟลูออโรคาร์บอน (PFCs), ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) มีเทน (CH_4), ไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (HFCs) และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (SF_6) (Raudashoski, Turpeinen, Lenkkeri, Pongracz, & Keiski, 2009) แก๊สเรือนกระจกที่มีผลกระทบต่ออุณหภูมิของบรรยากาศโลกมากที่สุด คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาจากแหล่งธรรมชาติ เช่น กระบวนการหายใจของสิ่งมีชีวิต และกิจกรรมการใช้ชีวิตของมนุษย์ การตัดไม้ทำลายป่า เพื่อสร้างสิ่งอำนวยความสะดวกให้แก่มนุษย์ การใช้พลังงานจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่น การใช้ไฟฟ้า และการคมนาคมขนส่ง นอกจากนี้ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังเกิดจากกระบวนการในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น การผลิตไอน้ำในหม้อต้มน้ำโดยการเผาไหม้เชื้อเพลิง การหมักสุรา และการผลิตไฟฟ้าจากเชื้อเพลิง เป็นต้น ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อการเพิ่มอุณหภูมิของโลกร้อยละ 57 เมื่อเทียบกับแก๊สเรือนกระจกชนิดอื่น ๆ

นักวิทยาศาสตร์หลายหน่วยงานจึงให้ความสำคัญในงานที่เกี่ยวข้องกับการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 capture) การดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 storage) และการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ประโยชน์ (CO_2 utilization) (Li, Zhao, Wei, & Sun, 2013)

งานวิจัยนี้สนใจนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพลังงานเชื้อเพลิงสะอาด เพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ ผ่านปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO_2 hydrogenation reaction) เพื่อการผลิตเมทานอล (CH_3OH) และสารเพิ่มมูลค่าอื่น ๆ โดยที่เมทานอลเป็นสารที่มีมูลค่าในเชิงอุตสาหกรรมสามารถนำไปใช้เป็น เชื้อเพลิง สารเติมเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรม พอร์มาลดีไฮด์ ตัวทำละลาย และใช้ในการขนส่ง โดยนำเมทานอลเติมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบการเติมเมทานอลโดยตรง (DMFC) (Raudashoski et al., 2009; Homs, Toyir, & Piscina, 2013) ปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ ณ อุณหภูมิและความดันปกติ ดังนั้นปฏิกิริยามีความจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activated energy) ที่ปฏิกิริยานั้นต้องการ ทั้งนี้ไม่เพียงแต่จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดียังช่วยให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและลดการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน คือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และสังกะสีออกไซด์ (ZnO) (Grunwaldt, Molenbroek, Topsøe, Topsøe, & Clausen, 2000; Arena et al., 2008) นอกจากนี้ก็วิจัยท่านอื่น ได้ทำการทดสอบความเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นต่อการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ตัวอย่างเช่น $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (Hong, Cao, Deng, & Fan, 2002 & GaO et al., 2003), $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Song, Tan, Xie, Zhang, & Han, 2014), Cu/ZnO/ZrO_2 (Guo, Mao, Lu, Wang, & Wu, 2010), Cu/ZrO_2 (Ma, Yang, Wei, Li, & Sun, 2005; Zhuang, Bai, Liu, & Yan, 2010; Guo, Mao, Lu, Wang, & Wu, 2011) เป็นต้น

งานวิจัยนี้เล็งเห็นถึงความสำคัญในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Cu/ZrO_2) เนื่องจากมีคุณสมบัติช่วยการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ได้ดี และมีเสถียรภาพทางความร้อน (Yang et al., 2006) จากนั้นมีผู้วิจัยอื่นที่ปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมไดออกไซด์โดยการเติมแลนทานเนียมไดออกไซด์ (La_2O_3) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลในปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่าการเติมแลนทานเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้พื้นที่ผิวที่เป็นเบสเพิ่มขึ้น การเลือกเกิดเป็นเมทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนพื้นที่ผิวที่เป็นเบสเพิ่มขึ้น (Guo et al., 2011) งานวิจัยนี้มีความสนใจในการใช้แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีพื้นที่ผิวเป็นเบส และเป็นวัสดุทางธรรมชาติ หาได้ง่ายจากวัสดุทางทะเล มีราคาถูก ได้แก่

เปลือกหอยนางรม (Oyster shell) และมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในของปฏิกิริยา (Soisuwan, Phommachant, Wisaijorn, & Praserttham, 2014)

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบสต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ดังนั้นจึงได้ปรับปรุงประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์ โดยการใช้แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงพื้นผิว ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ผสมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) และแคลเซียมออกไซด์ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ซึ่งแคลเซียมออกไซด์ดังกล่าว สามารถเตรียมจากแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากวัสดุทางธรรมชาติ คือ เปลือกหอยนางรมผสมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต หรือผสมไทเทเนียมเอทอกไซด์ และผ่านกรรมวิธีการเผาผลิตแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงพื้นผิว (Li, Zhao, Chen, Duan, & Chen, 2010; Vieille, Govin, & Grosseau, 2012)

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลกระทบของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดเมทานอล

สมมติฐานของงานวิจัย

1. สามารถเตรียมแคลเซียมออกไซด์ได้จากเปลือกหอยนางรม
2. แคลเซียมออกไซด์มีตำแหน่งการดูดซับสารตั้งต้น ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน
3. ตำแหน่งของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อการเลือกเกิดเมทานอลของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ขอบเขตของงานวิจัย

1. การเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

เตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยใช้สารตั้งต้นของแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรม โดยสารเคมีสำหรับปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์ ปริมาณที่ใช้คิดเป็นร้อยละ 0.7 โดยโมลของสารปรับปรุง อุณหภูมิของกระบวนการแคลซิเนชัน (Calcination) 850 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที

ศึกษาคุณสมบัติที่แตกต่างกันของแคลเซียมออกไซด์ 3 ชนิด ได้แก่ CaO, CaO_Ti และ CaO_KMn ทำการศึกษาดังต่อไปนี้

1.1 โครงร่างผลึกของแคลเซียมออกไซด์ ทดสอบโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

1.2 ปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ ทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (CO₂-temperature programmed desorption, CO₂-TPD)

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปริมาณที่ใช้คิดเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด และใช้ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) เป็นตัวรองรับ แคลเซียมออกไซด์หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง เป็นสารโปรโมเตอร์ ซึ่งองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง ปริมาณที่ใช้คิดเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับทั้งหมด อุณหภูมิของกระบวนการ แคลซิเนชัน 650 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

เพื่อศึกษาคุณสมบัติที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ชนิด ได้แก่ Cu/ZrO₂, Cu/ZrO₂_CaO, Cu/ZrO₂_CaO com, Cu/ZrO₂_CaO_KMn และ Cu/ZrO₂_CaO_Ti ทำการศึกษาดังต่อไปนี้

2.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบโดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (Brunauer-emmett-teller method, BET)

2.2 โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

2.3 ปริมาณเบสและความแข็งแรงของเบสบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

2.4 ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (H₂-temperature programmed desorption, H₂-TPD) หลังจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบโดยวิธีการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

2.5 เลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยวิธีการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption near edge structure, XANES) และคำนวณหาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reducibility)

3. การศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบสถานะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยการทดสอบเวลาที่ใช้

ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และอัตราการไหลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วจึงทำการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนการเกิดปฏิกิริยานำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง อัตราส่วนของสารตั้งต้นของปฏิกิริยารีดักชัน $H_2 : N_2$ คงที่ คือ 1 : 1 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลรวม 30 มิลลิลิตรต่อนาที หลังจากนั้นเข้าสู่ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน อัตราส่วนของสารตั้งต้นและแก๊สไนโตรเจน $CO_2 : H_2 : N_2$ คงที่ คือ 1 : 3 : 1 ทดสอบปฏิกิริยาที่ความดัน 1 บรรยากาศ ลดอุณหภูมิลงเหลือ 250 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลรวมมีค่าเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที

เพื่อศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ชนิดที่มีความองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน ได้แก่ Cu/ZrO_2 , Cu/ZrO_2_CaO , $Cu/ZrO_2_CaO_com$, $Cu/ZrO_2_CaO_KMn$ และ $Cu/ZrO_2_CaO_Ti$ ทำการศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้

- 3.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Rate of reaction)
- 3.2 อัตราการเกิดเมทานอล (Rate of methanol production)
- 3.3 ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (% Conversion)

ประโยชน์ที่ได้รับ

1. สามารถพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์
2. เพิ่มมูลค่าของวัสดุทางทะเลที่เหลือใช้ให้มีค่ามากขึ้น
3. ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันช่วยควบคุมปริมาณการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่ชั้นบรรยากาศได้
4. ทราบผลกระทบของแคลเซียมออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

บทที่ 2

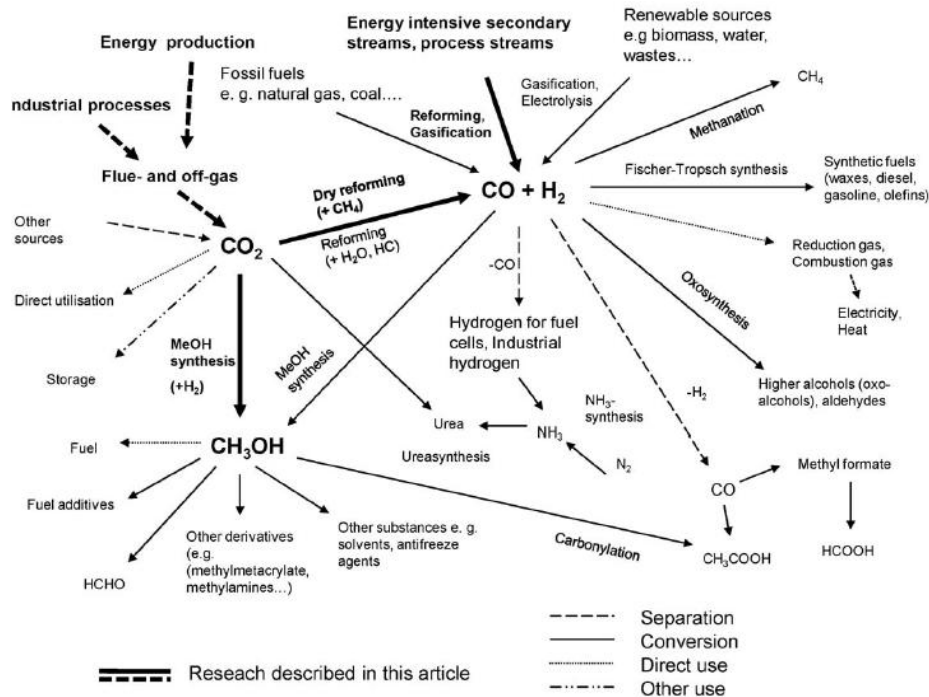
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎี

1. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation reaction)

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน โดยการเพิ่มไฮโดรเจนให้กับโมเลกุล เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวในสารอินทรีย์ คือ มีพันธะคู่หรือพันธะสามที่อะตอมของคาร์บอน โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปจับกับพันธะอะตอมของคาร์บอนจนเกิดเป็นพันธะเดี่ยวรอบ ๆ คาร์บอนครบ 4 พันธะ กระบวนการนี้มีประโยชน์ในด้านเภสัชศาสตร์ และในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี กลไกของการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธีดังภาพที่

2-1



ภาพที่ 2-1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และการสังเคราะห์แก๊สชนิดต่าง ๆ

(Raudashoski et al., 2009)

ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ เช่น กรดฟอร์มิก (HCOOH), ฟอร์มัลดีไฮด์ (CH₂O), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), เมทานอล และมีเทน ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่และมีการทำงานอย่างต่อเนื่อง ได้แก่ โรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม และอุตสาหกรรมขนาดเล็กที่มีการผลิตเป็นงวด ๆ ได้แก่ การผลิตยาและการผลิตสารเคมี เป็นต้น โดยเริ่มจากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ คือ นิกเกิล (Ni) รองลงมา คือ แพลทตินัม (Pt) และแพลลาเดียม (Pd) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะมีความว่องไว และสามารถในการเลือกเกิดในการทำปฏิกิริยาสูง โดยที่ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดังตารางที่ 2-1 ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy) แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ ณ สภาวะมาตรฐาน ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาที่ 6 ค่าพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเป็นลบ ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้ ณ ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสแต่เกิดขึ้นได้ช้า จึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดพลังงานก่อกัมมันต์ ทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้รวดเร็วขึ้น

ตารางที่ 2-1 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

	ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ในคาร์บอนไดออกไซด์	ΔH_R^0 (kJ/mol)	ΔS_R^0 (kJ/mol)	ΔG_R^0 (kJ/mol)
1	$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	283.0	0.0865	257.15
2	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{g})$	30.5	-0.0960	58.66
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	35.5	-0.0680	55.73
4	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	41.0	0.0420	28.98
5	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-49.5	-0.1780	3.9
6	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-165.5	-0.1740	-113.9

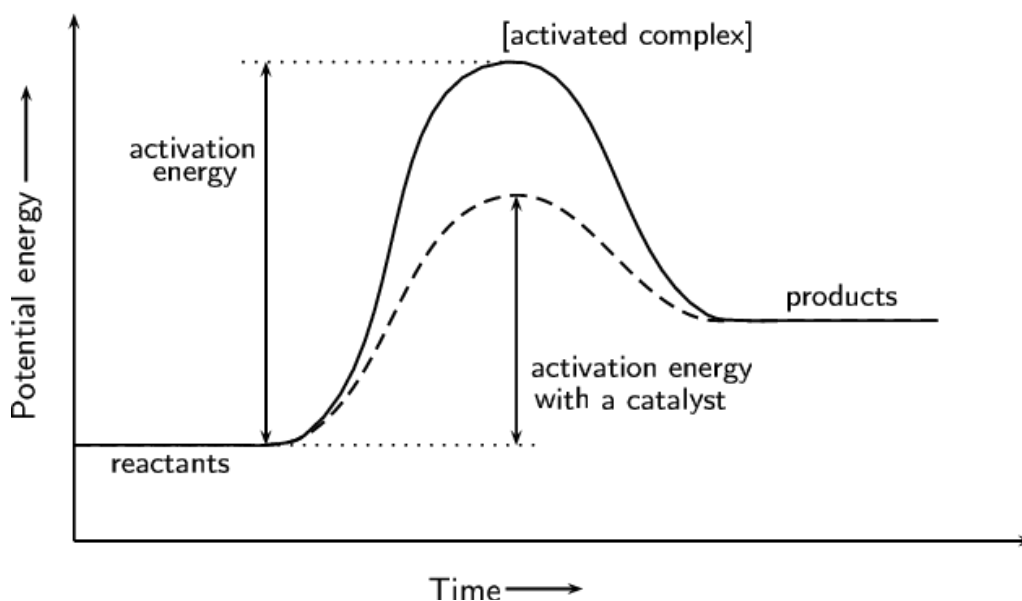
หมายเหตุ: ⁰ คือ สภาวะมาตรฐาน ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญต่อการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ตามกฎอัตรา และสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังสมการที่ 2-1 และ 2-2

$$\text{Rate of CO}_2 \text{ consumption} = k[\text{CO}_2]^m [\text{H}_2]^n \quad (2-1)$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-2)$$

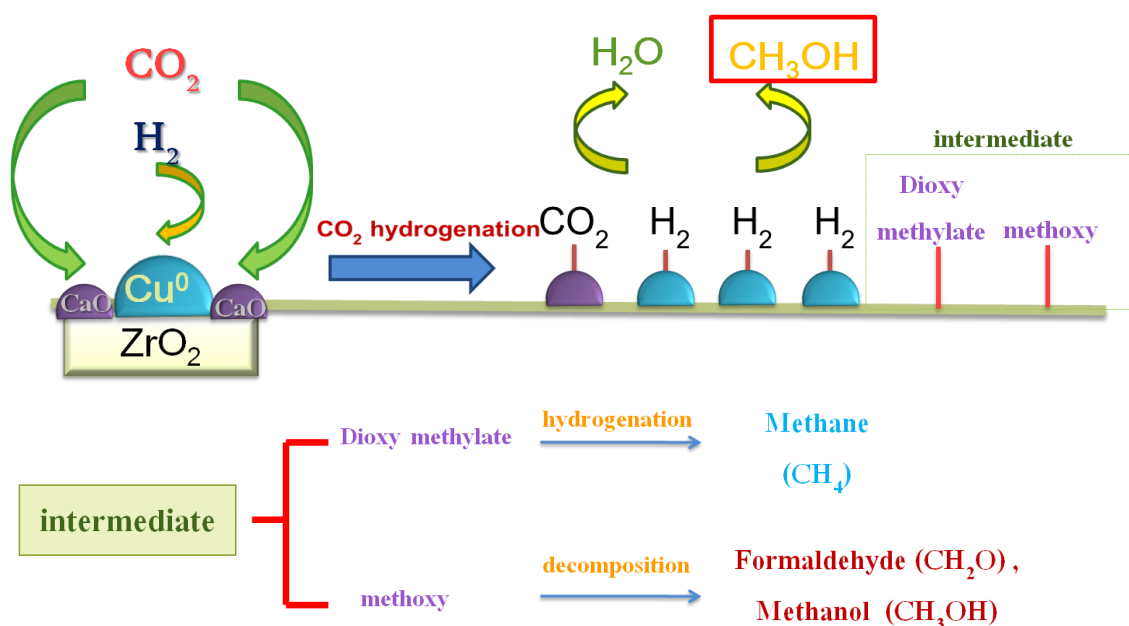
โดยที่ k คือ ค่าคงที่ของอาร์เรเนียส (Arrhenius constant), E_a คือ พลังงานกระตุ้น (Activation energy; J/mol), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant; 8.314 J/mol K), T คือ อุณหภูมิ (Temperature; K) และ A คือ ค่าคงที่ จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับค่าคงที่ของอาร์เรเนียส ส่วนค่า k ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นโดยช่วยไปลดค่าพลังงานกระตุ้นให้ลดลง โดยที่ไม่ไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา แต่จะไปเปลี่ยนกลไกของปฏิกิริยาให้เกิดในทิศทางใหม่ที่มีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำกว่าเดิม ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น



ภาพที่ 2-2 การดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา (Mechanism of reaction and catalysis, n.d.)

ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันในงานวิจัยนี้สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2-3 เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และมีการเติมสารโปรโมเตอร์ คือ แคลเซียมออกไซด์เพื่อช่วยในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในการเกิดปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นเริ่มจาก แก๊สไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารว่องไว

คือ คอปเปอร์ ในส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ และสารโปรโมเตอร์ คือ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์และสารปรับปรุงแคลเซียม ออกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือ เมทานอลและน้ำ มีสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา (Intermediate) คือ ไดออกซีเมทิลเลท (Dioxy methylate) สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน และสารตัวกลางอีกหนึ่งชนิด คือ เมทอกซี (Methoxy) สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวได้ ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O) และเมทานอล



ภาพที่ 2-3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Arena et al., 2008)

2. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษณานุรักษ์, 2547; ธนพล ปาลิกานนท์, นวตล เหล่าศิริรัตน์, สุทธิชัย อัสสะบำรุงวัฒน์ และสุมิตรา จรสโรจน์กุล, ม.ป.ป.)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกได้เป็น 2 แบบ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว เช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และเป็นปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสีย คือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิคพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาในของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งแบบวิวิคพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ และตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิคพันธ์จะประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบกัมมันต์ (Active component) เป็นองค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Supporter) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น และในตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โพรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไว หรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 องค์ประกอบกัมมันต์ เป็นองค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยาเป็นส่วนที่เร่งการปฏิกิริยา ส่วนใหญ่มีองค์ประกอบที่เป็นโลหะทั้งในอุตสาหกรรม การศึกษา และการวิจัย นิยมใช้โลหะเนื่องจากสามารถเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะได้ง่าย โลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็น โลหะทรานซิชัน เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) แพลทตินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) ทองแดง (Cu) และเงิน (Ag)

2.2.2 ตัวรองรับ สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิคพันธ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่เป็นที่รู้จัก ได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) หรืออะลูมินา (Al_2O_3) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) และไทเทเนีย (TiO_2) ซึ่งต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับสมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

2.2.2.1 ต้องเผชิญต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด

2.2.2.2 มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด หรือการบีบอัด

2.2.2.3 มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่าง ๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

2.2.2.4 มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูง หมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

2.2.2.5 มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ช่วยประหยัดต้นทุนได้

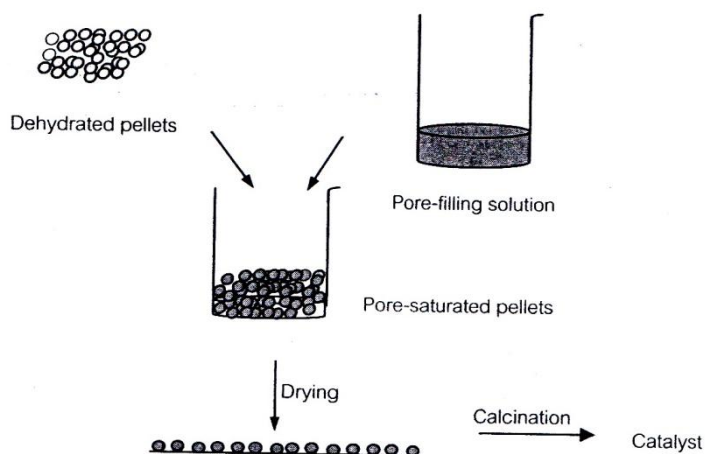
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (โม เมมโมเรีย, 2537)

กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายวิธี ในงานวิจัยนี้ เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation method) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ทั่วไป เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายไม่มีขั้นตอนกระบวนการที่ซับซ้อน แต่จะมีข้อกำหนดในการเตรียมการเคลือบฝัง คือ ความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำ หรือตัวทำละลายอื่น ๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีลักษณะเปียก ถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียก ระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศ หรือเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายที่มีคุณสมบัติเปียกกับตัวรองรับที่นำมาใช้งานโดยทั่วไปโลหะที่เติมลงบนตัวรองรับซึ่งมีปริมาณอยู่ในช่วงร้อยละ 20-40 ของตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้ง และแคลซิเนชันเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตัวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี

3.1 การเคลือบฝังตัวแบบเปียก (Wetness impregnation method) วิธีนี้ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลาย ดังนั้น ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะมีค่าเท่ากับปริมาณเกลือโลหะที่อยู่ในสารละลายเริ่มต้นของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2 การเคลือบฝังตัวชนิดแห้ง (Dry impregnation method) วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม เริ่มต้นโดยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวบนตัวรองรับ โดยหดยุติสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาตร เท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีนี้คือ โลหะที่ต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับ ที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้เคลือบฝัง สามารถเข้าไปใน

รูปพรุนของตัวรองรับ ได้เกือบทั้งหมด มีตกค้างอยู่บนผิวภาชนะที่ใช้ในการเคลือบฝ้งน้อย ซึ่งเหมาะแก่การเติมโลหะที่มีราคาสูง (เช่น Pt Pd และ Ag เป็นต้น) การเตรียมวิธีนี้มีอาจเกิดปัญหาขึ้นเนื่องจากปริมาตรรูปพรุนของตัวรองรับนั้นต่ำ ซึ่งจะทำให้ปริมาตรตัวทำละลายนั้นต่ำไปด้วย และเกลือของโลหะที่ต้องการเติมนั้นละลายในตัวทำละลายได้น้อย ทำให้ไม่สามารถละลายเกลือของโลหะที่ต้องการในการละลายเพียงครั้งเดียว จึงต้องทำการเคลือบฝ้งหลายครั้งโดยค่อย ๆ ละลายเกลือโลหะทีละน้อย ๆ ในตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากับรูปพรุน จากนั้นจึงนำสารละลายนั้นไปทำการเคลือบฝ้ง อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝ้งแล้วให้แห้ง และทำการเคลือบฝ้ง-อบแห้งซ้ำอีก เพื่อให้สามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ



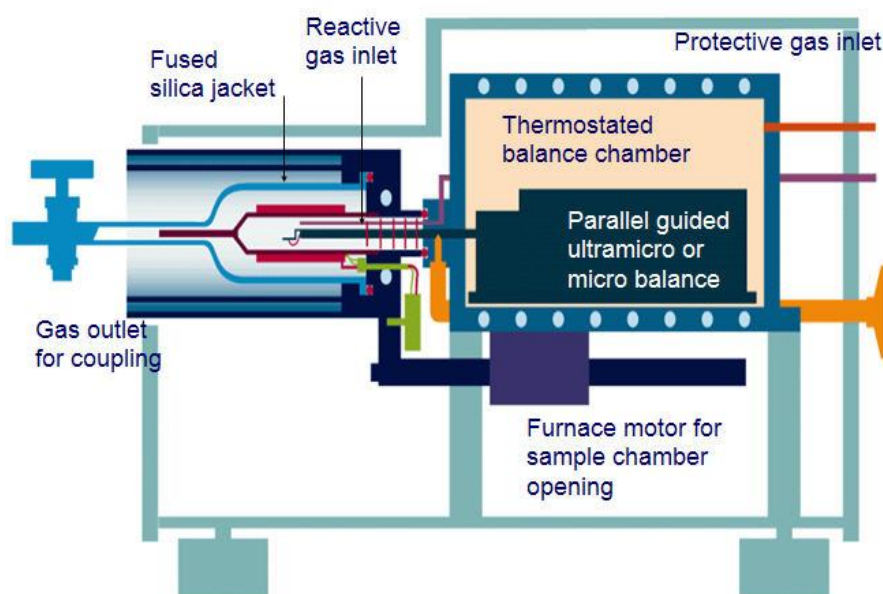
ภาพที่ 2-4 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝ้ง (แม้น อมรสิทธิ์, 2533)

4. เครื่องมือวิเคราะห์

4.1 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

(Thermo gravimetric analysis; TGA) (แม้น อมรสิทธิ์, 2533) เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์สารซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ หรือเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ในขณะที่สารได้รับความร้อนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ โดยน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงของวัสดุตัวอย่าง เปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่มีการเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อน วิธีนี้เหมาะสำหรับการเปลี่ยนแปลงสภาพ ที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส หรือระเหยของน้ำ ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนเฟส หรือการแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) เครื่องมือนี้ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 3 ส่วน คือ เครื่องชั่ง เตาเผา และเครื่องมือที่ควบคุมระบบ การทำงานของเครื่องมือนี้ ประกอบด้วย เครื่องชั่งที่อยู่กึ่งกลางเครื่องที่มีความว่องไว ละเอียด และเชื่อถือได้

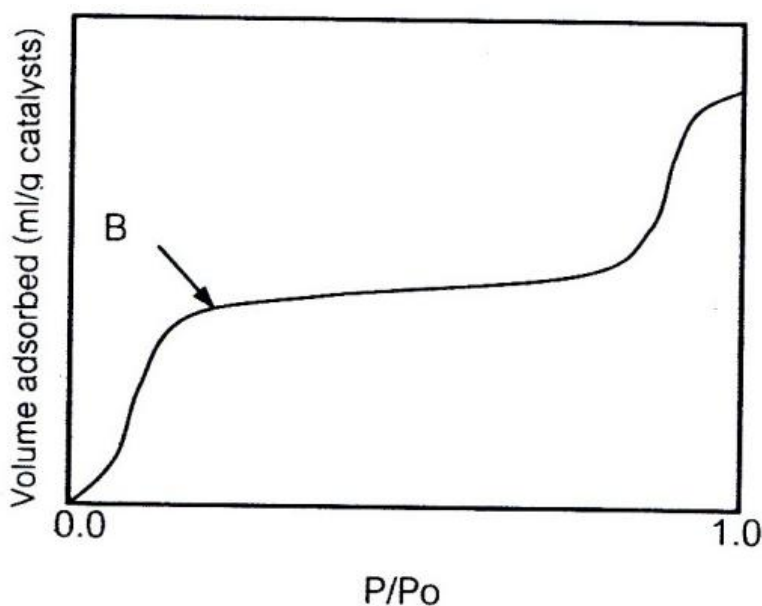
ต่อการเปลี่ยนแปลงสูง (สามารถวัดได้ละเอียดถึง 1 ไมโครกรัม) โดยทั่วไปจะใช้สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใส่อยู่ในช่วง 10-50 มิลลิกรัม ส่วนของเตาเผาสามารถใช้ได้ถึง 1,100 องศาเซลเซียส และเมื่อใส่สารลงไปจะมีการบันทึกค่า เมื่อให้ความร้อน เครื่องจะบันทึกค่าการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักอย่างต่อเนื่อง ผู้ใช้สามารถอ่านค่าที่มีการเปลี่ยนแปลงนั้นจากกราฟที่ได้จากการสลายตัวของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 2-5 องค์ประกอบของเครื่อง TGA (วีระพงศ์ สัจवाल, 2558)

4.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยใช้วิธีบีบอัดหรือการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช่วงองค์ประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2) หรือแก๊สเฉื่อยอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน(Ar) โดยใช้ประโยชน์จาก ไอโซเทอรั่มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีบอัดที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของไนโตรเจน ดังภาพที่ 2-6 จะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่

การดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่เป็น การดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุน ทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว พื้นที่ผิวของของแข็งสามารถคำนวณได้จาก ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในช่วงความดันย่อยต่อความดันไอของแก๊สไนโตรเจน (P/P_0) 0.05-0.35



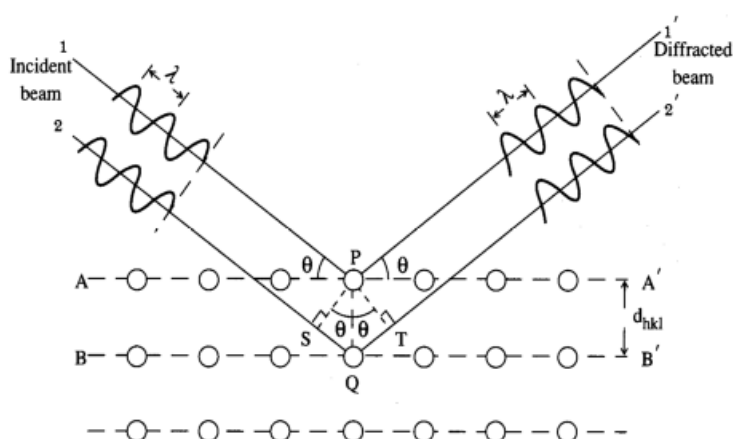
ภาพที่ 2-6 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยวิธีบีอีที (นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณิตา ตังคณานุรักษ์, 2547)

4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณิตา ตังคณานุรักษ์, 2547) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มี อยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยอาศัย หลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน ของรังสีที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล อกสาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถ บ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างได้

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็ง ในระดับอะตอม โดยเป็นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบเป็นผง (Powder x-ray diffraction)

ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิฤภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึกหรือเป็นอสัณฐาน

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้อำนาจรังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในภาพที่ 2-7



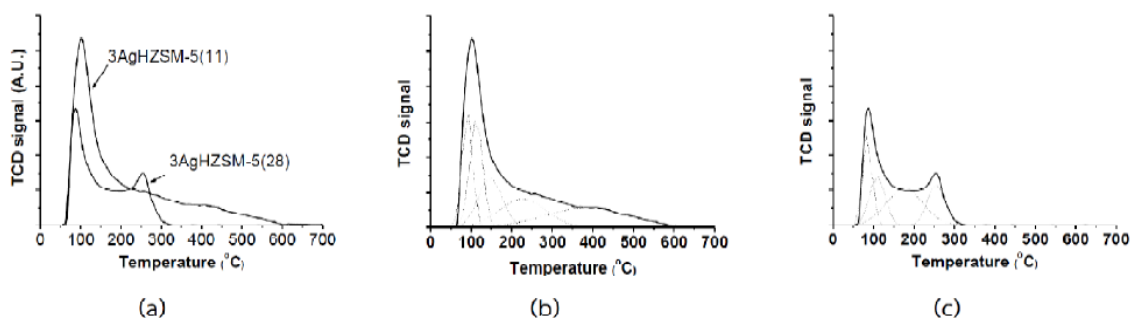
ภาพที่ 2-7 ปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี (นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณิตา ตังคณานุรักษ์, 2547)

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะทำมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สองคือ การเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่าง ๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) จะทำให้เกิดรังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นเฟสต่างกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่า หรือไม่มีสัญญาณการรวมตัวของรังสีเอ็กซ์จากการเลี้ยวเบนหากเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์

4.4 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ

(Temperature programmed desorption; TPD) (อาทิศย์ อัสวสุยี, 2557) เทคนิคการโปรแกรม

อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊ส และตัวดูดซับ (Adsorbent) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว (Active sites) เป็นตำแหน่งกรด สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้นร้อยละ 5-10 ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยา มีตำแหน่งที่ว่างไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับ จะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1-5 ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการ โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD) พื้นที่ใต้กราฟที่แสดงการคายซับ จะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดงถึงความแข็งแรงของตำแหน่งกรดหรือตำแหน่งเบส



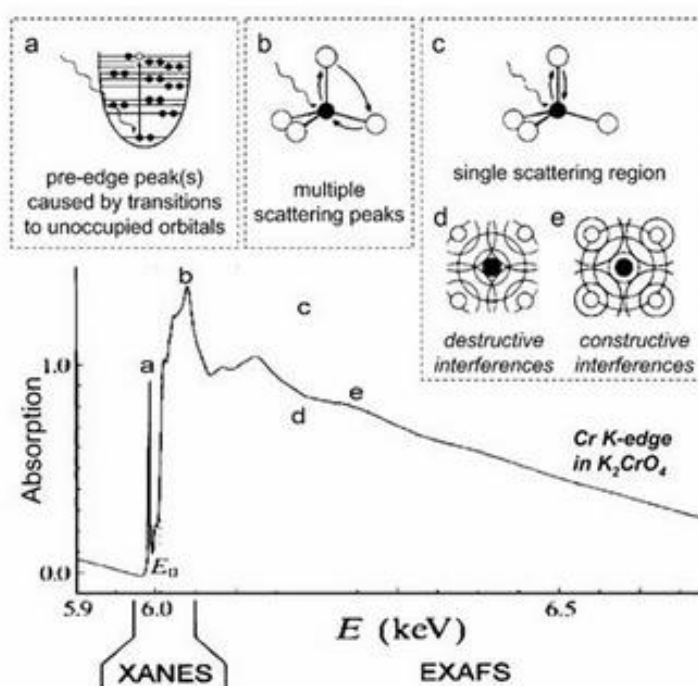
ภาพที่ 2-8 ตัวอย่างการทดสอบ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 3AgHZSM-5(11)

และ 3AgHZSM-5(28) (b) 3AgHZSM-5 (Ausavasukhi, Suwannaran, Limtrakul, & Sooknoi, 2008)

4.5 ดูดซับรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์

เมื่ออะตอมของสารได้รับรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมนั้น อะตอมจะดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมในชั้นพลังงานระดับลึกเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไปอยู่ในชั้นบนสุดที่ยังว่างอยู่ หากรังสีเอ็กซ์มีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวเพียงเล็กน้อย หรือจนกระทั่งอิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอมหากพลังงานรังสีเอ็กซ์มีค่ามากขึ้น การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏเป็น โครงสร้างที่เรียกว่า X-ray absorption near edge structure (XANES) และ Extended

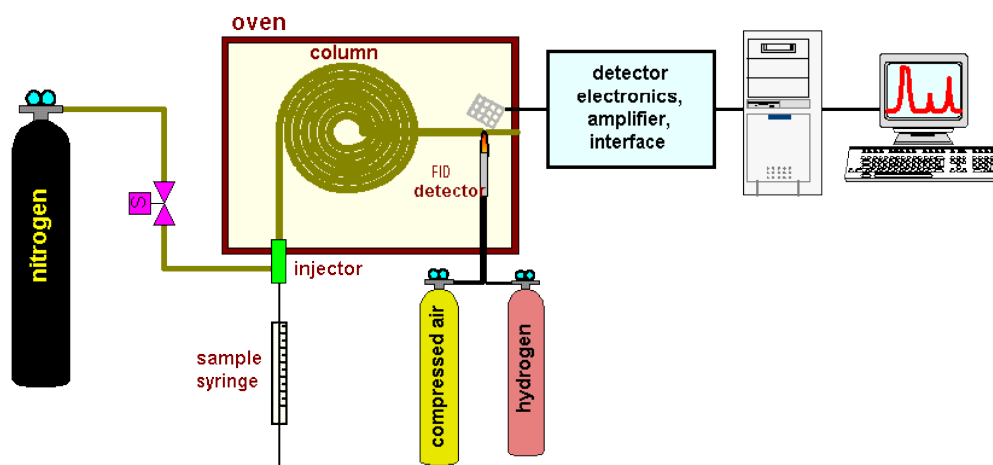
x-ray absorption fine structure (EXAFS) ดังภาพที่ 2-9 แสดงถึงที่มาของโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนและพฤติกรรมแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES จะบอกถึงสถานะทางเคมีของอะตอม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสถานะออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังมีรูปแบบของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เป็นเอกลักษณ์ตามองค์ประกอบทางเคมี จึงสามารถใช้จำแนกชนิดของโมเลกุลหรือสารประกอบได้ สำหรับโครงสร้าง EXAFS นั้นเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์สูงขึ้นซึ่งมีพฤติกรรมเป็นแบบคลื่นซึ่งจะถูกสะท้อนกลับโดยอะตอมตัวอื่น ๆ ที่อยู่โดยรอบ ดังนั้นการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS จึงบอกเกี่ยวกับการจัดเรียงตัวของอะตอมตัวอื่น ๆ ที่อยู่ล้อมรอบอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอม ชนิดของอะตอม และจำนวนของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ การทดลอง EXAFS จึงมีประโยชน์กับการวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นผลึกในระยะสั้น รวมทั้งโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก



ภาพที่ 2-9 โครงสร้าง XANES และ EXAFS ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และพฤติกรรมแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง (Cotte, Susini, Dik, & Janssens, 2010)

4.6 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph; GC) โครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคการแยกสารที่เกี่ยวข้องกับสมดุลการกระจายตัวขององค์ประกอบต่าง ๆ ในตัวอย่างของวัฏภาค 2 ชนิดด้วยกัน คือ วัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile phase) ซึ่งทำหน้าที่พาองค์ประกอบตัวอย่างให้เคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) ซึ่งทำหน้าที่แยกสารผสมให้ออกจากกัน โดยอาศัยความแตกต่างของแรงที่เกิดขึ้นจากการเกิดอันตรกิริยา ระหว่างองค์ประกอบตัวอย่างแต่ละชนิดกับวัฏภาคนิ่ง แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้แก๊สเฉื่อยทำหน้าที่เป็นแก๊สพา (Carrier gas) เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ เหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้แยกสารที่ระเหยง่าย (Volatility) และมีเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ในเทคนิคนี้จะแสดงดังภาพที่ 2-10 ตัวอย่างจะถูกนำเข้าสู่ระบบและเกิดการระเหยเป็นไอที่จุดฉีดสาร (Injector) ใช้คอมพิวเตอร์ในการควบคุมและสื่อสารกับส่วนประกอบต่าง ๆ รับสัญญาณข้อมูลจากดีเทคเตอร์ (Detector) ประมวลผลและการรายงานผลไปที่เครื่องพิมพ์จะแสดงออกมาในรูปของ โครมาโทแกรม (Chromatogram)

ผลที่ได้จากการแยกและตรวจวัดสารที่ออกมาจากคอลัมน์การแยกอย่างต่อเนื่องจนสิ้นสุดการวิเคราะห์ในเทคนิคโครมาโทกราฟี เรียกว่า โครมาโทแกรม ซึ่งให้ข้อมูลที่สำคัญ 2 ชนิด คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดถูกเหนี่ยวรั้งอยู่ในคอลัมน์เรียกว่า “รีเทนชัน ไทม์ (Retention time)” เป็นข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพ หรือบ่งบอกชนิดของสาร ข้อมูลสำคัญอีกชนิดหนึ่ง คือ ความสูงหรือพื้นที่ของพีค (Peak) การที่ผลแยกของสารในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ปรากฏให้เห็นในคอลัมน์ภายหลังการแยก โครมาโทแกรมนั้นเป็นผลเนื่องจากการกระจายตัวขององค์ประกอบแต่ละชนิดในคอลัมน์ภายหลังการแยก หากการแยกเป็นไปตามอุดมคติจะได้พีคของสารแต่ละชนิดที่มีลักษณะเป็นรูปประฆังคว่ำที่สมมาตร (Symmetric peak) โดยการปรับสภาวะการแยกต่าง ๆ ให้เหมาะสมต่อการแยก ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊สพา การเลือกคอลัมน์ชนิดของวัฏภาคนิ่ง ความหนาของฟิล์ม ความยาวของคอลัมน์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ ปริมาณของตัวอย่าง ตลอดจนโปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์ ผลการปรับสภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสมจะทำให้สามารถแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ของตัวอย่างให้ออกจากกันได้ สารแต่ละชนิดจะมีระยะเวลาการอยู่ในคอลัมน์ที่แตกต่างกัน เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณสาร



ภาพที่ 2-10 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (*Components of A Gas Chromatograph, n.d.*)

โดยทั่วไปเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังนี้

4.6.1 แก๊สตัวพา แก๊สตัวพาเป็นแก๊สที่ไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับโมเลกุลของสารตัวอย่าง หน้าที่หลัก คือ นำแก๊สตัวอย่างจากจุดฉีดไปจนถึงดีเทคเตอร์ แก๊สตัวพาต้องเป็นแก๊สเฉื่อยที่นิยมใช้ คือ แก๊สฮีเลียม ไฮโดรเจน หรือไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ของแก๊สเหล่านี้อย่างน้อยร้อยละ 99.99 และต้องไม่มีไอน้ำหรือออกซิเจนปนอยู่ เนื่องจากจะทำให้มีปัญหาในการวิเคราะห์ และไปรบกวนการทำงานของดีเทคเตอร์

4.6.2 อินเจคเตอร์ เป็นส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าเครื่องและระเหยเป็นแก๊ส พร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้ แต่ต้องไม่สูงจนกระทั่งสารตัวอย่างเกิดการสลายตัว

4.6.3 คอลัมน์ เป็นส่วนที่ใช้สำหรับแยกสารที่เป็นส่วนที่สำคัญที่สุดสำหรับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี คอลัมน์มี 2 ประเภท คือ

4.6.3.1 Packed column คอลัมน์ชนิดนี้มีทั้งแบบที่ทำด้วยแก้วและทำด้วยโลหะ มีลักษณะเป็นหลอดที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายในประมาณ 1 ถึง 8 มิลลิเมตร มีความยาวได้ตั้งแต่ 2 ถึง 20 เมตร ถ้ามีความยาวมาก ๆ หลอดคอลัมน์จะถูกขดเป็นวงกลม (Coil) เพื่อให้บรรจุลงในเตา (Oven) ได้

4.6.3.2 Capillary column คอลัมน์ชนิดนี้มีความยาวของคอลัมน์มีค่าตั้งแต่ 10 ถึง 100 เมตร หรือมากกว่านั้น ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง ภายในประมาณ 0.2 ถึง 0.5 มิลลิเมตร

คอลัมน์ชนิดนี้ส่วนใหญ่ทำด้วยซิลิกาสังเคราะห์ตลอดแก้ว มีประสิทธิภาพในการแยกสูงกว่า packed column ถึง 100 เท่า

4.6.4 เตาอบ คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์เอาไว้และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารที่ถูกฉีด การควบคุมอุณหภูมิจะต้องมีความละเอียดถึง 0.1 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิของเตาอบนั้นจะสามารถปรับเปลี่ยนได้ 2 แบบ คือ

4.6.4.1 Isocratic temperature (Isothermal) เมื่อสารประกอบแต่ละชนิดในตัวอย่างมีจุดเดือดใกล้เคียงกันจึงตั้งค่าอุณหภูมิเพียงค่าเดียว

4.6.4.2 ความแตกต่างของอุณหภูมิ (Gradient temperature) เมื่อสารประกอบแต่ละชนิดในตัวอย่างมีจุดเดือดช่วงกว้างจะใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิในการแยกสาร คือ อุณหภูมิของคอลัมน์จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งการแยกเสร็จสิ้น ข้อดีของการทำ ความแตกต่างของอุณหภูมิ คือ สามารถใช้กับตัวอย่างที่มีจุดเดือดกว้างและยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ลงอีกด้วย

4.6.5 เครื่องตรวจวัด เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเพื่อบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาที่ออกมาจากคอลัมน์แล้วเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า และสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าไร ดังนั้นการเลือกเครื่องตรวจวัดจึงควรเลือกให้เหมาะสมกับสารที่จะวิเคราะห์ ชนิดของเครื่องตรวจวัดที่เป็นที่รู้จัก ได้แก่ Flame ionization detector (FID) และ Thermal conductivity detector (TCD)

4.6.5.1 Flame ionization detector (FID) หลักการ คือ สารที่ผ่านไปยังเครื่องตรวจวัด จะแตกตัวเป็นไอออนได้โดยผ่านเข้าสู่เปลวไฟซึ่งมีแก๊สไฮโดรเจนจุดให้ติดไฟ มีอากาศเข้าไปช่วยในการเผาไหม้ เมื่อแก๊สตัวนำ และสารตัวอย่างผ่านไปเครื่องตรวจวัดเข้าสู่เปลวไฟ จะทำให้สารเกิดประจุ (Ionization) เป็นไอออนบวกและลบ ซึ่งไอออนลบจะวิ่งไปที่เปลวไฟส่วน ไอออนบวกจะวิ่งไปที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) และให้สัญญาณกับเครื่องตรวจวัดมักใช้กับการวัดสารอินทรีย์ แต่ไม่ดีกับแก๊สบางชนิด เช่น ในกลุ่มแก๊สมีตระกูล (Noble gas) แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และอื่น ๆ แต่ต้องระวังเรื่องการมีไอน้ำ ดังนั้นควรใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 100 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยออกให้หมด

4.6.5.2 Thermal conductivity detector (TCD) ประกอบด้วยใยเส้นลวด (Filament) ที่ทนความร้อนอยู่ตรงกลางหลอดเล็ก ๆ หรือแท่งโลหะ ที่แก๊สต้องผ่านเข้าไป ใยเส้นลวดจะถูกทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า เมื่อผ่านสารที่ถูกแยกพร้อมแก๊สตัวพาไปยังเส้นลวดจะเป็นตัวนำความร้อนออกจากใยเส้นลวด ทำให้ความร้อนของใยเส้นลวดเปลี่ยนแปลงเมื่อปรับ

ความร้อนของใยเส้นลวดทำให้เท่าเดิม โดยปรับความต้านทานของ วงจรไฟฟ้าจะทำให้เกิดสัญญาณ ส่งเข้าเครื่องบันทึกผล (Recorder) ซึ่งขนาดของสัญญาณจะสัมพันธ์กับปริมาณของสารตัวอย่าง

4.6.6 ตัวบันทึก การใช้คอมพิวเตอร์และซอฟต์แวร์เพื่อประมวลผล โดยการแปลง สัญญาณ ไฟฟ้าที่ได้จากคิเทคเตอร์เป็น โครมาโทแกรม

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันการสังเคราะห์เมทานอลสามารถเกิดได้จากการนำแก๊สสังเคราะห์ เช่น $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ มาทำปฏิกิริยากัน การเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือคาร์บอน ไดออกไซด์ ไฮโดรจิเนชัน โดยการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน นั้นสามารถเป็นการนำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในชั้นบรรยากาศมาใช้ให้เกิดประโยชน์ เป็นการช่วยควบคุม การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์สู่ชั้นบรรยากาศ และเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเลือกเกิดเป็น เมทานอลได้ดี (Raudashoski et al., 2009) สามารถเกิดได้ตั้งสมการที่ 2-5 โดยที่การเกิดปฏิกิริยานั้น ไม่สามารถเกิดได้เองที่ความดันปกติและสภาวะอุณหภูมิห้อง ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อ ช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ทั่วไปเป็น โลหะ ได้แก่ เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) แพลทตินัม (Pt) และทองแดง (Cu) เป็นต้น



จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดง หรือคอปเปอร์ สามารถให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวน อะตอมคาร์บอนสูง การเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว และเสียค่าใช้จ่าย ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงให้เหมาะสมต่อผลิตภัณฑ์ ที่ต้องการ นอกจากนี้ส่วนประกอบที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวรองรับ ซึ่งต้องมียึดประกอบ ที่มีพื้นที่ผิวหน้าสูงเพื่อให้สารว่องไวเกาะอยู่บนผิวหน้า แม้บางครั้งตัวรองรับอาจทำหน้าที่ ในการเร่งปฏิกิริยาด้วย โดยทั่วไปตัวรองรับที่รู้จักกันดี คือ ซิลิกา (SiO_2) หรืออะลูมินา (Al_2O_3) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolite) และไทเทเนีย (TiO_2) เป็นต้น

โดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ในการทำปฏิกิริยา คือ คอปเปอร์ แต่เนื่องจากคอปเปอร์นั้น ง่ายต่อการเกิดการหลอมรวมตัว (Sintering) เมื่อมีการใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ จึงจำเป็นต้องมี โลหะจำพวกออกไซด์เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากทำให้เพิ่มเสถียรภาพป้องกันการรวมตัวกัน (Hughes, 1994) ในช่วงแรกนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO (Grunwaldt et al., 2000) ในการ ทำปฏิกิริยาโดยพบว่า ซิงค์ออกไซด์ช่วยในการกระจายของโลหะคอปเปอร์

Arena et al. (2007) ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบย้อนกลับ (Reverse co-precipitation) ภายใต้การแผ่รังสีอัลตราซาวด์ (Ultrasound irradiation) สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อการผลิตเมทานอล พบว่าการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ลงไปช่วยทำให้พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ได้ดีขึ้นและมีความน่าสนใจ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ ทางการค้าอีกหนึ่งปีต่อมา Arena et al. (2008) ได้ศึกษาการเพิ่มเติมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดิม คือ Cu/ZnO/ZrO₂ และเติมซิงค์ออกไซด์เป็นตัวโปรโมเตอร์ พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เป็นตัวโปรโมเตอร์ช่วยในการกระจายตัวและการทำปฏิกิริยาของโลหะคอปเปอร์ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น

Gao et al. (2013) ได้ศึกษาอิทธิพลของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Zn/Al/Zr สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เพื่อการผลิตเมทานอล เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีองค์ประกอบของ (Cu²⁺ : Zn²⁺ = 2) และสัดส่วนของ Zr⁴⁺ : (Al³⁺ + Zr⁴⁺) ในสัดส่วนระหว่าง 0-0.7 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่องค์ประกอบของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน ผลการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์และการกระจายตัวมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ สัดส่วนของ Zr⁴⁺ : (Al³⁺ + Zr⁴⁺) = 0.3 หลังจากนั้นจึงมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามจำนวนพื้นที่ผิวที่เป็นเบสมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ถึงแม้ว่าค่าการใช้ไปของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ conversion) นั้นจะอ้างอิงตามจำนวนของพื้นที่ผิวของการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของเมทานอลนั้น จะอ้างอิงตามจำนวนพื้นที่ผิวที่เป็นเบสบนตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดเมื่อสัดส่วนของ Zr⁴⁺ : (Al³⁺ + Zr⁴⁺) = 0.3

Song et al. (2014) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ เพื่อการสังเคราะห์เมทานอลตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและของคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นและเป็นการปรับปรุงการกระจายตัว และความสามารถในการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ลงไป มีผลทำให้ขนาดของคอปเปอร์ใหญ่ขึ้นหลังจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และจากการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed-bed พบว่าการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 3 โดยโมลนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรและมีความสามารถดีที่สุด

Angelo et al. (2015) ศึกษาการตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยทำการเปลี่ยนสารโปรโมเตอร์เป็น ZrO_2 , CeO_2 และ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 วิธี คือ วิธีโซลเจล (sol-gel) และวิธีตกตะกอนร่วม ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการทดลอง คือ 30CuO-ZnO-ZrO_2 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และทำการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสนั้น มีค่าร้อยละการใช้ไปของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 23 ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลร้อยละ 33 และค่าการผลิตเมทานอล 331 กรัมเมทานอลต่อกิโลกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 50 บาร์ (bar) และ GHSV 10,000 ต่อชั่วโมง

Xiao, Mao, Guo, & Yu. (2015) ศึกษาผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO โดยการเติม TiO_2 , ZrO_2 และ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ เตรียมโดยวิธี Oxalate co-precipitation สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเพื่อการผลิตเมทานอล ผลการทดลองพบว่า การเติมสารลงในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นช่วยปรับปรุงการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์ และค่าความจุในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน จากการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าการใช้ไปของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ รองลงมา คือ ZrO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ

จากผลการทดลองที่ผ่านมาทำให้ทราบว่าเซอร์โคเนียมไดออกไซด์นั้นมีผลดีต่อการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ และมีความเสถียรภาพต่อความร้อนสูง ดังนั้น สามารถเพิ่มค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ผู้วิจัยจึงนำ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์มาใช้เป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วและส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เมทานอลในปริมาณที่สูงขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ได้ทำการศึกษาอย่างหลากหลาย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว สามารถเตรียมได้หลายโดยวิธีการ ดังนี้

Ma, Yang, Wei, Li, & Sun. (2005) ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ที่มีเฟสต่างกัน คือ ออสันฐาน (Amorphous) โมโนคลินิก (Monoclinic) และเตตระโกนอล (Tetragonal) สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบผง ผลการทดลองที่ได้คือ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสเป็นเตตระโกนอลนั้นมีการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์สูงที่สุด และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

Zhuang, Bai, Liu, & Yan. (2010) ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ในการสังเคราะห์เมทานอล สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ การเตรียมแบบตกตะกอนสัดส่วน (Fractional precipitation)

การเคลือบฝังและการตกตะกอน (Impregnation-precipitation) และปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state reaction) ทำการวิเคราะห์ และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีที่แตกต่างกันนั้นส่งผลถึงโครงสร้างทางกายภาพ และการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ แตกต่างกัน ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับแรงกระทำระหว่างคอปเปอร์และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ มากกว่าพื้นที่ผิว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังและการตกตะกอนนั้น พบว่ามีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีที่สุด และมีแรงกระทำระหว่างคอปเปอร์และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ แข็งแรงที่สุด ซึ่งจะสามารถอธิบายได้ในค่าการใช้ไปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และค่าผลได้ของเมทานอลสูง

Guo et al. (2010) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/ZrO₂ สำหรับปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของกลีเซอรินไนเตรต (Glycine-nitrate) ผลการทดลองพบว่าคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรง เนื่องจากอิทธิพลขององค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ในกระบวนการเผาไหม้ การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ แสดงเป็นแนวโน้มของกราฟภูเขาไฟเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของกลีเซอริน (Glycine) จากร้อยละ 50-150 ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางกายภาพขึ้นกับอุณหภูมิ ในการเผาไหม้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของกลีเซอรินร้อยละ 50 นั้นมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาคีที่สุด นอกจากนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่เพียงแต่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์เพียงอย่างเดียว แต่ขึ้นอยู่กับเฟสของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์อีกด้วย

หลังจากนั้นมีการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดย Guo et al. (2011) ทำการทดสอบการเติมแลนทานัม (La) ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของยูเรีย และไนเตรต ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนแลนทานัม ทำให้คอปเปอร์มีพื้นที่ผิวมากขึ้น และมีพื้นที่ผิวที่เป็นเบสเพิ่มมากขึ้น ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่า ค่าการใช้ไปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ เป็นไปในทิศทางเดียวกัน และค่าการเลือกเกิดของเมทานอลในช่วงแรกนั้นเป็นไปตามค่าของการกระจายตัวของพื้นที่ผิวที่เป็นเบสบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดเมทานอลที่สูงที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากการเติม แลนทานัมร้อยละ 5 ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการเติมแลนทานัมส่งผลให้จำนวนพื้นที่ผิวเป็นเบสเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลเพิ่มขึ้น แต่การเลือกใช้แลนทานัมนั้น เป็นสารเคมีที่หายาก และมีราคาแพง งานวิจัยมีความสนใจในการเลือกใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทั้งนี้ เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์ มีพื้นที่ผิวเป็นเบส และเป็นวัสดุทางธรรมชาติ หาได้ง่ายจากวัสดุทางทะเล คือ เปลือกหอยนางรม มีราคาถูก และมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในของปฏิกิริยา มีผู้วิจัยท่านอื่นที่มีการนำแคลเซียมออกไซด์มาใช้ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนี้

เจนวิทย์ พรหมประสิทธิ์ (2554) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจน ผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแก๊สชีวภาพด้วยไอน้ำที่ส่งเสริมด้วยการดูดซับ คือ กระบวนการที่รวมกระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้าด้วยกัน แคลเซียมออกไซด์ถูกเลือกมาเป็นตัวดูดซับเพราะว่ามีความจุการดูดซับสูงสุด (ร้อยละ 78.6) เมื่อเปรียบเทียบกับ Li_2ZrO_3 , $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$, Na_2ZrO_3 และ Li_4SiO_4 การทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (450, 500, 550 และ 600 องศาเซลเซียส) ผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงค่าความจุการดูดซับที่มากที่สุดที่ 600 องศาเซลเซียส (0.2849 กรัมของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกรัมของแคลเซียมออกไซด์)

Soisuwan et al. (2014) ทำการศึกษาการวิเคราะห์คุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวัสดุทางทะเล 3 ชนิด คือ กระดองปลาหมึก (Cuttlebone) เปลือกหอยแมลงภู่ (Mussel shell) และเปลือกหอยนางรม (Oyster shell) โดยทำการเปรียบเทียบการผลิตแคลเซียมออกไซด์ภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนและไนโตรเจน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะพบว่า เลือกสภาวะที่ใช้ในกระบวนการแคลซิเนชัน คือ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเปลือกหอยนางรมภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนมีจำนวนพื้นที่ผิวที่เป็นเบสและพื้นที่ผิวมากที่สุด เนื่องจากการมีคุณสมบัติที่มีพื้นที่ผิวเป็นเบสนั้นช่วยเพิ่มการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีค่าการเลือกเกิดเมทานอลที่สูง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวัสดุทางทะเล คือ เปลือกหอยนางรม โดยมีการเติมแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกหอยนางรมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน และนอกจากนี้ในงานวิจัยที่มีการปรับปรุงประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์ โดยการนำแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงพื้นที่ผิว ได้แก่

Li et al. (2010) ทำการศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ลงบนตัวดูดซับแคลเซียมออกไซด์ ในวัฏจักรของกระบวนการแคลซิเนชันและคาร์บอนเนชันจำนวนหลายครั้ง ในการทดลองเป็นการเปรียบเทียบระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และแคลเซียมคาร์บอเนตที่เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

ช่วยปรับปรุงอัตราการเกิดวัฏจักรคาร์บอนชั้นของตัวดูดซับโดยใช้เวลา 257 วินาที ค่าสัดส่วนโดยมวลของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตต่อแคลเซียมคาร์บอเนตร้อยละ 0.5-0.8 เป็นค่าที่ดีที่สุดที่สามารถเกิดวัฏจักรคาร์บอนชั้นและแคลซิเนชันที่ยาวนาน โดยใช้อุณหภูมิ 660-710 องศาเซลเซียส การเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตให้ยาวนานขึ้น โดยมีค่าการใช้ไปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 0.35 หลังจากผ่านไป 100 วัฏจักร แคลเซียมคาร์บอเนตมีค่าการใช้ไปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพียง 0.16 และการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจะลดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมคาร์บอเนตหลังจาก 1 วัฏจักร แต่ยังคงรักษาให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนอยู่ในระหว่าง 26-175 นาโนเมตรในวัฏจักรหลายครั้ง ซึ่งในการคำนวณผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในวัฏจักรของกระบวนการแคลซิเนชันและคาร์บอนชั้น และช่วยลดจำนวนของการใช้ตัวดูดซับให้น้อยลง

Vieille, Govin, & Grosseau. (2012) ทำการปรับปรุงโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์เตรียมตัวดูดซับแคลเซียมออกไซด์โดยวิธีการเคลือบฝัง กับสัดส่วนโดยโมลที่แตกต่างกันของไทเทเนียมเอทอกไซด์ ($Ti(C_2H_5O)_4$) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การนำร้อยละ 50 ของไทเทเนียมเอทอกไซด์ร่วมกับแคลเซียมออกไซด์ มีความสามารถในการดูดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงสุด ซึ่งมีการเปรียบเทียบจากผลการทดลองการดูดซับในโดรเจนทางกายภาพ พบว่ามีพื้นที่ผิวสูงและมีปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่ และมีเสถียรภาพอย่างมากในวัฏจักรคาร์บอนชั้นและแคลซิเนชัน ปริมาณไทเทเนียมสูงในโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์ทำให้การหลอมรวมตัวของอนุภาคทำให้มีเสถียรภาพ

ในงานวิจัยนี้เป็นการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 โดยเลือกใช้แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมเป็นสารโปรโมเตอร์ และทำการปรับปรุงโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและไทเทเนียมเอทอกไซด์

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงอุปกรณ์และวิธีการทดลอง ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการทดลองของงานวิจัยนี้ให้ถูกต้องตามขั้นตอนที่กำหนดไว้ ประกอบด้วยหัวข้อดังต่อไปนี้ สารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทดลอง การเตรียมแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ การวิเคราะห์คุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

สารเคมีและวัสดุสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก จากห้างหุ้นส่วนจำกัด พีพีเอ็ม เคมีคอล
2. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จาก Nanyo manufacturing complex
3. โปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก จาก Carlo erba reagent
4. ไทเทเนียมเอทอกไซด์ ร้อยละ 20.9 โดยน้ำหนักจาก Sigma-aldrich
5. เปลือกหอยนางรม บดขนาด 350 เมช (Mesh)

อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทดลอง

1. อุปกรณ์ในการเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง
ครกบดละเอียด อุปกรณ์สำหรับคัดขนาด (Sieve) 350 เมช ครุชีเบิล (Crucible) สำหรับการทดสอบการสลายตัวของแคลเซียมออกไซด์ โดยเครื่องมือทดสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน และเตาเผา (Furnance) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส
2. อุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์
ครกบดละเอียด จานแก้ว ซ้อนตักสาร หลอดหยด บีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร แท่งแก้วคน ครุชีเบิล เตาอบ และเตาเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส
3. เครื่องมือในการวิเคราะห์คุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ รายละเอียดดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 เครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะ

เครื่องมือวิเคราะห์	การวิเคราะห์คุณลักษณะ
1. เครื่องมือทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)	เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของ แคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ ปรับปรุง เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวเร่ง ปฏิกิริยา
2. เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)	เพื่อหาปริมาณเบสและความแข็งแรง ของเบสของแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง เพื่อหาปริมาณเบสและความแข็งแรงของ เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านปฏิกิริยา รีดักชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
3. เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สไฮโดรเจน ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)	เพื่อหาปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดูด ซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากปฏิกิริยารีดักชัน ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
4. เครื่องมือทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ทางกายภาพ (ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ม.บูรพา)	เพื่อหาพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม แคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ ปรับปรุง เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เครื่องมือทดสอบการดูดซับรังสีเอกซ์ของ อะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงาน ของรังสีเอ็กซ์ (สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จ.นครราชสีมา)	เพื่อหาเลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

การเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

การเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง โดยการนำเปลือกหอยนางรม ซึ่งเป็นสารเหลือทิ้งจากบริเวณริมชายฝั่ง ตำบลอ่างศิลา จังหวัดชลบุรี มีองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุทางธรรมชาติ ผสมกับสารปรับปรุง โดยวิธีการ

เคลือบผงแบบแห้ง หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุ เมื่อได้รับความร้อน ด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analysis ได้อุณหภูมิในการแคลซิเนชันในบรรยากาศของออกซิเจน คือ 850 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจึงนำเปลือกหอยนางรมไปผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน ได้เป็นแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง CaO_KMn และ CaO_Ti ในสัดส่วนของสารปรับปรุงร้อยละ 0.7 โดยโมลของสารปรับปรุง สารตั้งต้นของการเตรียมแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และการเรียกชื่อดังตารางที่ 3-2 การเตรียมแคลเซียมออกไซด์สามารถเตรียมได้โดยวิธีการเคลือบผงแบบแห้ง

ตารางที่ 3-2 สารตั้งต้นของการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และการเรียกชื่อ

การเรียกชื่อ	สารปรับปรุง	สัดส่วนเปลือกหอยนางรม : สารปรับปรุง (กรัม : กรัม)
CaO	-	-
CaO_KMn	KMnO ₄	17.6785 : 0.3957
CaO_Ti	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	17.6785 : 1.3651

1 การเตรียมแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (CaO_KMn)

1.1 นำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยนางรม อบในตูบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตที่ปราศจากความชื้น 17.6785 กรัม

1.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต โดยนำโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.3957 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ และละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

1.3 หยอดสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตลงบนเปลือกหอยนางรม จำนวน 17.6785 กรัม โดยวิธีการเคลือบผงแบบแห้งจนสารละลายหมด

1.4 นำแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงที่เตรียมได้ นำมาไล่ความชื้นโดยการนำไปอบในตูบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

1.5 นำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน จึงได้อุณหภูมิในการแคลซิเนชัน เพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนต เป็นสารประกอบออกไซด์ จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิของการแคลซิเนชัน คือ 850 องศาเซลเซียส

1.6 หลังจากนั้นนำไปแคลซิเนชันที่บรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ระยะเวลา 2 ชั่วโมง

2 การเตรียมแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยไทเทเนียมออกไซด์ (CaO-Ti)

2.1 นำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยนางรม มาอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตที่ปราศจากความชื้น 17.6785 กรัม

2.2 เตรียมสารละลายไทเทเนียมออกไซด์ โดยนำไทเทเนียมออกไซด์น้ำหนัก 0.1271 กรัม ลงในบีกเกอร์ และละลายด้วยเอทานอล ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

2.3 หยอดสารละลายไทเทเนียมออกไซด์ บนเปลือกหอยนางรมจำนวน 1.3651 กรัม โดยวิธีการเคลือบฝูแบบแห้ง

2.4 นำสารที่เตรียมได้มาไล่ความชื้น โดยอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 12 ชั่วโมง

2.5 นำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน จึงได้อุณหภูมิในการแคลซิเนชัน เพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอเนต เป็นสารประกอบออกไซด์ จากการทดลอง พบว่าอุณหภูมิของการแคลซิเนชัน คือ 850 องศาเซลเซียส

2.6 หลังจากนั้นนำไปแคลซิเนชันที่บรรยากาศของออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ระยะเวลา 2 ชั่วโมง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ บนตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงนั้น โดยคำนวณปริมาณเกลือโลหะที่ใช้เพื่อเตรียมโลหะคอปเปอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด หลังจากปฏิกิริยารีดักชัน กรรมวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้วิธีการเคลือบฝูแบบแห้ง ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต โดยนำคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต 4.2280 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

2. หยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ในเตรตไตรไฮเดรต บนตัวรองรับจำนวน 10 กรัม ซึ่งได้จากการผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์ จำนวน 9 กรัม และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง (CaO_Ti หรือ CaO_KMn) จำนวน 1 กรัม จนกระทั่งเต็มรูพรุนของตัวรองรับ นำไปอบไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และนำกลับมาหยดสารละลายซ้ำ และอบไล่ตัวทำละลาย จนกระทั่งสารละลายที่เตรียมไว้ ถูกใช้จนหมด นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ นำมาอบไล่ความชื้นอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 12 ชั่วโมง

3. นำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน และได้อุณหภูมิสำหรับการแคลซิเนชัน เพื่อเปลี่ยนสารประกอบเกลือของโลหะในเตรต เป็นโลหะออกไซด์ จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิของการแคลซิเนชัน คือ 650 องศาเซลเซียส

4. จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเผาที่บรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้จึงได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังตาราง 3-3

ตารางที่ 3-3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวรองรับในการทำปฏิกิริยา (Active site)	ตัวรองรับ
Cu/ZrO ₂	Cu	ZrO ₂
Cu/ZrO ₂ _CaO	Cu	ZrO ₂ _CaO
Cu/ZrO ₂ _CaOcom	Cu	ZrO ₂ _CaO com
Cu/ZrO ₂ _CaO_KMn	Cu	ZrO ₂ _CaO_KMn
Cu/ZrO ₂ _CaO_Ti	Cu	ZrO ₂ _CaO_Ti

การวิเคราะห์คุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และ ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ หรือ แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

1. วิธีการทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ

ทำการทดสอบ ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา โดยใช้สารตัวอย่างจำนวน 0.5 กรัม นำไปผ่านกระบวนการกำจัดโมเลกุลของแก๊สบริเวณผิว (Outgassing) ที่อุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำไปทดสอบการดูดซับแก๊ส

ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน โดยทำการทดลองในช่วงความดันค่าจริงต่อความดันไอของไนโตรเจน (P/P_0) อยู่ในช่วง 0.05 ถึง 0.35 ซึ่งจะได้การทดลองทั้งหมด 7 จุดการทดลองค่าจากการทดลองนำไปคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งรายงานในหน่วยตารางเมตรต่อกรัม ตัวอย่างเครื่องมือทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ และตัวอย่างผลการทดลองการทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ ดังภาพที่ 3-1



ภาพที่ 3-1 เครื่องมือทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (*BET Surface Area Analyzers*, n.d.)

2. วิธีการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ทำการทดลอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยใช้สารตัวอย่างจำนวน 0.5 กรัม ในแท่นทดสอบอัดสารตัวอย่างให้แน่น ทำการทดสอบโดยใช้เครื่องมือ X-ray diffractometer รุ่น SIEMENS D 5000 โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่ 40 กิโลโวลต์ และ 40 มิลลิแอมป์ รังสีจะถูกกรองด้วยตัวฟิลเตอร์ $\text{Ni-}\beta$ การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20–80 องศา ผลการทดลองที่ได้จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลของ JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) เพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสาร เครื่องมือทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังภาพที่ 3-2



ภาพที่ 3-2 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Barbara & Christine, n.d.)

3. วิธีการทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

3.1 สำหรับแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

ทำการทดลอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยใช้เครื่องมือของบริษัท Micromeritics chemisorp รุ่น 2750 การทดสอบใช้สารตัวอย่าง 1 กรัม โดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องทดสอบ และเพิ่มอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ภายใต้การไหลเวียนของแก๊สฮีเลียม ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำความสะอาดพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง โดยกำจัดน้ำและแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว ลดอุณหภูมิลงเหลือ 30 องศาเซลเซียส เพื่อปล่อยให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ไหลผ่าน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ไล่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนเกิน ที่ถูกดูดซับทางกายภาพ โดยแก๊สฮีเลียม 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิจาก 30 องศาเซลเซียส เป็น 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที คงอุณหภูมิที่ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง รายงานข้อมูลปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่คายซับ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำการบันทึกและคำนวณโดยโปรแกรมการทดสอบการดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ของบริษัท Micromeritics

3.2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เบนเซอร์โคเนียมออกไซด์

และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

ทำการทดลอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยใช้เครื่องมือของบริษัท Micromeritics chemisorp รุ่น 2750 การทดสอบใช้สารตัวอย่าง 1.0 กรัม โดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องทดสอบ และเพิ่มอุณหภูมิ 100

องศาเซลเซียส ภายใต้การไหลเวียนของแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที เครื่องทดสอบ และเพิ่มอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ภายใต้การไหลเวียนของแก๊สฮีเลียม ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำความสะอาดพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง โดยกำจัดน้ำ และแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว ลดอุณหภูมิลงเหลือ 30 องศาเซลเซียส

การทดลองสำหรับทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องเกิดการรบกวนของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้แก๊สฮีเลียมไล่แก๊สไฮโดรเจนส่วนเกินจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง และลดอุณหภูมิลงเหลือ 30 องศาเซลเซียส เพื่อปล่อยให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ไหลผ่าน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ไล่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนเกินที่ถูกดูดซับทางกายภาพ โดยแก๊สฮีเลียม 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิจาก 30 องศาเซลเซียส เป็น 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที คงอุณหภูมิที่ 800 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 1 ชั่วโมง รายงานข้อมูลปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่คายซับ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำการบันทึก และคำนวณโดยโปรแกรมการทดสอบการดูดซับทางเคมี ของบริษัท Micromeritics ตัวอย่างเครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังภาพที่ 3-3



ภาพที่ 3-3 เครื่องมือทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Chemisorption Analyzer, n.d.)

4. วิธีการทดสอบการคายซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

4.1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์

และแคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

ทำการทดลอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยใช้เครื่องมือของบริษัท Micromeritics chemisorp รุ่น 2750

การทดสอบใช้สารตัวอย่าง 1.0 กรัม โดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องทดสอบ และเพิ่มอุณหภูมิ

100 องศาเซลเซียส ภายใต้การไหลเวียนของแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำความสะอาดพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง โดยกำจัดน้ำ และแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว

การทดลองสำหรับทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้แก๊สฮีเลียมไล่แก๊สไฮโดรเจนส่วนเกินจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิลงเหลือ 100 องศาเซลเซียส ฉีดแก๊สไฮโดรเจนทีละ 10 ไมโครลิตร เพื่อให้ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จนถึงสถานะอิ่มตัว จำนวนปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวทั้งหมด

ไล่แก๊สไฮโดรเจนส่วนเกิน ที่ถูกดูดซับทางกายภาพ โดยแก๊สฮีเลียม 30

มิลลิลิตรต่อนาที ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียส เป็น 800

องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที คงอุณหภูมิที่ 800 องศาเซลเซียส

ระยะเวลา 1 ชั่วโมง รายงานข้อมูลปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่คายซับ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ทำการบันทึกและคำนวณโดยโปรแกรมการทดสอบการดูดซับทางเคมี ของบริษัท Micromeritics

5. วิธีการทดสอบหาเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ โดยการดูดซับรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปตามพลังงานของรังสีเอกซ์

ทำการทดสอบ ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จัหวัดนครราชสีมา

ทำการทดสอบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์

หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง ทำการทดสอบโดยเครื่องมือสำหรับการดูดซับรังสีเอกซ์

ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปตามพลังงานของรังสีเอกซ์ โดยการทดสอบจะดำเนินการก่อน

และหลังกระบวนการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน

ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน

การทดสอบใช้วิธีการ in-situ XANES เพื่อหาเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนและหลัง

ปฏิกิริยารีดักชัน อุณหภูมิที่ใช้สำหรับเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ทำการยิงรังสีเอ็กซ์เพื่อการทดสอบ ณ สภาวะดังต่อไปนี้

5.1 สภาวะก่อนปฏิกิริยารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิห้อง

5.2 สภาวะหลังปฏิกิริยารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง

5.3 สภาวะหลังปฏิกิริยารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และลดอุณหภูมิลงเหลือ 250 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองที่ได้จากการทดสอบจะนำมาคำนวณหาความสัมพันธ์เชิงเส้นของ อัตราส่วนของคอปเปอร์ที่มีเลขออกซิเดชันแตกต่างกัน ได้แก่ Cu^0 , Cu^{1+} และ Cu^{2+} โดยโปรแกรม ATHENA EAS data processing การทดสอบจะนำข้อมูลมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองของสารอ้างอิง ได้แก่ คอปเปอร์ฟอยล์ (Copper foil) คอปเปอร์ (I) ออกไซด์ (Cu_2O) และคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (CuO)

การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

1. สารเคมี

1.1 สารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยานี้ คือ แก๊สผสมร้อยละ 25 โดยโมลของแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ในไฮโดรเจน ผลิตโดยบริษัท Thai industrial gas limited (TIG)

1.2 แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.95 สำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ผลิตโดยบริษัท Thai industrial gas limited (TIG)

1.3 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.95 สำหรับปรับอัตราการผลิตของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ให้คงที่และใช้สำหรับเป็นสารมาตรฐานในการเกิดปฏิกิริยา (Internal standard) ผลิตโดยบริษัท Thai industrial gas limited (TIG)

1.4 แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ร้อยละ 99.95 สำหรับเป็นแก๊สตัวพา (Carrier gas) ผลิตโดยบริษัท Thai industrial gas limited (TIG)

2. การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ก่อนการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันนั้น ผู้วิจัยทำการเลือก สภาวะในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 โดยทดสอบเวลาที่ใช้ในการเกิด ปฏิกิริยารีดักชันที่ และอัตราการผลิตของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน จากนั้นเมื่อเลือกสภาวะ ในการทดสอบแล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมาทดสอบการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์

ไฮโดรเจนชั้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 5 ชนิด เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ Cu/ZrO₂, Cu/ZrO₂_CaO, Cu/ZrO₂_CaO_KMn, Cu/ZrO₂_CaO_Ti และ Cu/ZrO₂_CaOcom

2.1 การทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 ก่อนการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

0.5 กรัม โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งบริเวณกลางเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นให้ความร้อนเพื่อดำเนินการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สผสม H₂ : N₂ ที่อัตราส่วน 1 : 1 อัตราการไหลรวม 30 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2.2.2 หลังจากนั้นทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น ปรับอุณหภูมิถึง 250 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที แล้วปรับอัตราการไหลของสารตั้งต้น และแก๊สไนโตรเจน CO₂ : H₂ : N₂ อัตราส่วน 1 : 3 : 1 อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที

2.2.3 ปล่องสารตั้งต้นผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์สารตั้งต้น เพื่อวิเคราะห์ปริมาณสารผลิตภัณฑ์

3. การวิเคราะห์ข้อมูล

การวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ข้อมูล ดังต่อไปนี้ การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (% CO₂ conversion) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Rate of reaction) และร้อยละความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (% Selectivity) สามารถคำนวณได้ดังนี้

การคำนวณการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ได้ดังสมการที่ 3-1, 3-2 และ 3-3

$$\% \text{CO}_2 \text{ conversion} = \frac{\text{CO}_2 \text{ input} - \text{CO}_2 \text{ output}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 = \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 \quad (3-1)$$

$$\% \text{CO}_2 \text{ conversion to methanol} = \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted to methanol}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 \quad (3-2)$$

$$\% \text{CO}_2 \text{ conversion to methane} = \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted to methane}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 \quad (3-3)$$

การคำนวณการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดังสมการที่ 3-4 และ 3-5

$$\% \text{ Selectivity of methane} = \frac{\text{mole of methane}}{\text{mole of total products}} \times 100 \quad (3-4)$$

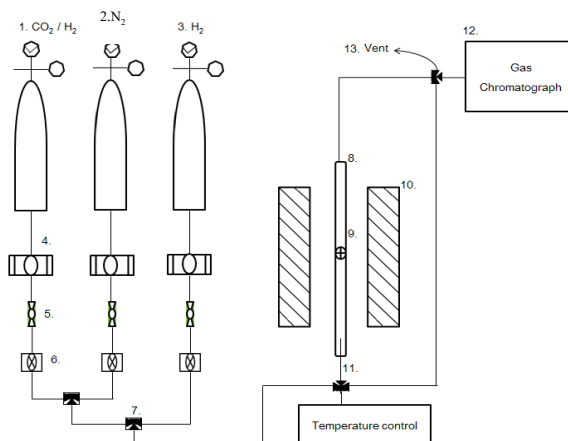
$$\% \text{ Selectivity of methanol} = \frac{\text{mole of methanol}}{\text{mole of total products}} \times 100 \quad (3-5)$$

การคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 3-6, 3-7 และ 3-8

$$\text{Rate of reaction} = \frac{\text{Molar flow rate of product (mol/min)}}{\text{Weight of catalyst (g)}} \quad (3-6)$$

$$\text{Molar flow rate of product} = \% \text{ Conversion} \times \text{molar flow rate of CO}_2 \text{ input (mol/min)} \quad (3-7)$$

$$\text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ input} = \frac{P(\text{atm})v\left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}{R\left(\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)T(\text{K})} \quad (3-8)$$



ภาพที่ 3-4 กระบวนการในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

โดยอุปกรณ์ที่ประกอบในภาพที่ 3-4 แสดงได้ดังต่อไปนี้

1. แก๊สผสมระหว่าง $\text{CO}_2 : \text{H}_2$
2. แก๊สไนโตรเจน
3. แก๊สไฮโดรเจน
4. ฟิวเตอร์ (Filter)
5. บอลล์วาล์ว (Ball valve)
6. Needle valve
7. วาล์วสามทาง (Three ways valve)
8. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
9. ตัวเร่งปฏิกิริยา
10. เตาเผา (Furnace)
11. เทอร์โมคัปเปิ้ล (Thermocouple)
12. แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)
13. ท่อระบายแก๊สออกสู่บรรยากาศ

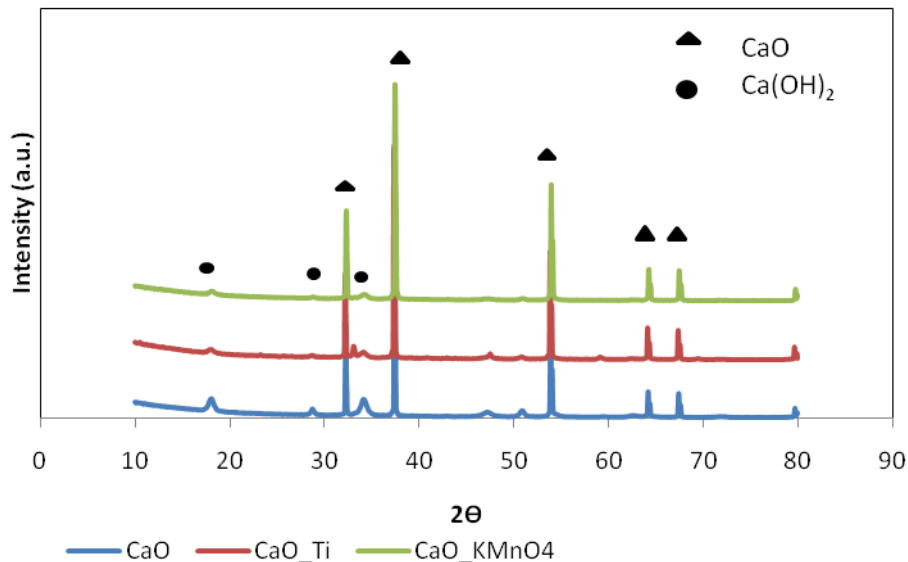
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

จากการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง และตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์ปรับปรุงโดยแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมจากเปลือกหอยนางรม ในบทนี้เป็นการรายงานผลการทดลองการนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาวิเคราะห์คุณลักษณะ และทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนและเมทานอล

แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

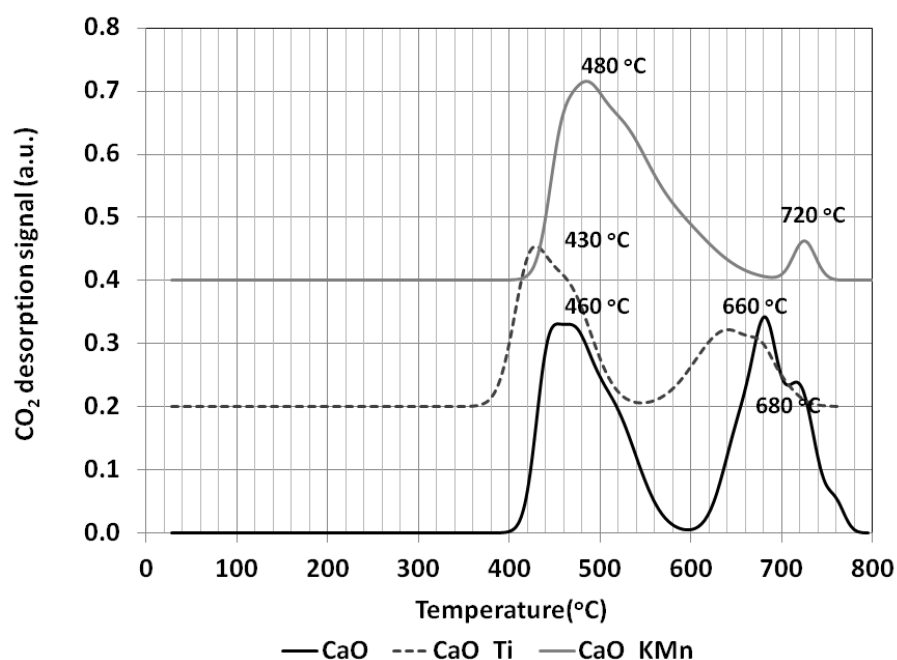
1. การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรม ทดสอบโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 4-1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในภาพค่ามุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ตั้งแต่ 10-80 องศา ($^{\circ}$) โดยที่ค่ามุม 32.1, 37.3, 53.9, 64.1 และ 67.3 สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมออกไซด์ซึ่งเป็นโครงร่างผลึกแบบลูกบาศก์ หรือเฟสของแคลไซด์ นอกจากนี้ยังมีสัญญาณของความเข้มต่ำ ๆ ที่ค่ามุม 28.8, 34.1, 36.9 และ 50.7 แสดงเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งเกิดเนื่องจากแคลเซียมออกไซด์สัมผัสกับน้ำหรือความชื้นในอากาศ (ชวส์รัฐ นาคแสงจันทร์, อัมราวดิ จันทรศรี, อมรรัตน์ อินทร์นาง และการะเกด เทศศรี, 2557)

2. การทดสอบหาจำนวนเบสและความแข็งแรงของเบสจากการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม



ภาพที่ 4-2 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

จากภาพที่ 4-2 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง โดยแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้มาจากวัสดุทางธรรมชาติ คือ เปลือกหอยนางรม ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงช่วงอุณหภูมิในการคาย 2 ช่วง คือ อุณหภูมิประมาณ 450 และมากกว่า 600 องศาเซลเซียส ช่วงการคายซับในช่วงอุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส CaO_KMn มีค่าพื้นที่ผิวที่เป็นเบสมากที่สุดเท่ากับ 9.1 มิลลิโมลต่อกรัม และในช่วงการคายซับมากกว่า 600 องศาเซลเซียส CaO มีพื้นที่ผิวที่เป็นเบสมากที่สุด มีค่าเท่ากับ 6.6

มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อรวมพื้นที่ผิวที่เป็นเบสทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า CaO มีจำนวนมากที่สุด มีค่าเท่ากับ 14.2 มิลลิโมลต่อกรัม และจากการปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์ส่งผลให้การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงที่มากกว่า 600 องศาเซลเซียสมีค่าลดลงแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

แคลเซียมออกไซด์	อุณหภูมิของการคายซับ (องศาเซลเซียส)			พื้นที่ผิวที่เป็นเบส (มิลลิโมลต่อกรัม)			จำนวนพื้นที่ผิว ทั้งหมดที่เป็นเบส (มิลลิโมลต่อกรัม)
	ต่ำ	กลาง	สูง	ต่ำ	กลาง	สูง	
	(< 300)	(300-600)	(>600)	(< 300)	(300-600)	(>600)	
CaO	-	460	720	-	7.6	6.6	14.2
CaO_Ti	-	430	660	-	4.9	2.8	7.7
CaO_KMn	-	480	680	-	9.1	0.4	9.5

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์แคลเซียมออกไซด์ หรือแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

1. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพ

(Physical characterization)

1.1 การทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ

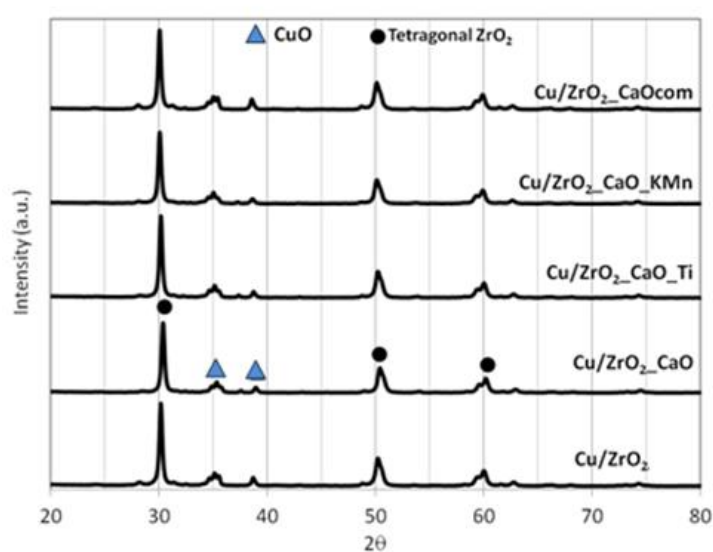
การทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ ด้วยเครื่องมือ Brunauer emmett and teller measurement ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ผลการทดลองจากตารางที่ 4-2 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน ประมาณ 15.7 ตารางเมตรต่อกรัม

ตารางที่ 4-2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)
Cu/ZrO ₂	15.7 ± 0.1
Cu/ZrO ₂ _CaO	15.7 ± 0.1
Cu/ZrO ₂ _CaO_Ti	15.8 ± 0.1
Cu/ZrO ₂ _CaO_KMn	15.8 ± 0.1
Cu/ZrO ₂ _CaOcom	15.7 ± 0.1

1.2 การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่องมือ X-ray diffraction ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20-80 องศา ผลการทดลองในภาพที่ 4-3 แสดงให้เห็นว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาพบเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ค่ามุมประมาณ 38 พบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เป็นเฟส เตตระโกนอลที่ค่ามุมประมาณ 30, 35, 50 และ 60 จากผลการทดลองจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดแสดงโครงสร้างผลึกแบบเดียวกัน



ภาพที่ 4-3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพ จากการทดสอบการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพและการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นทำให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีคุณลักษณะทางกายภาพแบบเดียวกัน ลักษณะทางกายภาพจึงไม่มีผลต่อคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยา ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดจากคุณลักษณะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบคุณลักษณะทางเคมีต่อไป

2. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical characterization)

2.1 การทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

การทดสอบการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

ด้วยเครื่องมือ CO₂-temperature programmed desorption ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทำการทดสอบการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน

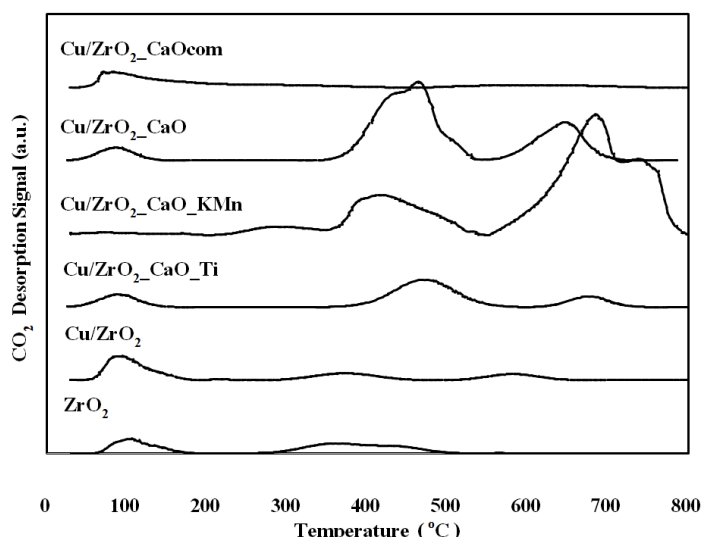
และหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งการทดสอบการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 30-800 องศาเซลเซียส สำหรับกระบวนการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทำ

ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนคอปเปอร์ออกไซด์

ให้เป็นโลหะคอปเปอร์ ดังสมการที่ 4-1 และทดสอบการดูดซับและคายซับแก๊ส

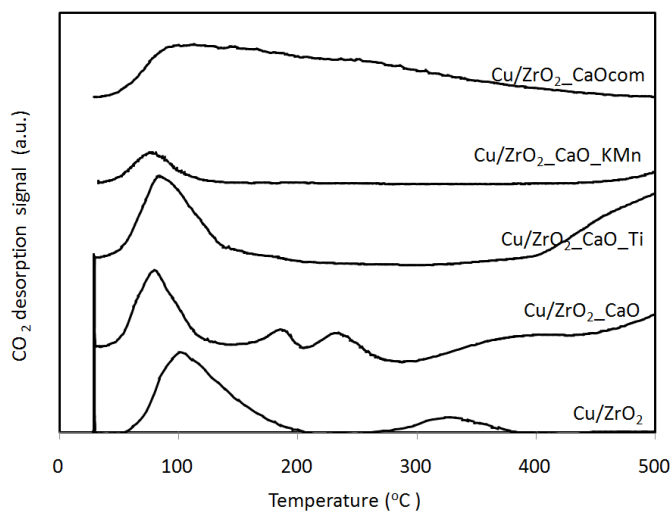
คาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ



ภาพที่ 4-4 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมก่อนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

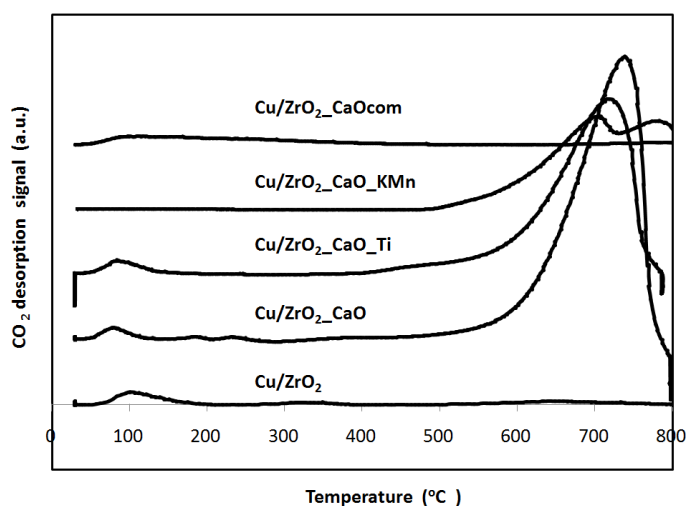
จากภาพที่ 4-4 เป็นการคายซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมก่อนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีช่วงการคายซับที่อุณหภูมิประมาณ 100, 400 และ 650 องศาเซลเซียส การคายซับที่อุณหภูมิต่ำ 100 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากการคายซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียม ไดออกไซด์ และสันนิษฐานว่า คอปเปอร์ออกไซด์จะมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ (Isahak et al., 2013) ซึ่งสามารถสังเกตพีการคายซับขนาดเล็กเพิ่มเติมจากตัวรองรับเซอร์โคเนียม ไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส ในช่วงการคายซับที่ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO_KMn และ Cu/ZrO₂_CaO_Ti มีพีคในการคายซับที่ใกล้เคียงกัน และช่วงในการคายซับที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO_KMn มีการคายซับสูงที่สุด โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaOcom ไม่มีการคายซับที่อุณหภูมิ 400 และ 650 องศาเซลเซียส ในการคายซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง อาจเกิดจากความสามารถของแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมจากเปลือกหอยนางรม สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ได้อย่างแข็งแรง หรือเกิดกระบวนการคาร์บอนเนชัน ซึ่งทำให้การคายซับเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์จากธรรมชาติอาจจะมี ความบกพร่องของ โครงร่างผลึก (Defect) หรืออาจมีออกไซด์ชนิดอื่นเจือปน (Contaminate) (Soisuwan et al., 2014) จึงส่งเสริมการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง

จากนั้นมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทำการทดสอบการคายซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์หลังจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จากผลทดลองของ Ren et al. (2015) ศึกษาการคายซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูงมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา คาร์บอน ไดออกไซด์ ไฮโดรจิเนชัน ในการเลือกเกิดเมทานอล ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกพิจารณาผลการทดลองที่อุณหภูมิการคายซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำและสูง



ภาพที่ 4-5 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4-5 แสดงการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมที่อุณหภูมิต่ำ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 , $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaOcom}$ และ $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO-Ti}$ มีค่าการคายซับสูงที่สุดเท่ากับ 1.87, 1.48 และ 1.34 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ ข้อมูลดังตารางที่ 4-3



ภาพที่ 4-6 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4-6 แสดงการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เห็นได้ว่าช่วงอุณหภูมิในการคายซับมี 2 ช่วง เหลือเพียงการคายซับที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง ประมาณ 100 และ 700 องศาเซลเซียส ที่ช่วงการคายซับที่อุณหภูมิต่ำ 100 องศาเซลเซียส ผลการทดลองได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4-5 ส่วนที่ช่วงการคายซับที่อุณหภูมิสูง 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีการคายซับจำนวนมาก ที่อุณหภูมินี้ยกเว้น Cu/ZrO₂-CaOcom และ Cu/ZrO₂ ที่มีการคายซับในปริมาณที่ต่ำ กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบของแคลเซียมออกไซด์ที่มาจากวัสดุทางธรรมชาติ คือ เปลือกหอยนางรมมีการคายซับที่อุณหภูมินี้ และ Cu/ZrO₂-CaO มีการคายซับที่อุณหภูมิสูงมีค่าสูงที่สุด ดังตารางที่ 4-3 ทั้งนี้เนื่องมาจากความบกพร่องที่เกิดในผลึกของแคลเซียมออกไซด์เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีธาตุของสารชนิดอื่นปนอยู่ ได้แก่ Pb, Sr, Mg, Na, Al, Cl และ Fe จึงทำให้เกิดกระบวนการคาร์บอนชันของย้อนกลับของแคลเซียมออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 4-2 ซึ่งเกิดได้ดีกว่าแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า ซึ่งมีความเป็นโครงสร้างผลึกสมบูรณ์



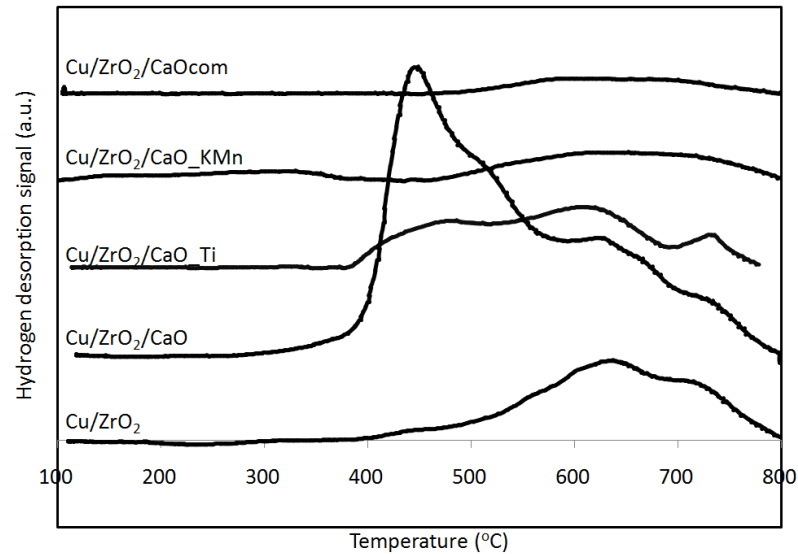
จากผลการทดลองการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรมทั้งก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันนั้น เห็นได้ว่าการคายซับก่อนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันมีพื้นที่ใต้กราฟในการคายซับจำนวนน้อยกว่าและมีอุณหภูมิในการคายซับต่ำกว่า ส่วนการคายซับหลังจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้วนั้นทำให้เห็นพื้นที่ใต้กราฟที่อุณหภูมิสูงและมีพื้นที่ใต้กราฟในการคายซับสูงขึ้นด้วย

2.2 การทดสอบการคายซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

การทดสอบการคายซับแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ด้วยเครื่องมือ

H₂-temperature programmed desorption ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทำการทดสอบการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมที่อุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-7 การคายซับของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

จากภาพที่ 4-7 แสดงถึงการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา การคายซับมีช่วงอุณหภูมิประมาณ 400-800 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองของ Ren et al. (2015) นั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้โลหะคอปเปอร์มีการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 30-100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนที่เกาะบนผิวของโลหะคอปเปอร์ และคายซับของแก๊สไฮโดรเจนที่ยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรงในช่วง 400-800 องศาเซลเซียส ซึ่งมาจากกการเกิด spillover บนผิวของโลหะคอปเปอร์ไปยังพื้นผิวของตัวรองรับ จากภาพที่ 4-6 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO นั้นมีค่าพื้นที่ได้กราฟสูงที่สุดและมีจำนวนการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด 1.2 มิลลิโมลต่อกรัม ดังตารางที่ 4-3 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaOcom นั้นมีการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนเพียง 0.1 มิลลิโมลต่อกรัม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีธาตุของสารชนิดอื่นปนอยู่ ทำให้เกิดความบกพร่องทางโครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า ส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับและการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่า

ตารางที่ 4-3 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียไมโครออกไซด์
แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

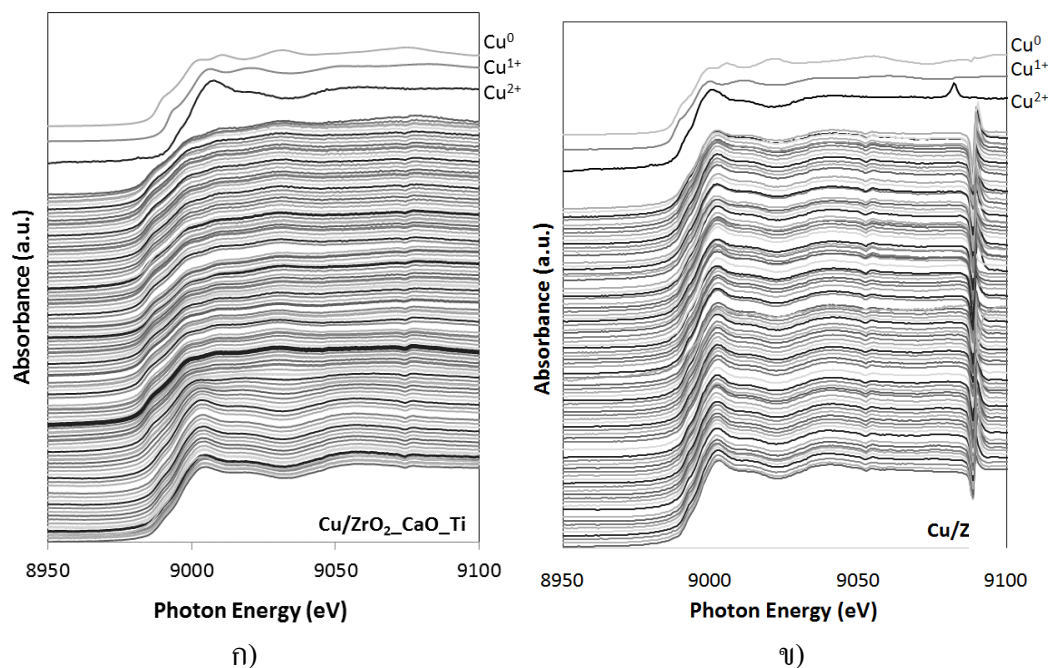
ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนการคายซับของ H ₂ และ CO ₂ (มิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา)			
	CO ₂ -TPD ก่อน ปฏิกิริยารีดักชัน 400 องศาเซลเซียส	CO ₂ -TPD หลัง ปฏิกิริยารีดักชัน (คายซับ อุณหภูมิต่ำ 100 องศาเซลเซียส)	CO ₂ -TPD หลัง ปฏิกิริยารีดักชัน (คายซับ อุณหภูมิสูง 700 องศาเซลเซียส)	H ₂ -TPD หลัง ปฏิกิริยารีดักชัน 400 องศาเซลเซียส
Cu/ZrO ₂	4.1	1.87	2.7	0.4
Cu/ZrO ₂ _CaO	16.3	0.97	53.1	1.2
Cu/ZrO ₂ _CaO_KMn	56.7	0.17	28.9	0.4
Cu/ZrO ₂ _CaO_Ti	6.2	1.34	40.5	0.1
Cu/ZrO ₂ _CaOcom	3.5	1.48	3.9	0.1

จากการทดลองการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง การคายซับของแก๊สไฮโดรเจนนั้นสามารถแสดงให้เห็นจำนวนในการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาดังตารางที่ 4-3 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO_KMn มีค่าการคายซับมากที่สุด ส่วนการคายซับหลังปฏิกิริยารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂, Cu/ZrO₂_CaOcom และ Cu/ZrO₂_CaO_Ti มีค่าการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำสูงที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO มีจำนวนของการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงและการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด จากการปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์นั้นเมื่อนำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หลักจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูงมีค่าลดลง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือลดความแข็งแรงของเบสที่อุณหภูมิสูงลง

2.3 การทดสอบการดูดซับรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอกซ์

จากการทดสอบการดูดซับรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่องมือ X-ray adsorption spectroscopy ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จำกัด มหาชน จังหวัดนครราชสีมา โดยอาศัยหลักการยิงรังสีเอกซ์ไปตกกระทบสารตัวอย่าง และวัดรังสีเอกซ์ที่ถูกดูดกลืนที่พลังงานต่าง ๆ ได้เป็นสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่สามารถนำมาวิเคราะห์หาคุณสมบัติของเลขออกซิเดชันในอะตอมของสารได้

ในการทดลองนี้ทำการทดสอบสารตัวอย่างด้วยแก๊สผสมร้อยละ 50 ของแก๊สไฮโดรเจนในไนโตรเจน อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 ถึง 400 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจนทิ้งไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมงแล้วจึงทำการลดอุณหภูมิลง ผลการทดลองที่ได้สามารถมาแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมมีการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจน และมีสารมาตรฐานที่ใช้ในการทดลอง คือ Cu^0 , $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^{1+})$, $\text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ สามารถเปรียบเทียบลักษณะของกราฟที่ได้กับกราฟของสารมาตรฐาน เพื่อให้ทราบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร โดยใช้เลขออกซิเดชันเป็นตัวบ่งชี้ ดังภาพที่ 4-8 เป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมหลังจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-CaO-Ti}$ ดังภาพที่ 4-8 ก) และ Cu/ZrO_2 ดังภาพที่ 4-8 ข) เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-CaO-Ti}$ เมื่อเริ่มต้นการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 30 องศาเซลเซียส จากกราฟด้านล่างสุดนั้นมีลักษณะกราฟเหมือนกับสารมาตรฐาน คือ Cu^{2+} และมีการเปลี่ยนแปลงเป็น Cu^{1+} จนเมื่อสิ้นสุดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 400 องศาเซลเซียส มีลักษณะของกราฟคล้ายคลึงกับสารมาตรฐาน คือ Cu^0 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 นั้นเมื่อเริ่มต้นการทดลอง และสิ้นสุดการทดลองมีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Cu^{2+} เป็น Cu^{1+} เพียงเล็กน้อย กราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์นั้นคล้ายคลึงกับสารมาตรฐาน Cu^{2+} เพียงชนิดเดียว เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันเพียงเล็กน้อย

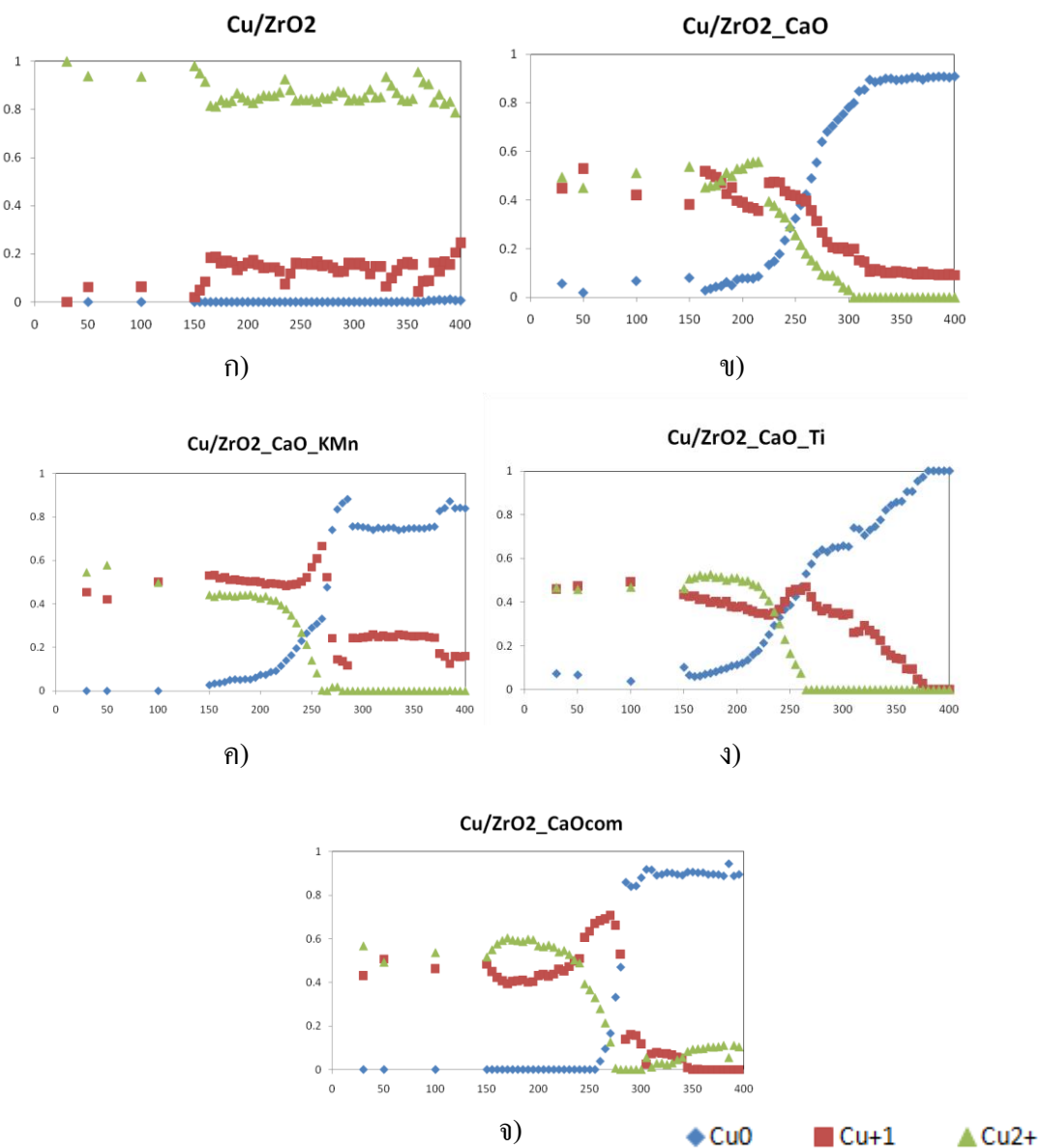


ภาพที่ 4-8 ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมหลังจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์โดยแก๊สไฮโดรเจน

ก) Cu/ZrO₂-CaO-Ti

ข) Cu/ZrO₂

หลังจากที่ได้ผลการทดลองดังกราฟการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมแล้ว สามารถนำข้อมูลที่ได้จากกราฟมาดำเนินการหาความสัมพันธ์เส้นตรงของสเปกตรัม Cu⁰, Cu¹⁺, Cu²⁺ และเส้นสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (Linear combination fitting) เพื่อให้ทราบสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงของเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่างของแต่ละอนุกรม และสามารถหาช่วงอนุกรมของการเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่เป็นสารประกอบออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นสารประกอบโลหะ ดังภาพที่ 4-9



ภาพที่ 4-9 เส้นสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก) Cu/ZrO₂

ข) Cu/ZrO₂-CaO

ค) Cu/ZrO₂-CaO-KMn

ง) Cu/ZrO₂-CaO-Ti

จ) Cu/ZrO₂-CaOcom

ภาพที่ 4-9 แสดงถึงเส้นสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดสอบ การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมจากตอนเริ่มต้น มีองค์ประกอบของ Cu¹⁺ และ Cu²⁺ จำนวนมาก แต่เมื่อผ่านไปจนครบ 400 องศาเซลเซียส พบว่ามีองค์ประกอบของโลหะคอปเปอร์หรือ Cu⁰ จำนวนมาก โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา

Cu/ZrO₂_CaO_KMn และ Cu/ZrO₂_CaO_Ti มีการเปลี่ยนแปลงเป็น Cu⁰ ทั้งหมด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO และ Cu/ZrO₂_CaOcom เปลี่ยนเป็น Cu⁰ ร้อยละ 91 และ 90 ตามลำดับ ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ที่ช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นและครบ 400 องศาเซลเซียส มีเพียงองค์ประกอบของ Cu¹⁺ และ Cu²⁺ เท่านั้น ไม่มีองค์ประกอบของ Cu⁰ หรือโลหะคอปเปอร์ ข้อมูลดังตารางที่ 4-4 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่ำ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เปรียบเทียบโดยการนำสัดส่วนของ Cu⁰/Cu¹⁺/Cu²⁺ มาคำนวณความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังตารางที่ 4-4

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น มีค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันประมาณร้อยละ 100 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแคลเซียมออกไซด์ทางการค้ำนี้มีค่าร้อยละ 87 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีส่วนผสมของแคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบมีค่าร้อยละ 13 เนื่องจากการเติมสาร โปรโมเตอร์ที่เป็นโลหะออกไซด์เช่นแคลเซียมออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นช่วยทำให้เพิ่มการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ เพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะคอปเปอร์ (Ren et al., 2015) และป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัว ดังนั้นการเติมแคลเซียมออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดี จึงทำให้ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงเป็นโลหะคอปเปอร์ได้เป็นจำนวนมาก และมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ การคำนวณความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดังสมการที่ 4-3

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจริง}}{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (4-3)$$

ตารางที่ 4-4 อัตราส่วนของ $\text{Cu}^0/\text{Cu}^1/\text{Cu}^{2+}$ และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

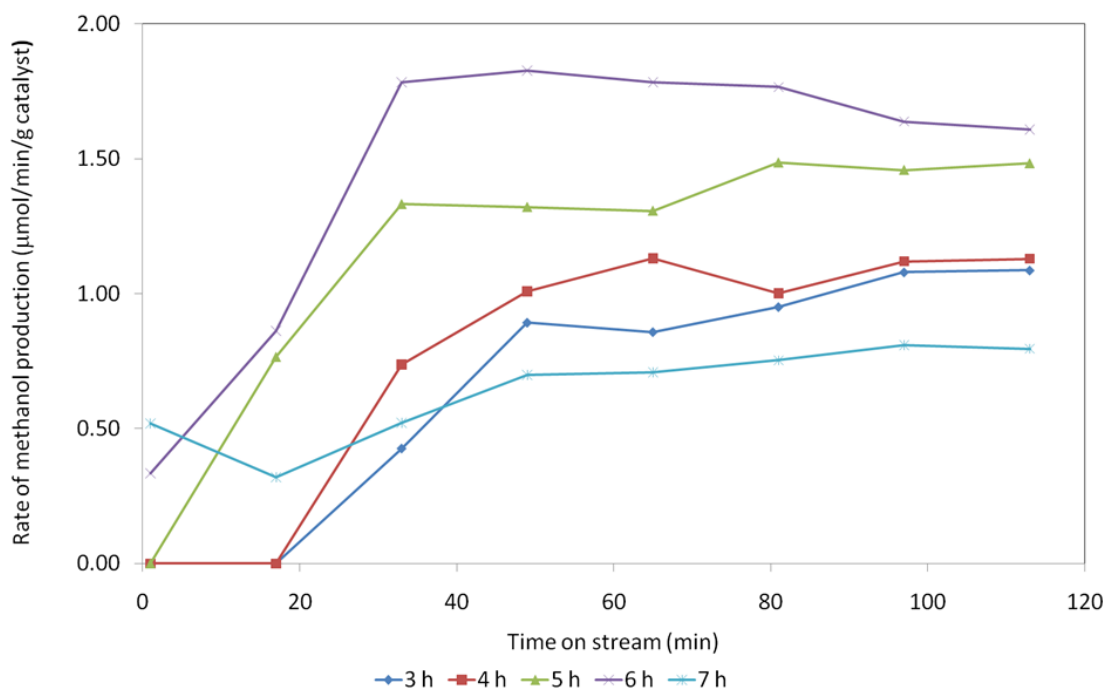
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนของ $\text{Cu}^0/\text{Cu}^1/\text{Cu}^{2+}$		ร้อยละความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน
	30 องศาเซลเซียส	หลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	
Cu/ZrO_2	0/0/100	0/25/75	13
$\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	6/45/49	91/9/0	98
$\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-CaO-KMn}$	45/25/30	100/0/0	100
$\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-CaO-Ti}$	7/46/47	100/0/0	100
$\text{Cu}/\text{ZrO}_2\text{-CaOcom}$	0/43/57	90/0/10	87

จากผลการทดลองของการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแคลเซียมออกไซด์นั้นช่วยส่งเสริมให้มีการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Cu^0 หรือโลหะคอปเปอร์ และช่วยส่งเสริมความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนที่ทดสอบความสามารถในการคายซับแก๊สไฮโดรเจนนั้น ผลการทดลองพบว่า การใส่แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ทำให้มีการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด มีค่าการคายซับสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง เนื่องจากการปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์เป็นการปรับปรุงโดยวิธีการเคลือบผงแบบแห้ง เป็นเพียงการปรับปรุงที่พื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์เท่านั้น ซึ่งทำให้การปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์นั้นเป็นการขัดขวางการดูดซับและการคายซับของแก๊สไฮโดรเจน ส่งผลให้ปริมาณการคายซับมีค่าลดลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา spillover บนพื้นผิวมีค่าลดลง

3. การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจน

ก่อนทำการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนนั้น จะเริ่มทำการทดสอบสถานะที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 โดยทำการทดสอบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และอัตราการไหลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ผลการทดสอบแสดง

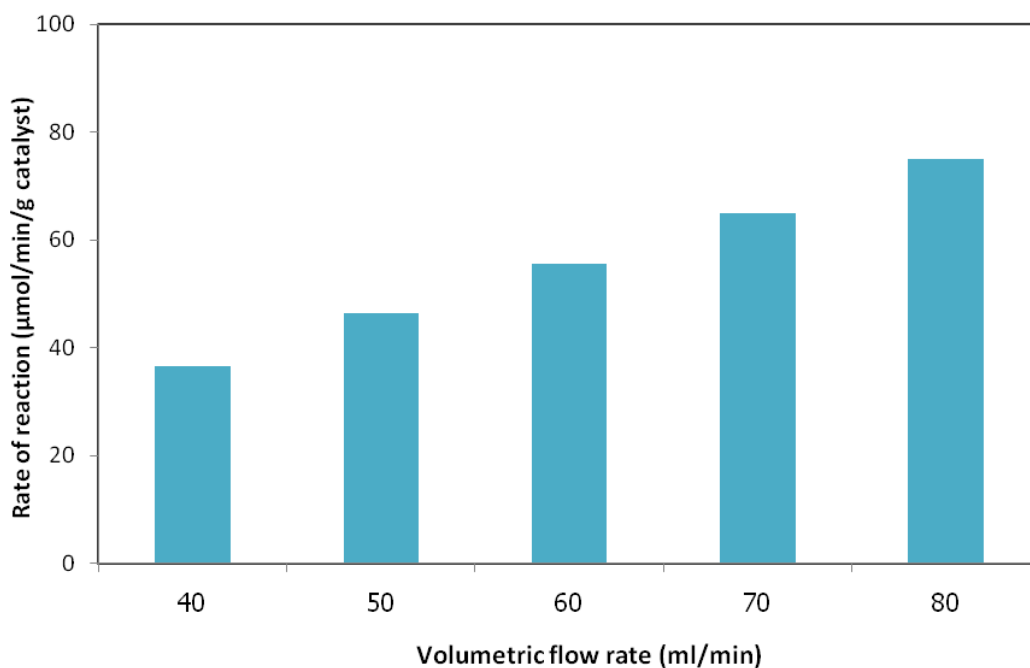
อัตราการเกิดเมทานอลที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและอัตราการไหลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 4-10, 4-11 และ 4-12



ภาพที่ 4-10 การทดสอบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (อ้างอิงตารางภาคผนวกที่ ง-1)

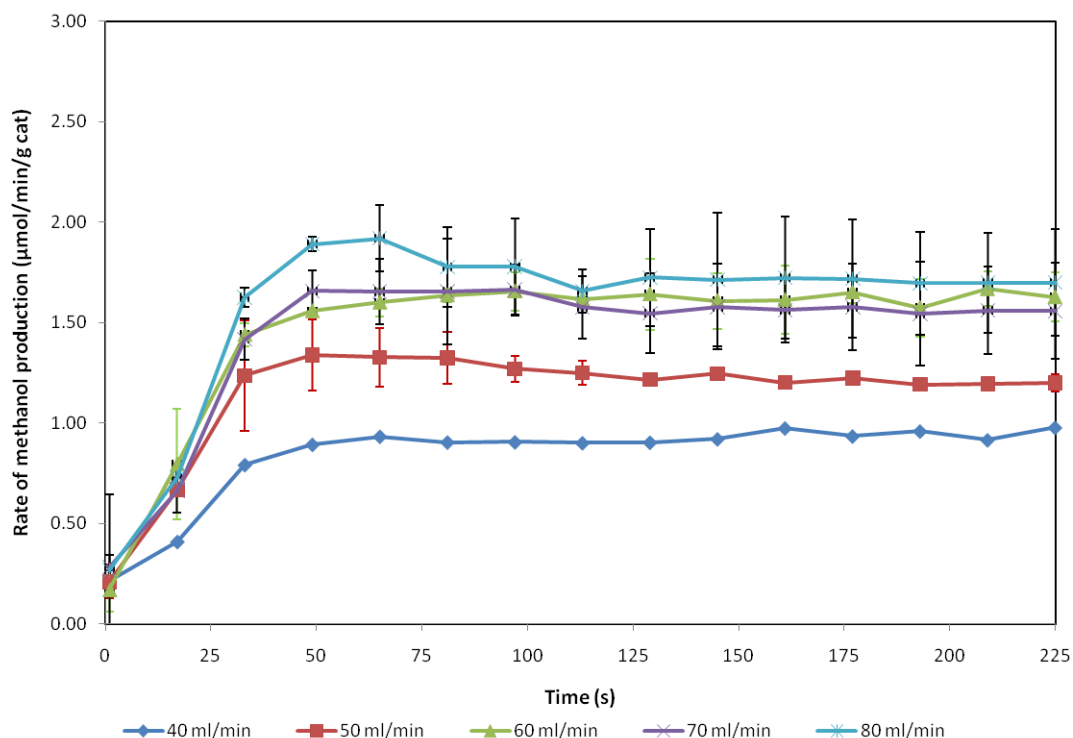
ภาพที่ 4-10 เป็นการทดสอบสถานะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทำการทดสอบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ทุกการทดสอบ ใช้สารตั้งต้น H₂ : N₂ ที่อัตราส่วน 1 : 1 อัตราการไหลของสารตั้งต้น 30 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบเวลาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 3, 4, 5, 6 และ 7 ชั่วโมง ผลการทดสอบที่ได้นั้นแสดงให้เห็นว่าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่เวลา 6 ชั่วโมง มีค่าอัตราการผลิตเมทานอลที่เกิดขึ้นมากที่สุด มีค่าโดยเฉลี่ยภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมงเท่ากับ 1.73 ไมโครโมลต่อนาทีต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการทดสอบที่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 7 ชั่วโมง อัตราการผลิตเมทานอลมีค่าน้อยลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นโลหะมากที่สุดที่เวลา 6 ชั่วโมง ดังนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถเปลี่ยนเป็นโลหะได้อีก และเมื่อให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการหลอมรวมตัว ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ส่งผลให้อัตราการผลิตเมทานอล ที่เวลา 7 ชั่วโมง

มีค่าน้อยลง ผู้ทำวิจัยจึงเลือกเวลาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่เวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงทำการทดสอบอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราการไหลแตกต่างกัน



ภาพที่ 4-11 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราการไหลแตกต่างกัน (อ้างอิงตารางภาคผนวกที่ ง-2)

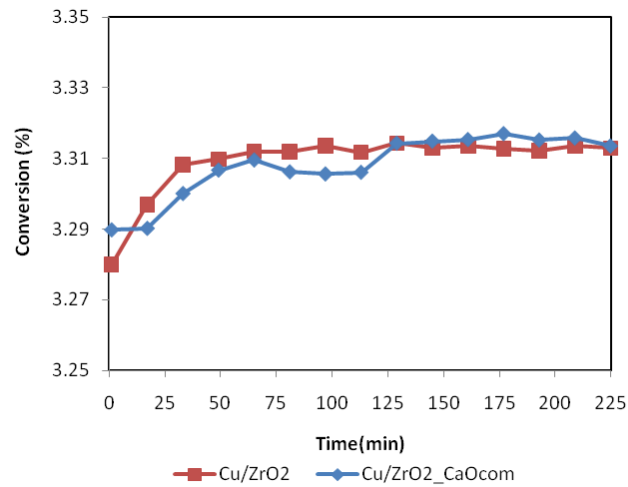
จากภาพที่ 4-11 ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ ที่อัตราการไหลแตกต่างกัน ใช้สารตั้งต้น CO₂ : H₂ : N₂ ที่อัตราส่วน 1 : 3 : 1 ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการไหลตั้งแต่ 40-80 มิลลิลิตรต่อนาที จากผลการทดสอบพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลขึ้น ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอยู่ในช่วงของ Diffusion limited (Fogler, 2006) ที่การเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับการปฏิกิริยาโดยตรง แต่ขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของสาร ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกพิจารณาการผลิตเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพที่ 4-12



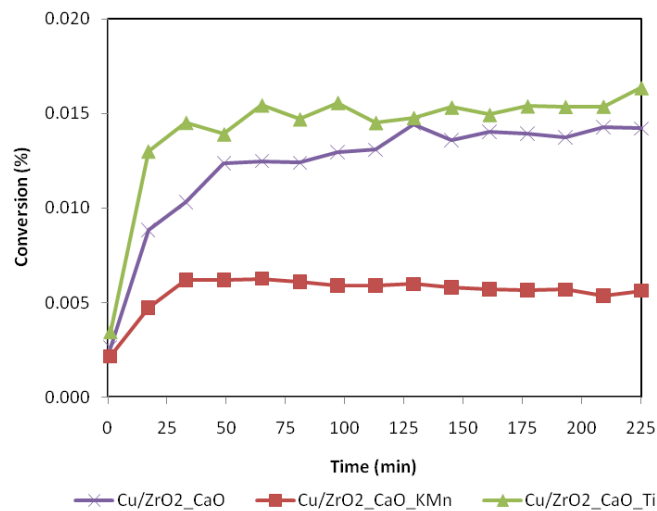
ภาพที่ 4-12 อัตราการเกิดเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราการไหลแตกต่างกัน (อ้างอิงตารางภาคผนวกที่ ง-3)

หลังจากทดสอบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จึงทำการทดสอบอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ทดลองในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน โดยทำการทดสอบที่อัตราการไหล 40, 50, 60, 70 และ 80 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ จากภาพที่ 4-12 แสดงให้เห็นว่าอัตราการไหลของแก๊สที่ 80 มิลลิลิตรต่อนาที มีค่าอัตราการผลิตเมทานอลมากที่สุดเฉลี่ยเท่ากับ 1.75 ไมโครโมลต่อนาทีต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อสังเกตจากภาพนั้น อัตราการไหลที่ 60, 70 และ 80 มิลลิลิตรต่อนาที มีค่าอัตราการผลิตเมทานอลใกล้เคียงกัน ในงานวิจัยนี้การเพิ่มอัตราการไหลจึงไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้เลือกอัตราการไหลที่ใช้ในการทดลอง คือ 60 มิลลิลิตรต่อนาที

จากการทดสอบดังกล่าวนี้ทำให้ผู้วิจัยสามารถเลือกสภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันได้ โดยเวลาที่เลือกใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน 6 ชั่วโมง และอัตราการไหลที่ใช้ คือ 60 มิลลิต่อนาที



ก)



ข)

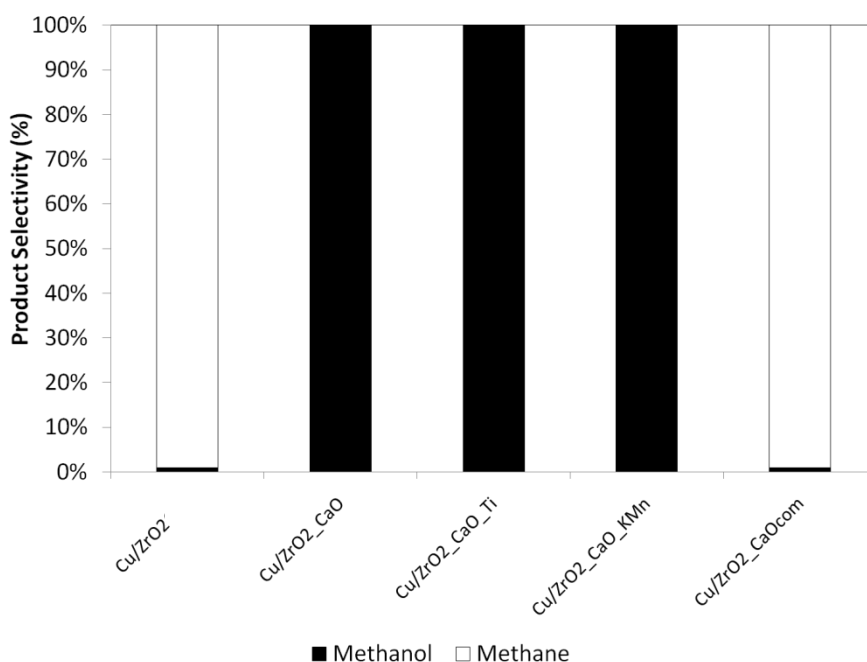
ภาพที่ 4-13 การเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์

ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ Cu/ZrO₂_CaOcom

ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO, Cu/ZrO₂_CaO_KMn และ Cu/ZrO₂_CaO_Ti

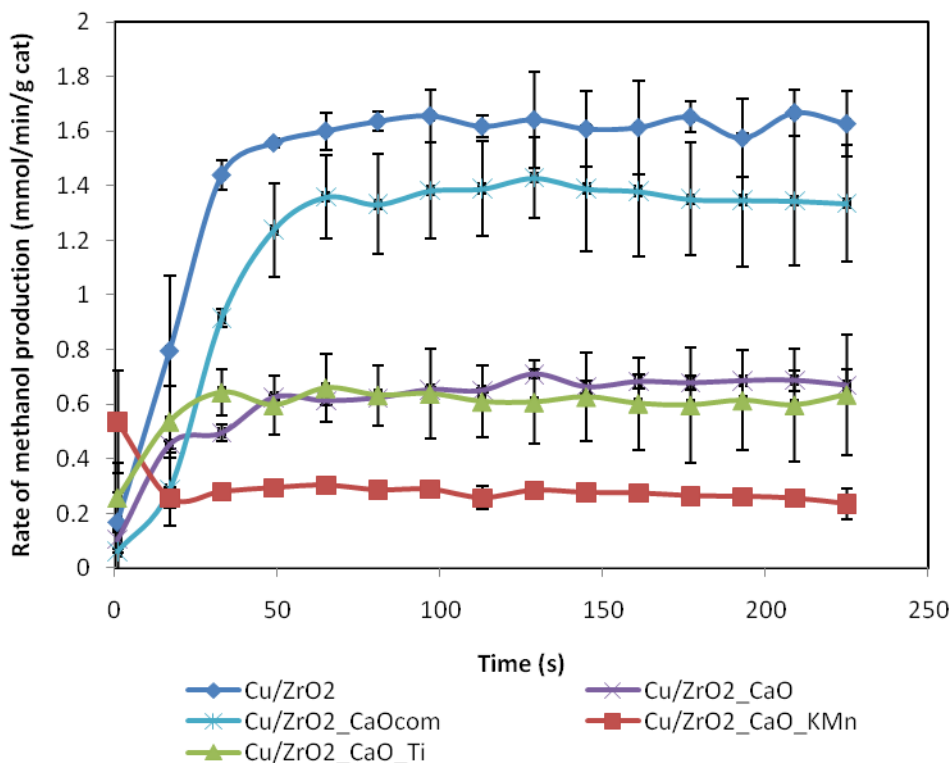
จากการทดสอบปฏิกิริยาการคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีนั้น โดยใช้สารตั้งต้น CO₂ : H₂ : N₂ สัดส่วน 1 : 3 : 1 อัตราการไหลของสารตั้งต้น 60 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยารีดักชัน 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงเหลือ 250 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบปฏิกิริยาทั้งหมด 3 ชั่วโมง 45 นาที จะได้ผลการทดลองออกมาในรูปแบบของกราฟแสดง

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่เวลาต่าง ๆ นำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน โดยสามารถหาได้เป็นความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ และสามารถนำผลการทดลองมาคำนวณ การเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ Cu/ZrO₂_CaOcom มีค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดเฉลี่ยร้อยละ 3.3 แสดง ดังภาพที่ 4-13 ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO_Ti, Cu/ZrO₂_CaO และ Cu/ZrO₂_CaO_KMn มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 0.015, 0.013 และ 0.065 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4-13 ข)



ภาพที่ 4-14 การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น มีเทนและเมทานอล ของตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂ และ Cu/ZrO₂_CaOcom นั้นมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น 2 ชนิด คือ มีเทน และเมทานอล จึงทำให้ค่าอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์มีค่าสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดที่เหลือนี้เกิดเพียงเมทานอลชนิดเดียว ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าต่ำ ดังภาพที่ 4-14 เป็นการคำนวณการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียง มีเทนและเมทานอล



ภาพที่ 4-15 อัตราการเกิดผลิตเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองที่ผ่านมาทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการวิจัยนั้นมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดนั้นที่สามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้ทั้งมีเทนและเมทานอล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เหลือนั้นสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เพียงเมทานอลเท่านั้น ดังนั้นอัตราการผลิตเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดดังภาพที่ 4-15 ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaOcom}$ มีค่าการผลิตเมทานอลสูงที่สุดเฉลี่ย 1.6 และ 1.4 มิลลิโมลต่อนาทีต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีค่าการผลิตเมทานอลต่ำกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO-Ti}$ และ $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO-KMn}$ มีค่าเฉลี่ย 0.63, 0.6 และ 0.3 ตามลำดับ

เมื่อนำผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เปรียบเทียบกับผลการทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจากตารางที่ 4-3 เห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ณ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีปริมาณมาก คือ Cu/ZrO_2 และ $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaOcom}$ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ มีเทนและเมทานอล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง

ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการคายซับมากที่สุด คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมแคลเซียมออกไซด์เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรม ซึ่งมีค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว คือ เมทานอล ส่วนผลการทดสอบการคายซับของแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ไม่มีความสอดคล้องกับอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้สันนิษฐานว่าตำแหน่งการดูดซับไฮโดรเจน และการแตกตัวของไฮโดรเจนเกิดอย่างรวดเร็ว จนไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

จึงสามารถสรุปได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยา นั้นมาจากสารตั้งต้นคือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้เกิดจากตำแหน่งการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate determining step) และจากผลการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง ตำแหน่งการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงมีแนวโน้มจะส่งเสริมการเกิดเมทานอลได้อย่างชัดเจนมากกว่าการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ (Arena et al., 2008; Guo et al., 2011; Ren et al., 2015) เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณในการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หลังจากปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด คือ มีเทน และเมทานอล ส่วนการคายซับที่อุณหภูมิสูง เลือกเกิดเป็นเมทานอลเพียงชนิดเดียว

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพนั้นผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีคุณลักษณะทางกายภาพแบบเดียวกัน ลักษณะทางกายภาพจึงไม่มีผลต่อการคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยา ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดจากคุณลักษณะทางเคมีและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

การเติมแคลเซียมออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โลหะคอปเปอร์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรมส่งผลต่อการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแคลเซียมออกไซด์จากทางการค้า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีองค์ประกอบของสารชนิดอื่นปนอยู่ ทำให้เกิดความบกพร่องทางโครงสร้าง และมีค่าการคายซับสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง เนื่องจากเป็นการปรับปรุงที่พื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์เท่านั้น ซึ่งทำให้การปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์นั้นเป็นการขัดขวางการดูดซับและการคายซับของแก๊สไฮโดรเจน ส่งผลให้ปริมาณการคายซับมีค่าลดลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา spillover บนพื้นผิวมีค่าลดลง

การปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์จากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและไทเทเนียมเอทอกไซด์นั้นช่วยส่งผลให้การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงลดลง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ ลดความแข็งแรงของเบสที่อุณหภูมิสูง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้ทั้งมีเทนและเมทานอล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีการเติมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เพียงเมทานอลเท่านั้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaOcom}$ มีค่าการผลิตเมทานอลสูงที่สุดเฉลี่ย 1.6 และ 1.4 มิลลิโมลต่อนาทีต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีค่าการผลิตเมทานอลต่ำกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO-Ti}$ และ $\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO-KMn}$ มีค่าเฉลี่ย 0.63, 0.6 และ 0.3 ตามลำดับ

ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นเปรียบเทียบกับผลการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ที่อุณหภูมิต่ำ ณ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ มีเทนและเมทานอล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว คือ เมทานอล ส่วนผลการทดสอบการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนสันนิษฐานว่าตำแหน่งการดูดซับไฮโดรเจนและการแตกตัวของไฮโดรเจนเกิดอย่างรวดเร็ว จนไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นนั้น มาจากสารตั้งต้น คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้เกิดจากตำแหน่งการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณในการคายซับ ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หลังจากปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ มีเทนและเมทานอล ส่วนการคายซับที่อุณหภูมิสูง เลือกเกิดเป็นเมทานอลเพียงชนิดเดียว

ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นนั้น ผลการทดลองที่เกิดขึ้นมีค่าเมทานอลต่ำ ผู้ทำการวิจัยจึงเสนอแนะให้มีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันสูงเนื่องจากจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนมากขึ้นและเห็นผลการทดลองที่ชัดเจนขึ้น

การใช้แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้น จากผลการทดลองสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เมทานอลเพียงชนิดเดียวเมื่อเปรียบเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า และเนื่องจากแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยนางรมนั้นมีองค์ประกอบของธาตุชนิดอื่นปนอยู่ทำให้มีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่า

บรรณานุกรม

- จตุพร วิทยาคณ และนุรักษ์ กฤษณานุรักษ์. (2547). *การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- เจนวิทย์ พรหมประสิทธิ์. (2554). *การผลิตไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแก๊สชีวภาพด้วยไอน้ำที่ส่งเสริมด้วยการดูดซับโดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา*. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชวส์รัฐ นาคแสงจันทร์, อัมราวดี จันทร์ศรี, อมรรัตน์ อินทร์นาง และกระแสด เทศศรี. (2557). *ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ประสิทธิภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซล*. ห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- ชนพล ปาลิกานนท์, นวต เหล่าศิริรัตน์, สุทธิชัย อัสสะบำรุงวัฒน์ และสุมิตรา จรสโรจน์กุล. (ม.ป.ป.). *การเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Ceria (CeO₂) และ Ceria-Zirconia (Ce-ZrO₂) ที่เตรียมโดยวิธี Precipitation และ Surfactant assisted Methods*. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย, 15.
- นิพนธ์ ตั้งคณานุรักษ์ และคณิตา ตั้งคณานุรักษ์. (2547). *สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- แมน อมรสิทธิ์. (2533). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ (Principles and Techniques of Instrumental Analysis PART II Chromatography and others)*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์ 50.
- โม เมมโมรี. (2537). *การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา*. เข้าถึงได้จาก:
http://tamagozilla.blogspot.com/2011_11_01_archive.html.
- วีระพงศ์ สัจवाल. (2558). *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. เข้าถึงได้จาก :
<http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/thermal-analysis-instrument-menu/item/111-thermogravimetric-analysis-tga.html>.
- อาทิตย์ อัสสุสี. (2557). *การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ*. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข*, 42(1), 38-52.
- Angelo, L., Kobl, K., Tejada, L. M. M., Zimmermann, Y., Parkhomenko, K., & Roger, A. C. (2015). *Study of CuZnMOx oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol*. *C. R. Chimie*, 18, 250–260.
- Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2007). *Synthesis*,

- characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. Journal of Catalysis, 249, 185–194.*
- Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2008). *Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. Applied Catalysis A: General, 350, 16-23.*
- Ausavasukhi, A., Suwannaran S., Limtrakul J., & Sooknoi, T. (2008). *Reversible interconversion behavior of Ag species in AgHZSM-5: XRD, 1H MAS NMR, TPR, TPHE, and catalytic studies. Applied Catalysis A General, 345, 89-96.*
- Barbara, L. D., & Christine M. C. (n.d.). *X-ray Diffraction*. Retrieved from http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- BET Surface Area Analyzers*. (n.d). Retrieved from http://www.quantachrome.co.uk/en/bet-surface-area/Surface_Area_Analyzers-Nova.asp.
- Chemisorption Analyzer*. (n.d.). Retrieved from http://www.sc.chula.ac.th/department/Chemical_Technology/Analytical_unit/Chemisorp.html.
- Components of A Gas Chromatograph*. (n.d.). Retrieved from <http://imaeducation.blogspot.com/>.
- Cotte, M., Susini, J., Dik, J., & Janssens, K., (2010), *Synchrotron based X-ray absorption spectroscopy for art conservation: Looking back and looking forward, Accounts of Chemical Research, 43, 705-714.*
- Farrauto, R. J., & Bartholomew, C. H. (2006). *Fundamentals of Industrial Catalyst Process. BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, 101-114.*
- Fogler, H. S. (2006). *Elementary of Chemical Reaction Engineering* (4th ed.). U.S.: Pearson Education, Inc.
- Gao, P., Li, F., Zhan, H., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Zhong, L., Wang, H., & Sun, Y. (2013). *Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/AlZr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. Journal of Catalysis 298, 51-60.*
- Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2010). *Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. Journal of Catalysis, 271, 178-185.*

- Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). *The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical, 345, 60-68.*
- Grunwaldt, J. D., Molenbroek, A. M., Topsøe, N. Y., Topsøe, H., & Clausen, B. S. (2000). *In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts. Journal of Catalysis, 194, 452-460.*
- Hughes, R. (1994). *Deactivation of Catalysts.* Academic Press, New York.
- Homs, N., Toyir, J., & Piscina, P. R. (2013). *Catalytic Processes for Activation of CO₂ New and future Developments in Catalysis.*
- Hong, Z., Cao, Y., Deng, J., & Fan, K. (2002). *CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by a novel gel-network-co precipitation method. Catalysis Letters, 82, 37-44.*
- Isahak, W. N. R. W., Ramli, Z. A. C., Ismail, M. W., Ismail, K., Yusop, R. M., Hisham, M. W. M., & Yarmo, M. A. (2013). *Adsorption-desorption of CO₂ on different type of copper oxides surface: Physical and chemical attractions studies. Journal of CO₂ Utilization, 2, 8-15.*
- Li, L., Zhao, N., Wei, W., & Sun, T. (2013). *A review of research progress on CO₂ capture, storage and utilization in Chinese Academy of Sciences, Fuel, 108, 112-130.*
- Li, Y., Zhao, C., Chen, H., Duan, L., & Chen, X. (2010). *Cyclic CO₂ capture behavior of KMnO₄-doped CaO-based sorbent. Fuel, 89, 642-649.*
- Ma, Z., Yang, C., Wei, W., Li, W., & Sun, Y. (2005). *Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 231, 75-81.*
- Mechanism of reaction and catalysis.* (n.d.). Retrieved from <http://m.everythingmaths.co.za/science/grade-12/07-rate-and-extent-of-reaction/07-rate-and-extent-of-reaction-04.cnxmlplus>.
- Raudashoski, R., Turpeinen, E., Lenkkeri, E., Pongracz, E., & Keiski, R. L. (2009). *Catalytic activation of CO₂ use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts. Catalysis Today, 144, 318-323.*

- Ren, H., Xu, C. H., Zhao, H. Y., Wang, Y. X., Liu, J., & Liu, J. Y. (2015). *Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu γ / Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 28, 261-267.*
- Soisuwan, S., Phommachant, J., Wisaijorn, W., & Praserttham, P. (2014). *The characteristic of green calcium oxide derived from aquatic materials. Procedia Chemistry, 9, 53-61.*
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., & Miller, H. L. (2014, December 21). *Summary for Policymakers, A report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2007. Retrieved from <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm.pdf>.*
- Song, F., Tan, Y., Xie, H., Zhang, Q., & Han, Y. (2014). *Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂(x)/ γ -Al₂O₃ bifunctional catalysts : Effect of Zr-loading, Fuel Process Technology, 126, 88-94.*
- Vieille, L., Govin, A. & Grosseau, P. (2012). *Improvements of calcium oxide based sorbents for multiple CO₂ capture cycles. Powder Technology, 228, 319–323.*
- Xiao, J., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2015). *Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. Applied Surface Science, 338, 146–153.*
- Yang, C., Ma, Z., Zhao, N., Wei, W., Hu, T., & Sun, T. (2006). *Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. Catalysis Today, 115, 222-227.*
- Zhuang, H., Bai, S., Liu, X., & Yan, Z. (2010). *Structural and performance of Cu/ZrO₂ catalyst for the synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation. J Fuel Chem Technol, 38(4), 462-467.*

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

การคำนวณการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

การปรับปรุงจำนวนร้อยละโดยโมลของแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยไทเทเนียมเอทอกไซด์และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตให้มีจำนวนโมลเท่ากัน

$$\frac{\text{mol (TiO}_2\text{)}}{\text{mol (TiO}_2\text{)} + \text{mol (CaO)}} = \frac{\frac{0.1}{79.867}}{\frac{0.1}{79.867} + \frac{9.9}{56}} = 0.0070326 = 0.70326 \% \text{mol}$$

$$\frac{\text{mol(K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\text{)}}{\text{mol(K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\text{)} + \text{mol (CaO)}} = \frac{\frac{0.1}{284}}{\frac{0.1}{284} + \frac{9.9}{56}} = 0.19878 \% \text{mol}$$

ดังนั้นทำการปรับจำนวนโมลของแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดย

โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตให้เท่ากับแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยไทเทเนียมเอทอกไซด์
ดังนั้น

$$0.0070326 = \frac{\frac{x}{284}}{\frac{x}{284} + \frac{9.9}{56}}$$

$$0.0070326x \frac{0.06962274}{\frac{284}{6.962274} + \frac{56}{x}} = \frac{x}{284}$$

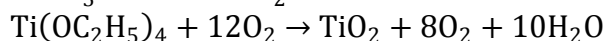
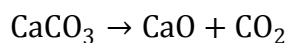
$$0.0012433 = \frac{284}{0.9929674x}$$

$$x = 0.3555979 \text{ g}$$

จะได้

$$\frac{\text{mol(K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\text{)}}{\text{mol(K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\text{)} + \text{mol (CaO)}} = \frac{\frac{0.3555979}{284}}{\frac{0.3555979}{284} + \frac{9.9}{56}} = 0.70326 \% \text{mol}$$

1. แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยใช้ไทเทเนียมเอทอกไซด์



$$\frac{\text{CaO}}{\text{CaCO}_3} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \frac{40 + 16 = 56}{40 + 12 + 48 = 100}$$

$$\frac{\text{CaO}}{\text{CaCO}_3} = \frac{56}{100} = \frac{9.9}{x}$$

$$x = \frac{9.9 \times 100}{56} = 17.6785 \text{ g}$$

$$\frac{\text{TiO}_2}{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} = \frac{47.867 + 32 = 79.867}{47.867 + 4(16 + 24 + 5) = 227.867}$$

$$\frac{\text{TiO}_2}{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} = \frac{79.867}{227.867} = \frac{0.1}{y}$$

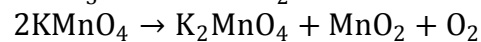
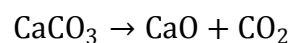
$$y = \frac{0.1 \times 227.867}{79.867} = 0.2853 \text{ g}$$

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ มีความเข้มข้นร้อยละ 20.9 โดยน้ำหนัก

$$\frac{20.9}{100} = \frac{0.2853}{z}$$

$$z = 1.3651 \text{ g}$$

2. แคลเซียมออกไซด์ปรับปรุงโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต



$$\text{CaO} \quad \quad \quad 9.9 \text{ g} \quad \quad \quad \text{K}_2\text{MnO}_4 \quad \quad \quad 0.1 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 \quad \quad \quad \dots \text{g} \quad \quad \quad \text{KMnO}_4 \quad \quad \quad \dots \text{g}$$

$$\frac{\text{CaO}}{\text{CaCO}_3} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \frac{40 + 16 = 56}{40 + 12 + 48 = 100}$$

$$\frac{\text{CaO}}{\text{CaCO}_3} = \frac{56}{100} = \frac{9.9}{x}$$

$$x = \frac{9.9 \times 100}{56} = 17.6785 \text{ g}$$

$$\frac{\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2}{\text{KMnO}_4} = \frac{1 \text{ mol} + 1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{[2(39.1) + 54.9 + 64] + [54.9 + 32] = 284}{39.1 + 54.9 + 64 = 158}$$

$$\frac{\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2}{\text{KMnO}_4} = \frac{284}{316} = \frac{0.3555979}{y}$$

$$y = \frac{0.3555979 \times 316}{284} = 0.395665 \text{ g}$$

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การหาน้ำหนักของคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เป็นกรัม เพื่อใช้วิธีเคลือบผงแบบแห้ง เทียบจากร้อยละ 10 โดยโมลของคอปเปอร์ออกไซด์

มวลโมเลกุลของโลหะคอปเปอร์ = 63.546 กรัมต่อโมล

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241.6$ กรัมต่อโมล

คำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = ปริมาณตัวรองรับ (ZrO_2) + ปริมาณโลหะคอปเปอร์ (x)

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

$$100x = 100 + 10x$$

$$90x = 100$$

$$X = 1.1111 \text{ g}$$

ใช้โลหะคอปเปอร์ร้อยละ 10 มีค่าเท่ากับ 1.1111 กรัม ในการผสมบนตัวรองรับ 10 กรัม

โลหะคอปเปอร์ 1.1111 กรัม = $\frac{1.1111 \text{ กรัม}}{63.546 \frac{\text{กรัม}}{\text{โมล}}} = 0.0175$ โมล

โลหะคอปเปอร์ 1 โมล ต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 โมล

ถ้าโลหะคอปเปอร์ 0.0175 โมล จาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$ คือ 1:1

ต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0175$ โมล x 241.6 กรัม/โมล = 4.2280 กรัม

ต้องใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4.2280 กรัม ในการเคลือบผงบนตัวรองรับ 10 กรัม ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 Cu/ZrO₂

ภาคผนวก ข

การทดสอบคุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ปรับปรุง

ตัวอย่างการคำนวณการคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

จากสารมาตรฐานโดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จำนวน 50 ไมโครลิตร (μL) จะได้พื้นที่ใต้กราฟ มีค่าเท่ากับ 0.008708667

คำนวณโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสารมาตรฐาน

$$\text{จากสูตร } n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{1 \text{ atm} \times 50 \mu\text{L}}{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \times 303 \text{ K}} = 2.01 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

จากพื้นที่ใต้กราฟของแคลเซียมออกไซด์ หลังจากการคายซับของแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 32.44012 สามารถนำพื้นที่ใต้กราฟ มาเทียบกับสารมาตรฐาน

สารมาตรฐานแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 0.008708667

จำนวน โมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ $2.01 \times 10^{-6} \text{ mol}$

ถ้าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีพื้นที่ใต้กราฟ 32.44012 จำนวนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

จะมีค่า $\frac{2.01 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 32.44012}{0.008708667} = 7.49 \text{ mmol}$

ภาคผนวก ค

การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณการทดสอบการคายซัฟของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

จากสารมาตรฐานโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนจำนวน 130 ไมโครลิตร (μL) จะได้พื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 0.043558

คำนวณโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสารมาตรฐาน

$$\text{จากสูตร } n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{1 \text{ atm} \times 130 \mu\text{L}}{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \times 303 \text{ K}} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

หมายเหตุ: การคำนวณเทียบสารมาตรฐานมีลักษณะเดียวกับการคายซัฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

การคำนวณการดูดซัฟรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอกซ์

สมการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา



$$\% \text{ Reducibility} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจริง}}{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎี}} \times 100$$

1. การคำนวณร้อยละความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (%Reducibility) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2

สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา คำนวณจาก Linear combination fit ดังตารางภาคผนวกที่ ค-1

เริ่มต้นการทดสอบที่อุณหภูมิ 30°C สัดส่วนของ $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+} = 0/0/100$

สามารถนำมาคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎี จากสมการ



โดยที่ปริมาณ Cu^{2+} 1 mol ทำปฏิกิริยากับ H_2 1 mol

ดังนั้นปริมาณ Cu^{2+} 100 mol ทำปฏิกิริยากับ H_2 100 mol

ดังนั้นปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ 100 mol

สิ้นสุดการทดสอบที่อุณหภูมิ 400°C สัดส่วนของ $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+} = 89.6/0/10.4$
สามารถนำมาคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจริง จากสมการ



โดยที่ปริมาณ $\text{Cu}^{2+} 2 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 1 \text{ mol}$

ดังนั้นปริมาณ $\text{Cu}^{2+} 56.8-10.4 = 46.4 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 23.2 \text{ mol}$



โดยที่ปริมาณ $\text{Cu}^{1+} 2 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 1 \text{ mol}$

ดังนั้นปริมาณ $\text{Cu}^{1+} 89.6 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 44.8 \text{ mol}$

ดังนั้นปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจริงมีค่าเท่ากับ $23.2+44.8 = 68 \text{ mol}$

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจริง}}{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎี}} \times 100$$

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{68 \text{ mol}}{78.4 \text{ mol}} \times 100 = 86.73\%$$

4. การคำนวณความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

$\text{Cu/ZrO}_2\text{-CaO-KMn}$

สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา คำนวณจาก linear combination fit ดังตารางภาคผนวกที่ ค-4

เริ่มต้นการทดสอบที่อุณหภูมิ 30°C สัดส่วนของ $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+} = 44.9/24.9/30.2$
สามารถนำมาคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎี จากสมการ



โดยที่ปริมาณ $\text{Cu}^{2+} 1 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 1 \text{ mol}$

ดังนั้นปริมาณ $\text{Cu}^{2+} 30.2 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 30.2 \text{ mol}$



โดยที่ปริมาณ $\text{Cu}^{1+} 2 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 1 \text{ mol}$

ดังนั้นปริมาณ $\text{Cu}^{1+} 24.9 \text{ mol}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{H}_2 12.45 \text{ mol}$

ดังนั้นปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ $30.2+12.45 = 42.65 \text{ mol}$

ตารางภาคผนวกที่ ค-1 การทดสอบการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂

Catalyst	Temperature	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Total =1	%	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺
Cu/ZrO ₂	30	0	0	1	1		0	0	100
	50	0	0.061	0.939	1		0	6.1	93.9
	100	0	0.063	0.937	1		0	6.3	93.7
	150	0	0.019	0.981	1		0	1.9	98.1
	155	0	0.049	0.951	1		0	4.9	95.1
	160	0	0.084	0.916	1		0	8.4	91.6
	165	0	0.184	0.816	1		0	18.4	81.6
	170	0	0.187	0.813	1		0	18.7	81.3
	175	0	0.16	0.84	1		0	16	84
	180	0	0.171	0.829	1		0	17.1	82.9
	185	0	0.164	0.836	1		0	16.4	83.6
	190	0	0.132	0.868	1		0	13.2	86.8
	195	0	0.149	0.851	1		0	14.9	85.1
	200	0	0.162	0.838	1		0	16.2	83.8
	205	0	0.172	0.828	1		0	17.2	82.8
	210	0	0.154	0.846	1		0	15.4	84.6
	215	0	0.141	0.859	1		0	14.1	85.9
	220	0	0.143	0.857	1		0	14.3	85.7
	225	0	0.143	0.857	1		0	14.3	85.7
	230	0	0.128	0.872	1		0	12.8	87.2
	235	0	0.074	0.926	1		0	7.4	92.6
	240	0	0.118	0.882	1		0	11.8	88.2
	245	0	0.162	0.838	1		0	16.2	83.8
	250	0	0.157	0.843	1		0	15.7	84.3
	255	0	0.16	0.84	1		0	16	84
	260	0	0.156	0.844	1		0	15.6	84.4
	265	0	0.167	0.833	1		0	16.7	83.3

270	0	0.149	0.851	1	0	14.9	85.1
275	0	0.154	0.846	1	0	15.4	84.6
280	0	0.142	0.858	1	0	14.2	85.8
285	0	0.124	0.876	1	0	12.4	87.6
290	0	0.128	0.872	1	0	12.8	87.2
295	0	0.162	0.838	1	0	16.2	83.8
300	0	0.155	0.845	1	0	15.5	84.5
305	0	0.162	0.838	1	0	16.2	83.8
310	0	0.149	0.851	1	0	14.9	85.1
315	0	0.117	0.883	1	0	11.7	88.3
320	0	0.149	0.851	1	0	14.9	85.1
325	0	0.148	0.852	1	0	14.8	85.2
330	0	0.064	0.936	1	0	6.4	93.6
335	0	0.1	0.9	1	0	10	90
340	0	0.131	0.869	1	0	13.1	86.9
345	0.002	0.157	0.841	1	0.2	15.7	84.1
350	0	0.164	0.836	1	0	16.4	83.6
355	0	0.155	0.845	1	0	15.5	84.5
360	0	0.044	0.956	1	0	4.4	95.6
365	0	0.086	0.914	1	0	8.6	91.4
370	0.006	0.088	0.906	1	0.6	8.8	90.6
375	0.006	0.163	0.831	1	0.6	16.3	83.1
380	0.009	0.128	0.863	1	0.9	12.8	86.3
385	0.007	0.168	0.825	1	0.7	16.8	82.5
390	0.011	0.156	0.833	1	1.1	15.6	83.3
395	0.007	0.205	0.788	1	0.7	20.5	78.8
400	0.007	0.246	0.747	1	0.7	24.6	74.7

ตารางภาคผนวกที่ ค-2 การทดสอบการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂-CaO

Catalyst	Temperature	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Total =1 %	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺
Cu/ZrO ₂ -CaO	30	0.057	0.449	0.494	1	5.7	44.9	49.4
	50	0.020	0.530	0.450	1	2.0	53.0	45.0
	100	0.068	0.421	0.511	1	6.8	42.1	51.1
	150	0.081	0.382	0.537	1	8.1	38.2	53.7
	165	0.029	0.519	0.452	1	2.9	51.9	45.2
	170	0.036	0.506	0.458	1	3.6	50.6	45.8
	175	0.044	0.495	0.461	1	4.4	49.5	46.1
	180	0.047	0.472	0.481	1	4.7	47.2	48.1
	185	0.063	0.425	0.512	1	6.3	42.5	51.2
	190	0.050	0.451	0.499	1	5.0	45.1	49.9
	195	0.074	0.398	0.528	1	7.4	39.8	52.8
	200	0.079	0.391	0.530	1	7.9	39.1	53.0
	205	0.079	0.371	0.550	1	7.9	37.1	55.0
	210	0.078	0.367	0.555	1	7.8	36.7	55.5
	215	0.087	0.356	0.557	1	8.7	35.6	55.7
	225	0.134	0.472	0.394	1	13.4	47.2	39.4
	230	0.149	0.474	0.377	1	14.9	47.4	37.7
	235	0.179	0.473	0.348	1	17.9	47.3	34.8
	240	0.235	0.436	0.329	1	23.5	43.6	32.9
	245	0.286	0.421	0.293	1	28.6	42.1	29.3
	250	0.325	0.419	0.256	1	32.5	41.9	25.6
	255	0.380	0.404	0.216	1	38.0	40.4	21.6
	260	0.424	0.396	0.180	1	42.4	39.6	18.0
	265	0.490	0.357	0.153	1	49.0	35.7	15.3
	270	0.555	0.314	0.131	1	55.5	31.4	13.1
	275	0.640	0.266	0.094	1	64.0	26.6	9.4
	280	0.682	0.228	0.090	1	68.2	22.8	9.0

285	0.705	0.205	0.090	1	70.5	20.5	9.0
290	0.731	0.200	0.069	1	73.1	20.0	6.9
295	0.754	0.204	0.042	1	75.4	20.4	4.2
300	0.781	0.188	0.031	1	78.1	18.8	3.1
305	0.800	0.200	0.000	1	80.0	20.0	0.0
310	0.848	0.152	0.000	1	84.8	15.2	0.0
315	0.855	0.145	0.000	1	85.5	14.5	0.0
320	0.895	0.105	0.000	1	89.5	10.5	0.0
325	0.886	0.114	0.000	1	88.6	11.4	0.0
330	0.891	0.109	0.000	1	89.1	10.9	0.0
335	0.900	0.100	0.000	1	90.0	10.0	0.0
340	0.900	0.100	0.000	1	90.0	10.0	0.0
345	0.894	0.106	0.000	1	89.4	10.6	0.0
350	0.896	0.104	0.000	1	89.6	10.4	0.0
355	0.899	0.101	0.000	1	89.9	10.1	0.0
360	0.904	0.096	0.000	1	90.4	9.6	0.0
365	0.906	0.094	0.000	1	90.6	9.4	0.0
370	0.896	0.104	0.000	1	89.6	10.4	0.0
375	0.905	0.095	0.000	1	90.5	9.5	0.0
380	0.906	0.094	0.000	1	90.6	9.4	0.0
385	0.908	0.092	0.000	1	90.8	9.2	0.0
390	0.908	0.092	0.000	1	90.8	9.2	0.0
395	0.905	0.095	0.000	1	90.5	9.5	0.0
400	0.909	0.091	0.000	1	90.9	9.1	0.0

ตารางภาคผนวกที่ ค-3 การทดสอบการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaOcom

Catalyst	Temperature	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Total =1	%	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺
Cu/ZrO ₂ _CaOcom	30	0	0.432	0.568	1	0	43.2	56.8	
	50	0	0.507	0.493	1	0	50.7	49.3	
	100	0	0.463	0.537	1	0	46.3	53.7	
	150	0	0.483	0.517	1	0	48.3	51.7	
	155	0	0.45	0.55	1	0	45	55	
	160	0	0.423	0.577	1	0	42.3	57.7	
	165	0	0.407	0.593	1	0	40.7	59.3	
	170	0	0.395	0.605	1	0	39.5	60.5	
	175	0	0.405	0.595	1	0	40.5	59.5	
	180	0	0.408	0.592	1	0	40.8	59.2	
	185	0	0.412	0.588	1	0	41.2	58.8	
	190	0	0.401	0.599	1	0	40.1	59.9	
	195	0	0.404	0.596	1	0	40.4	59.6	
	200	0	0.432	0.568	1	0	43.2	56.8	
	205	0	0.436	0.564	1	0	43.6	56.4	
	210	0	0.428	0.572	1	0	42.8	57.2	
	215	0	0.438	0.562	1	0	43.8	56.2	
	220	0	0.46	0.54	1	0	46	54	
	225	0	0.453	0.547	1	0	45.3	54.7	
	230	0	0.472	0.528	1	0	47.2	52.8	
	235	0	0.497	0.503	1	0	49.7	50.3	
	240	0	0.51	0.49	1	0	51	49	
	245	0	0.607	0.393	1	0	60.7	39.3	
	250	0	0.634	0.366	1	0	63.4	36.6	
	255	0	0.67	0.33	1	0	67	33	
	260	0.038	0.683	0.279	1	3.8	68.3	27.9	

265	0.095	0.691	0.214	1	9.5	69.1	21.4
270	0.166	0.708	0.126	1	16.6	70.8	12.6
275	0.332	0.662	0.006	1	33.2	66.2	0.6
280	0.47	0.53	0	1	47	53	0
285	0.86	0.14	0	1	86	14	0
290	0.84	0.16	0	1	84	16	0
295	0.843	0.157	0	1	84.3	15.7	0
300	0.881	0.119	0	1	88.1	11.9	0
305	0.919	0.026	0.055	1	91.9	2.6	5.5
310	0.917	0.072	0.011	1	91.7	7.2	1.1
315	0.892	0.08	0.028	1	89.2	8	2.8
320	0.896	0.075	0.029	1	89.6	7.5	2.9
325	0.904	0.073	0.023	1	90.4	7.3	2.3
330	0.902	0.068	0.03	1	90.2	6.8	3
335	0.896	0.059	0.045	1	89.6	5.9	4.5
340	0.892	0.052	0.056	1	89.2	5.2	5.6
345	0.907	0.01	0.083	1	90.7	1	8.3
350	0.907	0	0.093	1	90.7	0	9.3
355	0.904	0.001	0.095	1	90.4	0.1	9.5
360	0.904	0	0.096	1	90.4	0.1	9.5
365	0.896	0	0.104	1	90.4	0	9.6
370	0.897	0	0.103	1	89.6	0	10.4
375	0.895	0	0.105	1	89.7	0	10.3
380	0.889	0	0.111	1	89.5	0	10.5
385	0.945	0	0.055	1	88.9	0	11.1
390	0.889	0	0.111	1	94.5	0	5.5
395	0.896	0	0.104	1	88.9	0	11.1
400	0.927	0	0.073	1	89.6	0	10.4

ตารางภาคผนวกที่ ค-4 การทดสอบการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO_KMn

Catalyst	Temperature	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Total =1 %	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺
Cu/ZrO ₂ _CaO_KMn	30	0.449	0.249	0.302	1	44.9	24.9	30.2
	50	0.373	0.526	0.101	1	37.3	52.6	10.1
	100	0.415	0.282	0.303	1	41.5	28.2	30.3
	150	0.476	0.23	0.294	1	47.6	23	29.4
	155	0.462	0.219	0.319	1	46.2	21.9	31.9
	160	0.464	0.224	0.312	1	46.4	22.4	31.2
	165	0.476	0.215	0.309	1	47.6	21.5	30.9
	170	0.465	0.224	0.311	1	46.5	22.4	31.1
	175	0.472	0.225	0.303	1	47.2	22.5	30.3
	180	0.468	0.225	0.307	1	46.8	22.5	30.7
	185	0.477	0.214	0.309	1	47.7	21.4	30.9
	190	0.484	0.207	0.309	1	48.4	20.7	30.9
	195	0.498	0.209	0.293	1	49.8	20.9	29.3
	200	0.494	0.209	0.297	1	49.4	20.9	29.7
	205	0.503	0.201	0.296	1	50.3	20.1	29.6
	210	0.523	0.194	0.283	1	52.3	19.4	28.3
	215	0.544	0.18	0.276	1	54.4	18	27.6
	220	0.574	0.164	0.262	1	57.4	16.4	26.2
	225	0.599	0.167	0.234	1	59.9	16.7	23.4
	230	0.639	0.149	0.212	1	63.9	14.9	21.2
235	0.696	0.122	0.182	1	69.6	12.2	18.2	
245	0.774	0.115	0.111	1	77.4	11.5	11.1	
250	0.767	0.131	0.102	1	76.7	13.1	10.2	
255	0.834	0.103	0.063	1	83.4	10.3	6.3	
260	0.839	0.101	0.06	1	83.9	10.1	6	
265	0.843	0.106	0.051	1	84.3	10.6	5.1	

270	1	0	0	1	100	0	0
275	1	0	0	1	100	0	0
280	1	0	0	1	100	0	0
285	1	0	0	1	100	0	0
290	1	0	0	1	100	0	0
295	1	0	0	1	100	0	0
300	1	0	0	1	100	0	0
305	1	0	0	1	100	0	0
310	1	0	0	1	100	0	0
315	1	0	0	1	100	0	0
320	1	0	0	1	100	0	0
325	1	0	0	1	100	0	0
330	1	0	0	1	100	0	0
335	0.805	0.143	0.052	1	80.5	14.3	5.2
340	0.767	0.158	0.075	1	76.7	15.8	7.5
345	0.758	0.165	0.077	1	75.8	16.5	7.7
350	0.747	0.177	0.076	1	74.7	17.7	7.6
355	0.796	0	0.204	1	79.6	0	20.4
360	0.793	0	0.207	1	79.3	0	20.7
365	0.788	0	0.212	1	78.8	0	21.2
370	0.732	0.203	0.065	1	73.2	20.3	6.5
380	0.861	0	0.139	1	86.1	0	13.9
385	0.851	0	0.149	1	85.1	0	14.9
390	0.849	0	0.151	1	84.9	0	15.1
395	1	0	0	1	100	0	0
400	1	0	0	1	100	0	0

ตารางภาคผนวกที่ ค-5 การทดสอบการดูดซับรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂_CaO_Ti

Catalyst	Temperature	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Total =1	%	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺
Cu/ZrO ₂	30	0.074	0.46	0.466	1		7.4	46	46.6
_CaO_Ti	50	0.068	0.474	0.458	1		6.8	47.4	45.8
	100	0.039	0.493	0.468	1		3.9	49.3	46.8
	150	0.103	0.435	0.462	1		10.3	43.5	46.2
	155	0.067	0.427	0.506	1		6.7	42.7	50.6
	160	0.061	0.428	0.511	1		6.1	42.8	51.1
	165	0.063	0.414	0.523	1		6.3	41.4	52.3
	170	0.071	0.414	0.515	1		7.1	41.4	51.5
	175	0.076	0.398	0.526	1		7.6	39.8	52.6
	180	0.083	0.404	0.513	1		8.3	40.4	51.3
	185	0.092	0.393	0.515	1		9.2	39.3	51.5
	190	0.098	0.402	0.5	1		9.8	40.2	50
	195	0.109	0.381	0.51	1		10.9	38.1	51
	200	0.114	0.376	0.51	1		11.4	37.6	51
	205	0.122	0.382	0.496	1		12.2	38.2	49.6
	210	0.136	0.367	0.497	1		13.6	36.7	49.7
	215	0.16	0.359	0.481	1		16	35.9	48.1
	220	0.179	0.349	0.472	1		17.9	34.9	47.2
	225	0.214	0.349	0.437	1		21.4	34.9	43.7
	230	0.252	0.342	0.406	1		25.2	34.2	40.6
	235	0.294	0.35	0.356	1		29.4	35	35.6
	240	0.331	0.368	0.301	1		33.1	36.8	30.1
	245	0.367	0.403	0.23	1		36.7	40.3	23
	250	0.387	0.447	0.166	1		38.7	44.7	16.6
	255	0.426	0.458	0.116	1		42.6	45.8	11.6
	260	0.47	0.454	0.076	1		47	45.4	7.6

265	0.53	0.47	0	1	53	47	0
270	0.575	0.425	0	1	57.5	42.5	0
275	0.62	0.38	0	1	62	38	0
280	0.64	0.36	0	1	64	36	0
285	0.63	0.37	0	1	63	37	0
290	0.65	0.35	0	1	65	35	0
295	0.65	0.35	0	1	65	35	0
300	0.658	0.342	0	1	65.8	34.2	0
305	0.654	0.346	0	1	65.4	34.6	0
310	0.74	0.26	0	1	74	26	0
315	0.734	0.266	0	1	73.4	26.6	0
320	0.706	0.294	0	1	70.6	29.4	0
325	0.73	0.27	0	1	73	27	0
330	0.746	0.254	0	1	74.6	25.4	0
335	0.776	0.224	0	1	77.6	22.4	0
340	0.821	0.179	0	1	82.1	17.9	0
345	0.843	0.157	0	1	84.3	15.7	0
350	0.857	0.143	0	1	85.7	14.3	0
355	0.861	0.139	0	1	86.1	13.9	0
360	0.905	0.095	0	1	90.5	9.5	0
365	0.906	0.094	0	1	90.6	9.4	0
370	0.953	0.047	0	1	95.3	4.7	0
375	0.972	0.028	0	1	97.2	2.8	0
380	1	0	0	1	100	0	0
385	1	0	0	1	100	0	0
390	1	0	0	1	100	0	0
395	1	0	0	1	100	0	0
400	1	0	0	1	100	0	0

ภาคผนวก ง

การทดสอบปฏิกิริยาการบอนด์ออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น

การคำนวณร้อยละการใช้ไปของคาร์บอนไดออกไซด์

$$\% \text{ CO}_2 \text{ conversion} = \frac{\text{CO}_2 \text{ input} - \text{CO}_2 \text{ output}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 = \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100$$

$$\% \text{ CO}_2 \text{ conversion to methanol} = \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted to methanol}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100$$

$$\% \text{ CO}_2 \text{ conversion to methane} = \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted to methane}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100$$

การคำนวณการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

$$\% \text{ Selectivity of CH}_4 = \frac{\text{mole of CH}_4}{\text{mole of total products}} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity of CH}_3\text{OH} = \frac{\text{mole of CH}_3\text{OH}}{\text{mole of total products}} \times 100$$

การคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยา

1. อัตราการเกิดปฏิกิริยารวม

$$\text{Rate of reaction} = \frac{\text{Molar flow rate of product (mol/min)}}{\text{Weight of catalyst(g)}}$$

$$\text{Molar flow rate of product} = \% \text{ Conversion} \times \text{molar flow rate of CO}_2 \text{ input (mol/min)}$$

$$\text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ input} = \frac{P(\text{atm})V\left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}{R\left(\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)T(\text{K})}$$

2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล

$$\text{Rate of reaction to methanol} = \frac{\text{Mole of methanol produced } (\mu\text{mol/min})}{\text{Weight of catalyst(g)}}$$

$$\text{Mole of methanol} = \% \text{ Conversion to methanol} \\ \times \text{molar flow rate of CO}_2 \text{ input (mol/min)}$$

3. อัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทน

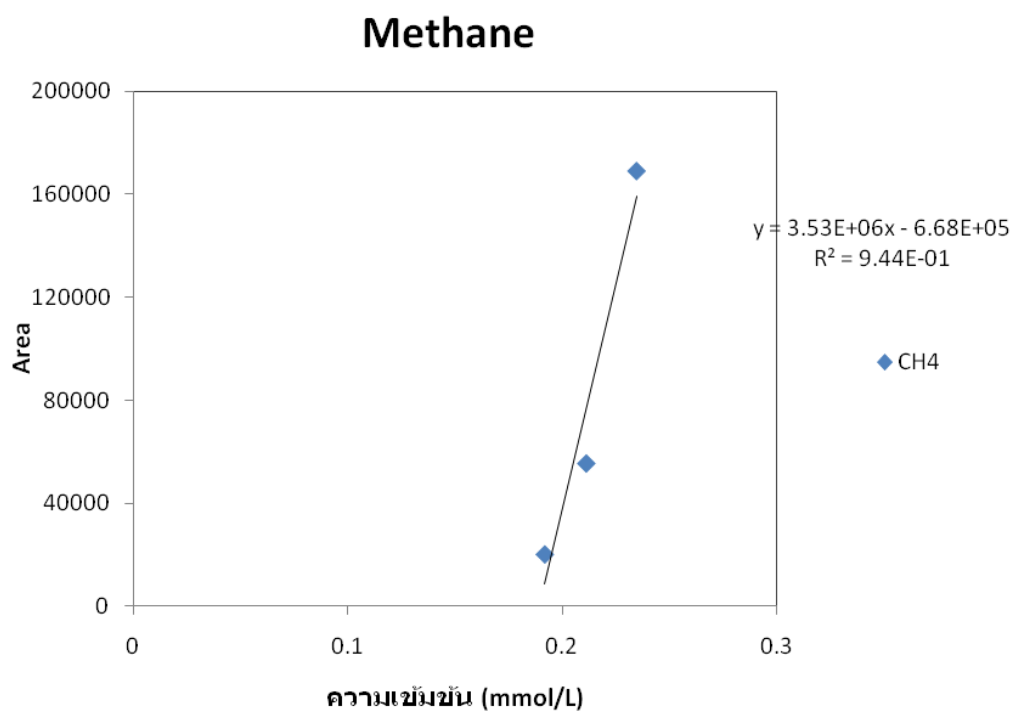
$$\text{Rate of reaction to methane} = \frac{\text{Mole of methane produced } (\mu\text{mol/min})}{\text{Weight of catalyst(g)}}$$

$$\text{Mole of methane} = \% \text{ Conversion to methane} \\ \times \text{molar flow rate of CO}_2 \text{ input (mol/min)}$$

จากการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ผลการทดลองจะอยู่ในรูปของโครมาโทแกรมเป็นรูปแบบของกราฟและโปรแกรมสามารถคำนวณพื้นที่ใต้กราฟออกมาได้ นำพื้นที่ใต้กราฟนั้นมาเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibraion curve) เพื่อคำนวณความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดออกมา

จากภาพที่ ง-1 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นมีเทนและพื้นที่ใต้กราฟ จะได้สมการ คือ $y = 3.53E+6x - 6.68E+5$ สามารถแก้สมการเพื่อหาความเข้มข้นของมีเทนได้ ดังนี้

$$\text{ความเข้มข้นของมีเทน (x)} = \frac{y + (6.68 \times 10^5)}{3.53 \times 10^6} \text{ (mmol/L)}$$

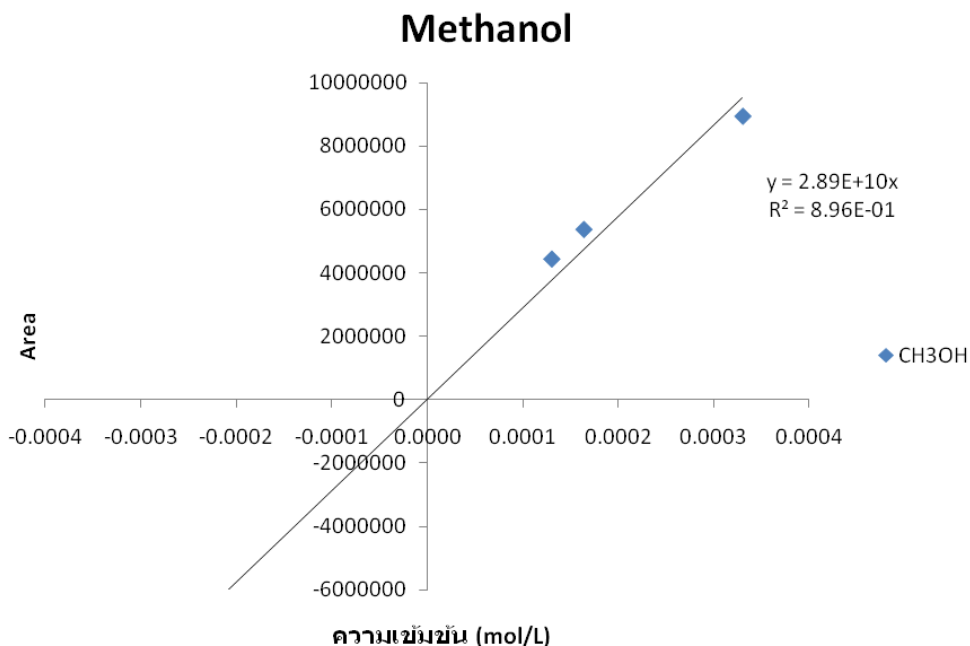


ภาพที่ ง-1 กราฟเทียบมาตรฐานของมีเทน

จากภาพที่ ง-2 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นเมทานอลและพื้นที่ใต้กราฟ จะได้สมการ คือ

$$y = (2.89 \times 10^{10})x$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของเมทานอล (x) = $\frac{y}{2.89 \times 10^{10}}$ (mol/L)



ภาพที่ ง-2 กราฟเทียบมาตรฐานของเมทานอล

4. ตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂-CaOcom

จากสมการเทียบมาตรฐานของมีเทน $y = 3.53E+6x - 6.68E+5$ โดยมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 3588 จะได้ความเข้มข้นของมีเทน

$$x = \frac{3588 + (6.68 \times 10^5)}{3.53 \times 10^6} = 0.1904 \text{ mmol/L}$$

จากสมการเทียบมาตรฐานของเมทานอล $y = (2.89 \times 10^{10})X$ โดยมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 13230 จะได้ความเข้มข้นของเมทานอล

$$x = \frac{13230}{2.89 \times 10^{10}} = 0.0004 \text{ mmol/L}$$

$$\begin{aligned} \% \text{CO}_2 \text{ conversion} &= \frac{\text{CO}_2 \text{ reacted}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 \\ &= \frac{\text{CO}_2 \text{ converted to methanol} + \text{CO}_2 \text{ converted to methane}}{\text{CO}_2 \text{ input}} \times 100 \\ &= \frac{(0.0004 + 0.1904) \text{ mmol/L}}{5.8011 \text{ mmol/L}} \times 100 = 3.28\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ input} &= \frac{P(\text{atm})v\left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}{R\left(\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)T(\text{K})} \\ &= \frac{1 \text{ atm} \times 60 \text{ ml/min}}{0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \times 303\text{K}} = 0.0024 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

Molar flow rate of product

$$= \% \text{ Conversion} \times \text{molar flow rate of CO}_2 \text{ input (mol/min)}$$

$$= 0.0328 \times 0.0024 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 0.07872 \mu\text{mol/min}$$

$$\text{Rate of reaction} = \frac{\text{Molar flow rate of product (mol/min)}}{\text{Weight of catalyst (g)}}$$

$$= \frac{0.07872 \mu\text{mol/min}}{0.5 \text{ g}} = 0.1574 \mu\text{mol/min}$$

ตารางภาพผนวกที่ ง-1 ข้อมูลแสดงอัตราการผลิตเมทานอลที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่างกัน

เวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)	อัตราการผลิตเมทานอล ($\mu\text{mol/min/g catalyst}$)				
	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง	5 ชั่วโมง	6 ชั่วโมง	7 ชั่วโมง
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.3347	0.5193
17	0.0000	0.0000	0.7654	0.8617	0.3204
33	0.4263	0.7369	1.3312	1.7827	0.5211
49	0.8930	1.0089	1.3207	1.8266	0.6989
65	0.8581	1.1310	1.3070	1.7837	0.7084
81	0.9510	1.0012	1.4855	1.7658	0.7531
97	1.0795	1.1195	1.4581	1.6381	0.8099
113	1.0866	1.1294	1.4825	1.6087	0.7960
เฉลี่ย (ที่เวลา 33-113 นาที)	0.8824	1.0212	1.3975	1.7343	0.7146

หมายเหตุ: ค่าเฉลี่ยคำนวณตั้งแต่นาทีที่ 33-113 เนื่องจากผลการทดลองมีค่าเข้าสู่ช่วงสมดุล

ตารางภาคผนวกที่ ง-2 ข้อมูลแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราการไหลต่างกัน

อัตราการไหล (ml/ min)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($\mu\text{mol/ min/ g catalyst}$)
40	36.65
50	46.42
60	55.58
70	64.98
80	75.01

ตารางภาคผนวกที่ ง-3 ข้อมูลแสดงอัตราการผลิตเมทานอลที่อัตราการไหลต่างกัน

เวลา (นาที)	อัตราการผลิตเมทานอล ($\mu\text{mol/ min/ g catalyst}$)				
	40 ml/ min	50 ml/ min	60 ml/ min	70 ml/ min	80 ml/ min
1	0.2124	0.2089	0.1681	0.2820	0.2664
17	0.4078	0.6683	0.7949	0.6638	0.7286
33	0.7917	1.2359	1.4391	1.4168	1.6257
49	0.8926	1.3392	1.5566	1.6568	1.8905
65	0.9330	1.3269	1.5999	1.6536	1.9187
81	0.9045	1.3250	1.6358	1.6533	1.7763
97	0.9052	1.2687	1.6558	1.6625	1.7774
113	0.9007	1.2489	1.6173	1.5760	1.6567
129	0.9032	1.2155	1.6414	1.5460	1.7237
145	0.9201	1.2447	1.6078	1.5782	1.7135
161	0.9746	1.2010	1.6126	1.5614	1.7229
177	0.9341	1.2231	1.6515	1.5780	1.7186
193	0.9592	1.1911	1.5739	1.5438	1.6956
209	0.9153	1.1954	1.6670	1.5601	1.6968
225	0.9775	1.1988	1.6268	1.5566	1.6992
ค่าเฉลี่ย (ที่เวลา 49-225 นาที)	0.9267	1.2482	1.6205	1.5938	1.7492

หมายเหตุ: ค่าเฉลี่ยคำนวณตั้งแต่เวลาที่ 49-225 เนื่องจากผลการทดลองมีค่าเข้าสู่ช่วงสมดุล