

ปัจจัยของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์  
ของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น

ชินวร รตโนภาส


งานนิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา  
กรกฎาคม 2560  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

คณะกรรมการควบคุมงานนิพนธ์และคณะกรรมการสอบงานนิพนธ์ ได้พิจารณา  
งานนิพนธ์ของ ชินวร รตโนภาส ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัย  
บูรพาได้

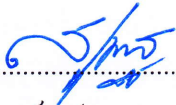
คณะกรรมการควบคุมงานนิพนธ์

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


คณะกรรมการสอบงานนิพนธ์

  
..... ประธาน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยนัตร์ วัฒนชัย)

  
..... กรรมการ  
(ดร. เสฏฐกรณ์ อุปเสน)

คณะวิศวกรรมศาสตร์อนุมัติให้รับงานนิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม  
ของมหาวิทยาลัยบูรพา

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

วันที่ 14 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2560

## กิตติกรรมประกาศ

งานนิพนธ์เรื่องปัจจัยของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้น สำเร็จลุล่วงได้ด้วย การได้รับความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์จากหน่วยงานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษา งานนิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานนิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบงานนิพนธ์ที่กรุณาให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ ในการทำงานนิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ คุณ โสภณ พิริยะ โรจน์ทวี ที่คอยให้บริการด้านการใช้เครื่องมือทดสอบ ในห้องปฏิบัติการ และให้การสนับสนุนทางด้านวัสดุคืบและเครื่องมือทดสอบ

ขอขอบคุณ คุณกฤตติยา ศรีนัยโชติ และคุณวิมลรัฐดา ประชุมสาย ที่ให้วัสดุคืบและคำปรึกษา มาตลอดตั้งแต่ขั้นตอนการเริ่มปฏิบัติการ จนลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือทดสอบองค์ประกอบแก๊ส Gas Chromatography และเครื่องทดสอบการสลายตัวทางความร้อน Thermo Gravimetric Analysis ตลอดจนการทดสอบในงานนิพนธ์ เป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา น้องสาว รวมถึงทุกคนที่เป็นกำลังใจ และสนับสนุนข้าพเจ้า เสมอมา คุณค่าและประโยชน์ของงานนิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูกตเวทิตาแด่ บุพการี บูรพาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษา และ ประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

ชินวร รตโนภาส

54921207: สาขาวิชา: วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม; วศ.ม. (วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม)

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา/ การตกตะกอนร่วม/

ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

ชินวร รตโนภาส: ปัจจัยของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (EFFECTS OF CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARATIONS ON PRODUCTS OF CO<sub>2</sub> HYDROGENATION) คณะกรรมการควบคุมงานนิพนธ์: สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ, Ph.D., 103 หน้า. ปี พ.ศ. 2560.

งานนิพนธ์นี้ทำการศึกษาปัจจัยของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ลูมิเนียมออกไซด์ (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่ส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO<sub>2</sub> Hydrogenation) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ทำการเตรียมตามอัตราส่วน Cu/Zn/Al เท่ากับ 6 : 3 : 1 โดยใช้สารละลายแอมโมเนีย ยูเรีย และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารช่วยตกตะกอน ที่เปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรด-เบส (pH) 7, 9, 11 ตามลำดับ นำไปทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO<sub>2</sub> Hydrogenation) ที่อุณหภูมิ 250°C ความดัน 1 บรรยากาศ วัดองค์ประกอบของแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่า ค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วง 2-3% มีความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนียและยูเรีย ในสัดส่วน มีเทน : อีเทน โดยประมาณร้อยละ 80 : 20 และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะมีความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนเพียงอย่างเดียว คือ 100% สำหรับการวิเคราะห์คุณสมบัติการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธีโปรแกรมอุณหภูมิการออกซิเดชัน (Temperature Programmed Oxidation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนียและยูเรียมีการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 40-150 °C เนื่องจากน้ำได้สลายตัวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว แต่หลังจากช่วงอุณหภูมิ 180°C เป็นต้น จะมีการเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก สันนิษฐานว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการออกซิไดซ์ของคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 40-800°C ทั้งนี้อาจเกิดจากการสลายตัวของคาร์บอนหรือโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

54921207: MAJOR: CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING M.Eng.  
(CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING)

KEYWORDS: CATALYST/ CO-PRECIPIATION/ PRODUCT OF CO<sub>2</sub> HYDROGENATION  
CHINNAWORN RATANOPAS: EFFECTS OF CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARATIONS  
ON PRODUCTS OF CO<sub>2</sub> HYDROGENATION. ADVISORY COMMITTEE: SOIPATTA  
SOISUWAN , Ph.D. 103 P. 2017

Preparation factors affecting copper based catalysts (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on product selectivity of carbon dioxide hydrogenation were investigated. The catalysts were prepared via co-precipitation at molar ratio of Cu/Zn/Al equal to 6 : 3: 1. The ammonium hydroxide, urea and sodium hydroxide solutions were employed as reagents to adjust pH level from 7 to 9 and 11, respectively. The carbon dioxide hydrogenation over resulting catalysts were investigated at 250°C and 1 atm. The products and reactants in influent and effluent streams from fixed bed plug flow reactor were detected by gas chromatography. It was found that % CO<sub>2</sub> conversion were approximately at 2-3%. The catalysts derived from ammonium hydroxide and urea routes produced a mixture of methane and ethane (80% : 20%), while sodium hydroxide route only gave product of methane (100%). Thermal analysis of the catalysts gave the weight decomposition of used catalyst under oxygen circumstance or Temperature Programmed Oxidation. The catalysts prepared by ammonium hydroxide and urea solutions gave weight loss in the temperature range from 40 to 150°C owing to evaporation of water, while the catalyst gained some weight after 180°C possibly due to the re-oxidation of copper metal to copper oxide. The weight of used catalyst precipitated by sodium hydroxide solution was consistently lost from 40 to 800°C due to combustion of deposit carbon.

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ.....	ฌ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความสำคัญของงานนิพนธ์.....	1
วัตถุประสงค์.....	1
ขอบเขตของการทดลอง.....	1
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
ทฤษฎีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
ทฤษฎีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน.....	6
แก๊สโครมาโทกราฟี.....	7
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	12
สารเคมี.....	16
อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	24
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์.....	24
ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	24
การทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชันด้วย GAS CHROMATOGRAPHY.....	25
CHROMATOGRAPHY.....	27
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	32
ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....	33

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
ผลของสารเคมีสำหรับการตกตะกอนและ pH ต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ มีเทนและอีเทน.....	40
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดสอบ คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นระยะเวลาานาน 2 ชั่วโมง.....	44
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	46
สรุปผลการทดลอง.....	46
ข้อเสนอแนะ.....	48
บรรณานุกรม.....	49
ภาคผนวก.....	51
ภาคผนวก ก.....	52
ภาคผนวก ข.....	59
ภาคผนวก ค.....	81
ภาคผนวก ง.....	91
ภาคผนวก จ.....	101
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	103

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์เป็น สารไฮโดรคาร์บอน.....	12
2-2 เปรียบเทียบคุณสมบัติของ Detector ที่สำคัญ.....	14
3-1 ชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแยกตามชนิดของสารเคมีและกรรมวิธีการเตรียม.....	26
4-1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด..	39
4-2 % Yield และอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เฉลี่ย.....	42
4-3 % ค่าการแตกตัวของเบส และ % การแตกตัวของเบส.....	43



## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 Basic Unit Operation in Solid Catalysts Preparation.....	7
2-2 ผลกระทบที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอน.....	8
2-3 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโซล-เจล.....	9
2-4 ขั้นตอนการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก และแบบแห้ง.....	10
2-5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์.....	11
2-6 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	13
2-7 การทำงานของ Thermogravimetric analysis.....	15
3-1 กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	26
3-2 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยา CO <sub>2</sub> hydrogenation.....	28
3-3 กระบวนการทดสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อนด้วย TGA.....	31
4-1 % CO <sub>2</sub> Conversion ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
4-2 % CO <sub>2</sub> Conversion ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายยูเรีย ณ PH 7, 9 และ 11.....	34
4-3 % CO <sub>2</sub> Conversion ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ณ PH 7, 9 และ 11...	35
4-4 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ณ PH 7, 9 และ 11.....	36
4-5 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายยูเรีย ณ PH 7, 9 และ 11.....	37
4-6 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ณ PH 7, 9 และ 11..	38
4-7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิด PH ที่แตกต่างกัน.....	40
4-8 อัตราการผลิตมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิด ณ PH ที่แตกต่างกัน.....	41

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-9 อัตราการผลิตอีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิด ณ pH ที่แตกต่างกัน.....	41
4-10 Thermogravimetric analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ หลังจากการเร่ง ปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง.....	44

# บทที่ 1

## บทนำ

### ความสำคัญของงานนิพนธ์

การใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ น้ำมัน ถ่านหินและแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแบบใช้แล้วหมดไปนั้น จะมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จำนวนมากสู่ชั้นบรรยากาศโลกซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของแก๊สเรือนกระจก ซึ่งสามารถดูดซับคลื่นอินฟราเรด ที่เป็นคลื่นความร้อนจากแสงอาทิตย์ การเพิ่มขึ้นของปริมาณแก๊สเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศเหล่านี้จะทำให้เกิดปรากฏการณ์เพิ่มอุณหภูมิของโลกขึ้น (ภาวะโลกร้อน) เพราะแก๊สเรือนกระจกที่เพิ่มปกคลุมชั้นบรรยากาศจะทำให้โลกไม่สามารถแผ่อุณหภูมิก่อนออกสู่อวกาศอย่างที่เคย มีการกักเก็บความร้อนไว้ในบรรยากาศโลก และสะสมอุณหภูมิความร้อนมากขึ้นเรื่อย ๆ จนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตทุกระดับ

ผลกระทบจากภาวะโลกร้อนนั้นสามารถแบ่งได้ 2 ระดับช่วง ดังนี้

#### 1. ผลกระทบในช่วงระยะเริ่มต้นถึงปานกลาง

- 1.1 ระดับน้ำทะเลสูงขึ้นเนื่องจากธารน้ำแข็งที่กำลังละลาย จากการขยายตัวทางความร้อนของน้ำในมหาสมุทร
- 1.2 การเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศอย่างรุนแรง เช่น คลื่นความร้อน ความแห้งแล้ง และน้ำท่วม
- 1.3 การเสียชีวิตของระบบนิเวศน์ทางธรรมชาติ ได้แก่ ปะการัง และสิ่งมีชีวิตตามป่าชายเลน เทือกเขาสูงดำรงชีวิตผิดแปลกจากเดิม
- 1.4 ผลผลิตทางภาคการเกษตรมีแนวโน้มที่ตกต่ำลง ไม่สามารถควบคุมการเพาะปลูกได้

#### 2. ผลกระทบในช่วงระยะยาวจนถึงร้ายแรง

- 2.1 ธารน้ำแข็งบริเวณมหาสมุทรขั้วโลกที่สะสมจากการละลายมีปริมาณมากขึ้น ในช่วงทศวรรษถัดไปจะมีคลื่นน้ำทะเลสูงถึง 7 เมตร
- 2.2 กระแสน้ำอุ่นในมหาสมุทรแอตแลนติกไหลช้าลง และเปลี่ยนทิศทาง ส่งผลต่อการเกิดน้ำท่วมบริเวณยุโรปเป็นวงกว้าง
- 2.3 เกิดการทวีคูณของการปลดปล่อยแก๊สมีเทน ซึ่งอยู่ในจำพวกแก๊สเรือนกระจกจากมหาสมุทรและพื้นดิน ส่งผลให้บรรยากาศโลกมีการเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว



ข้อดี คือ เป็นวิธีการเริ่มศึกษา วิจัยยุคแรก ๆ ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาต่อมา  
ข้อเสีย คือ ที่อุณหภูมิทำงานสูงมาก ๆ มีโอกาสเกิดเปลี่ยนแปลง Crystal structure จนเกิดการ Aging (ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 2551)

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ (RONa) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดง ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100°C และความดัน 10 bar

ข้อดี คือ อุณหภูมิและความดันที่ต่ำมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์สูงถึงร้อยละ 90 และค่าการเลือกเกิดเมทานอลสูงถึงร้อยละ 99

ข้อเสีย คือ แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง (ทำให้มีต้นทุนในการผลิตสูงมาก) เพราะต้องไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อน ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังว่องไวต่อน้ำที่อาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟ (Reverse water gas shift) (ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 2551)

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์กับ เซอร์โคเนียม ซีเรียม ในโอเปียม (Cu/ZnO/MO<sub>x</sub>) M = Zr, Ce, Nb

ข้อดี คือ %CO<sub>2</sub> Conversion และผลของเมทานอลจะมีค่าสูง

ข้อเสีย คือ ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มหายาก และมีมูลค่าสูง[3]

4. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความดันต่ำ ด้วยการนำแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนมาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบหนึ่งที่อุณหภูมิ 250-280°C ความดัน 50-80 bar

ข้อดี คือ สามารถช่วยลดภาวะเรือนกระจกที่เกิดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ และสามารถหาได้ง่าย เช่น จากการปล่อยจากโรงไฟฟ้าสู่บรรยากาศ

ข้อเสีย คือ มีน้ำเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ด้วยทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำ (ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 2551)

ดังนั้นงานนิพนธ์นี้จึงมุ่งเน้นศึกษาปัจจัยของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่ส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนขึ้น (CO<sub>2</sub> Hydrogenation) จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย คอปเปอร์(II)ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต อะลูมิเนียมไนเตรต จากนั้น ทำการปรับสภาพความเป็นกรด-เบส (pH) เท่ากับ 7, 9, 11 โดยเติมสารละลาย

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>3</sub>OH) และยูเรีย (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) เพื่อลดความสามารถในการละลายเกิดการตกตะกอนร่วม ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่นำไปทดสอบและวิเคราะห์ โดยพิจารณาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (%CO<sub>2</sub> Conversion) ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ร้อยละผลผลิต (%Yield) และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ (Rate of reaction) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ณ สภาพความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน โดยการวิเคราะห์จะใช้อุปกรณ์ ได้แก่ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี สำหรับวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยาและ Thermogravimetric analysis เพื่อวิเคราะห์ความเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเร่งปฏิกิริยา

## วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาสถานะของความเป็นกรด-ด่าง ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียม ต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

## ขอบเขตของการทดลอง

ศึกษาปัจจัยของสภาพความเป็นกรด-เบส (pH) และชนิดของตัวเร่ง ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

### 1. ปัจจัยและสถานะสำหรับการทดสอบ

1.1 สารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ คอปเปอร์(II)ไนเตรต Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O ซิงค์ไนเตรต Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O อะลูมิเนียมไนเตรต Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O ที่มีอัตราส่วน Cu/Zn/Al เท่ากับ 6 : 3 : 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>3</sub>OH) และยูเรีย (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) ที่มีสภาวะกรด-เบส 7, 9 และ 11

1.2 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบ คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันที่อุณหภูมิ 250°C โดยการทดสอบจะดำเนินการที่อัตราการไหลรวมเท่ากับ 60 ml/min ซึ่งมาจากอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผสมแก๊สไฮโดรเจน (CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> ที่อัตราส่วน 1 : 3) 48 ml/min กับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 12 ml/min จากการวัดที่อุณหภูมิ 30°C ความดัน 1 atm

1.3 การทดสอบปฏิกิริยาทำโดยการทดสอบปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 400°C ระยะเวลา 2 ชั่วโมง

### 2. ข้อมูลสำหรับการศึกษาและวิเคราะห์

2.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์จาก % CO<sub>2</sub> conversion และอัตรา

การเกิดผลิตภัณฑ์ (Rate of reaction) ได้แก่ อัตราการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสัมพันธ์กับค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2 ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ วิเคราะห์จากการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (% Selectivity of hydrocarbon) ซึ่งสัมพันธ์กับค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเร่งปฏิกิริยา เพื่อคำนวณหาคาร์บอนที่หายไปที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่มีอยู่และนำมาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์

2. ทราบสถานะความเป็นกรด-เบส (PH) และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์มีเทนและอีเทนจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

3. มีความรู้และความชำนาญในการใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography: GC)

4. มีความรู้และความชำนาญในการใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis: TGA)

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ใส่เพื่อทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงหรือเร็วขึ้น โดยไม่กระทบต่อสมดุลของปฏิกิริยา และเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีปริมาณและคุณสมบัติเหมือนเดิมสามารถแบ่งการเร่งปฏิกิริยาตามความสัมพันธ์ของวัฏภาคสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ 2 ประเภท คือ (การเร่งปฏิกิริยาเคมี, 2554)

1. การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) คือ การเร่งปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาค (Phase) เดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ข้อดีของปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่

1.1 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะปกติ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ

1.2 ลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์สารบางตัวอาจสลายตัวที่ (ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก อุณหภูมิสูง

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่สูงมาก เมื่อเทียบกับโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ เช่น แพลทินัม (Platinum) และทองคำ (gold)

2. การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (Heterogeneous catalysis) คือ การเร่งปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาค (Phase) ต่างกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิว ข้อดีของการเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ ได้แก่ (การเร่งปฏิกิริยาเคมี, 2554)

1) สามารถทนความดันและอุณหภูมิสูงได้ดีกว่าแบบเอกพันธ์ เนื่องจากอยู่ในสถานะของแข็ง

2) สามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ เนื่องจากจะมีอายุการใช้งานที่นานกว่าแบบเอกพันธ์

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst science and technology, 2006)

2.1 สารเร่ง (Catalytic agent) เป็นส่วนประกอบที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสัดส่วนความเข้มข้นของตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) จะขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนประกอบที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่ได้เป็นส่วนโดยตรงเสมอไป เพราะจำเป็นต้องพิจารณาการกระจายตัว (Dispersion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย

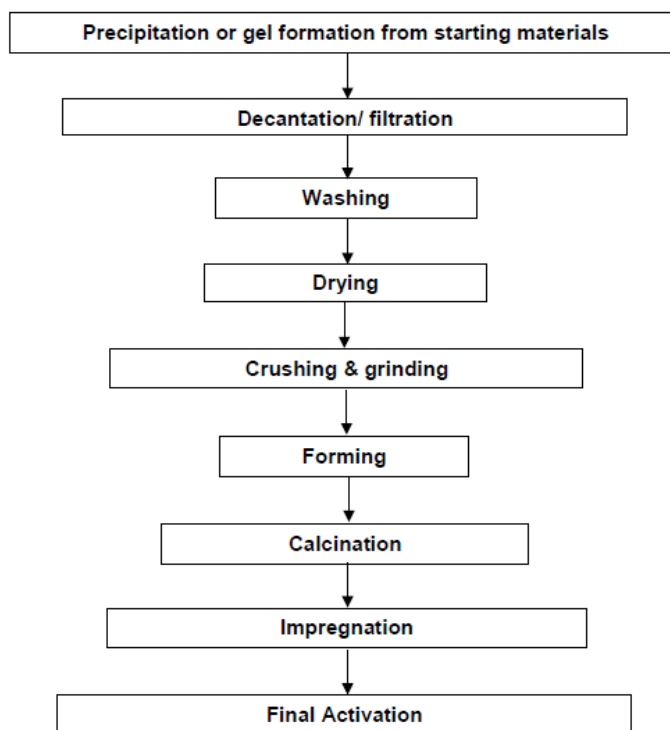


2.2 ตัวรองรับ (Support) เป็นส่วนประกอบที่ทำหน้าที่เตรียมพื้นที่ผิวของตัวเร่งให้เหมาะสมช่วยให้ตัวเร่งมีการกระจายตัวที่ดี ช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งรูปแบบทางกายภาพ (Physical form) และลักษณะของพื้นผิว (Texture)

2.3 ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) เป็นสารที่เติมลงไปเพื่อช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีการเกิดสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Active or Selectivity) มีเสถียรภาพ (Stabilized) เพิ่มมากขึ้น และช่วยป้องกันการหลอมรวมตัวของโลหะที่อุณหภูมิสูง (Sintering)

### ทฤษฎีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst science and technology, 2006)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยามีพื้นฐานกระบวนการเตรียม แสดงดังภาพที่ 2-1 พบว่า เมื่อเตรียมตัวเร่งจากเทคนิคการตกตะกอนหรือโซล-เจลแล้ว จะนำไปล้าง กรองและนำไปอบ (Drying) เพื่อให้แห้ง สุดท้ายจึงนำไปเผา (Calcine) ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Fresh catalysts)



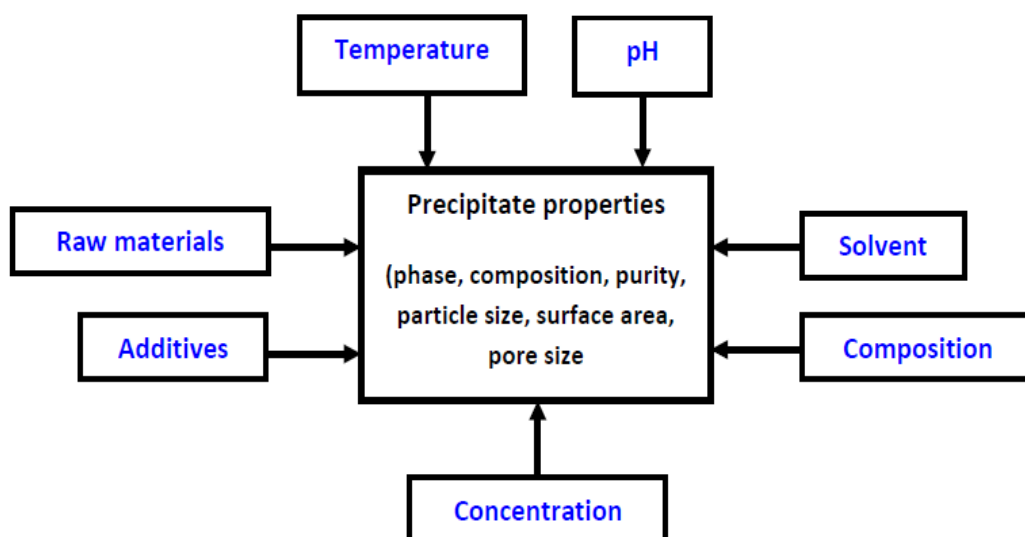
ภาพที่ 2-1 Basic Unit Operation in Solid Catalysts Preparation (Catalyst science and technology, 2006)

โดยสามารถสรุปเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ 3 วิธี

1. วิธีการตกตะกอนหรือตกตะกอนร่วม (Precipitation/ Co-Precipitation technic)

วิธีทำให้ตกตะกอนหรือตกตะกอนร่วม (Precipitation/ Co-Precipitation technic) เป็นเทคนิคการตกตะกอนทางเคมี โดยทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลาย แยกตัวออกจากสารละลาย ด้วยวิธีการเติมสารช่วยการรวมตัวหรือเกิดตะกอน (Precipitants) และทำการปรับอุณหภูมิ ความดันและกรด-ด่าง (PH) เพื่อลดความสามารถในการละลายของระบบหรือสภาวะอิ่มตัว ส่งผลให้เกิดภาวะการตกตะกอนขึ้นต่อจากนั้นจะเกิดการเติบโตของผลึก (Crystal growth) โดยอนุภาคนิวเคลียสที่เล็ก ๆ เมื่อไม่สามารถละลายต่อไปได้ จะเกิดการจับเกาะกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น (Forming) และแยกตัวออกจากสารละลายในที่สุด

สำหรับสารช่วยตกตะกอน (Precipitation agent) โดยมากจะอยู่ในรูปของโลหะเกลือ ได้แก่ ไนเตรท คาร์บอเนตและคลอไรด์ ข้อดี จากวิธีการตกตะกอนร่วมจะทำให้ได้สารเร่งปฏิกิริยาที่บริสุทธิ์ (Pure) และมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) แต่จะยังมีข้อเสีย คือ จะพบเกลืออยู่เป็นจำนวนมากภายหลังการตกตะกอน ควบคุมเสถียรภาพการเกิดของผลิตภัณฑ์ได้ยากเพราะมีองค์ประกอบที่สามารถส่งผลกระทบต่อหลายพารามิเตอร์ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความเป็นกรด-ด่าง สารช่วยตกตะกอนและสารละลายหลัก

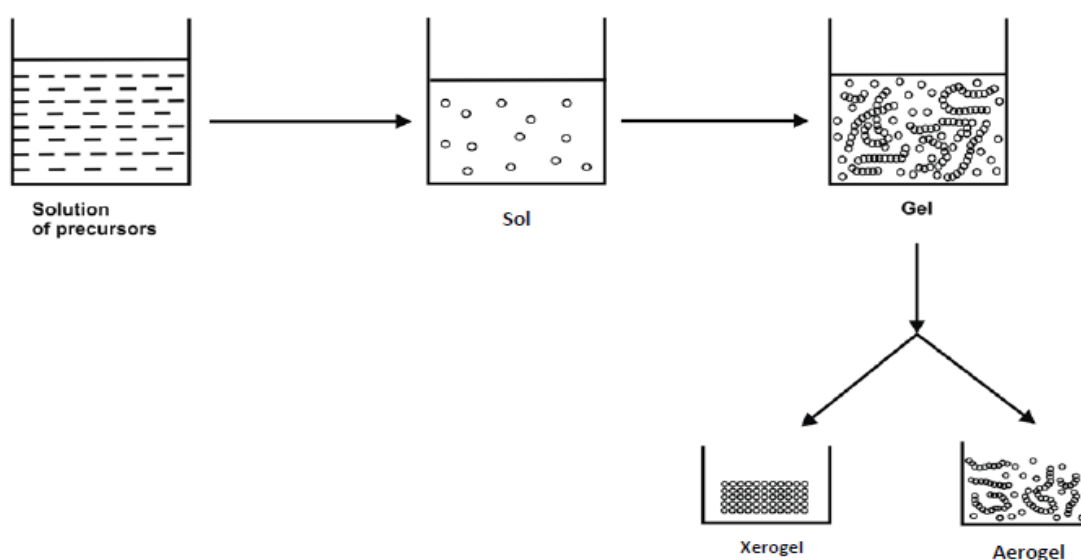


ภาพที่ 2-2 ผลกระทบที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอน (Precipitation)

(Catalyst science and technology, 2006)

## 2. วิธีโซล-เจล (Sol-Gel technic)

วิธีโซล-เจล (Sol-Gel technic) เป็นเทคนิคที่นำคอลลอยด์ในสารละลาย (Stable colloid) โดยมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันอยู่ในของเหลว เรียกว่า โซล (Sol) นำไปประเหยของเหลวบางส่วน เพื่อให้อนุภาคที่เหลือเหนียวทำให้เกิดการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย ส่งผลให้มีความหนืดเพิ่มขึ้น เรียกว่า เจล (Gel) โดยต้องคำนึงถึงปัจจัย Gelation และ Aging ที่มีอิทธิพลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคั่ว ขั้นตอนกระบวนการแสดงดังภาพที่ 2-3

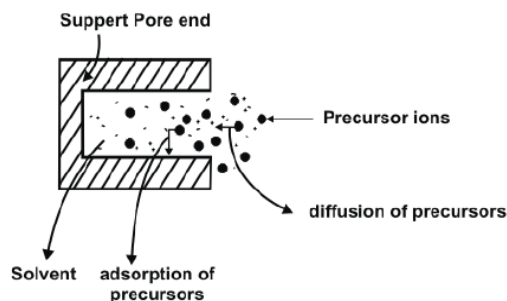


ภาพที่ 2-3 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคั่วด้วยเทคนิค โซล-เจล (Sol-Gel) (Catalyst science and technology, 2006)

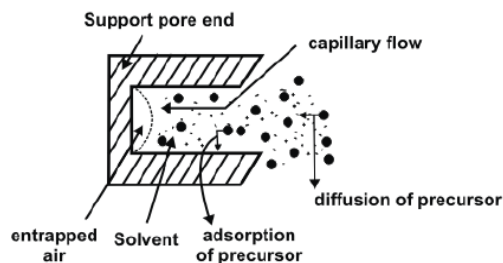
## 3. วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation technic)

วิธีเคลือบฝัง (Impregnation technic) จะใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุนสัมผัสกับสารละลายของสารประกอบโลหะอาจมากกว่า 1 ชนิด ก็ได้ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำไปอบให้แห้ง เพื่อให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ แล้วจึงนำไปเผาจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกและแบบแห้ง แตกต่างกันว่าแบบเปียกจะนำตัวรองรับใส่ลงในสารละลายประเภทโลหะเกลือในปริมาณมากพอ แต่แบบแห้งจะใช้วิธีการพ่นสารละลายที่ความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้พ่นจะต้องเท่ากับหรือน้อยกว่าปริมาตรทั้งหมดของตัวรองรับ ภาพที่ 2-4

(a) Wet impregnation



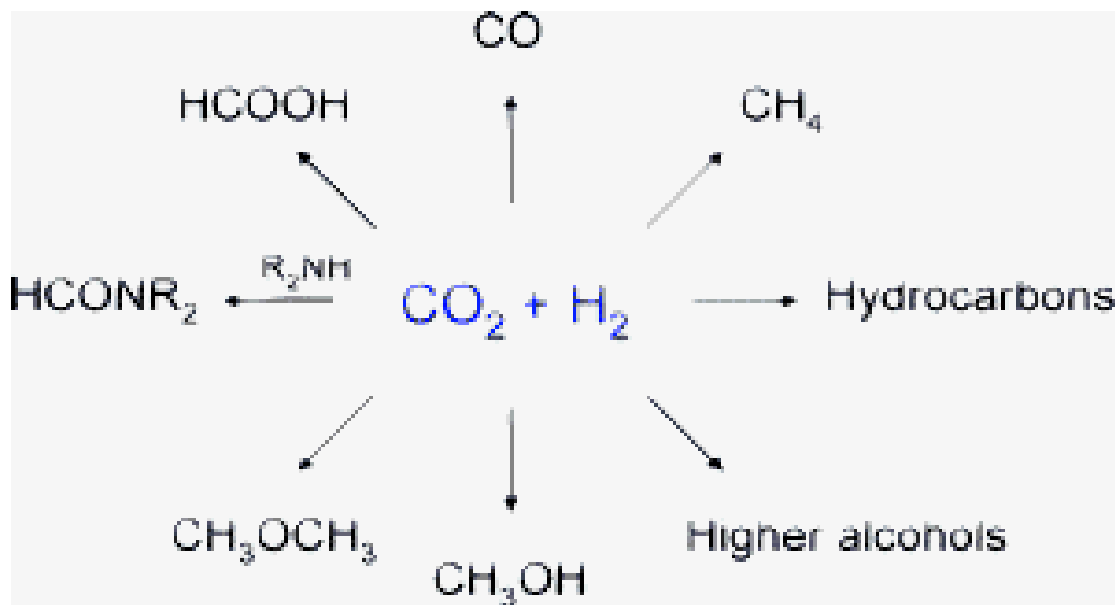
(b) Dry impregnation



ภาพที่ 2-4 ขั้นตอนการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation Technic) แบบเปียก และแบบแห้ง  
(Catalyst science and technology, 2006)

**ทฤษฎีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (HYDROGENATION REACTION)** (ณัฐวัฒน์  
ชัยชนบูรณ, 2547)

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน คือ ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว  
ได้แก่ สารประกอบที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม และเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะส่งผลให้กลายเป็น  
สารประกอบที่มีความอิ่มตัวมากขึ้น สำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ( $H_2$ )  
ในคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ซึ่งมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน ( $C=O$ ) เพื่อให้ได้  
ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีความอิ่มตัวมากขึ้น เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน  
ของคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$  Hydrogenation) ซึ่งสามารถมีการเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้หลายแบบ  
ดังภาพที่ 2-5



ภาพที่ 2-5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> Hydrogenation)  
(Recent advances in catalytic hydrogenation of carbondioxide, 2011)

สามารถแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ ที่สภาวะมาตรฐาน คือ อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1 atm ดังตารางที่ 2-1 ซึ่งพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่สภาวะมาตรฐานและค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ของปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 มีค่าเป็นบวก จึงเป็นการดำเนินของปฏิกิริยาไปข้างหน้า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับปฏิกิริยาที่ 2 และ 4 พบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่สภาวะมาตรฐานมีค่าเป็นลบ แต่ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเป็นบวก ดังนั้น อุณหภูมิจึงไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่ 5 พบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่สภาวะมาตรฐานและค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่าเป็นลบ ดังนั้นปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ที่อุณหภูมิต่ำ และสำหรับปฏิกิริยาที่ 6 พบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่สภาวะมาตรฐาน ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเป็นลบ ดังนั้นปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ที่อุณหภูมิต่ำ และปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เอง เพราะค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าน้อยกว่า 0

ตารางที่ 2-1 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารไฮโดรคาร์บอน (Production of hydrocarbons from carbon and hydrogen sources, 2008)

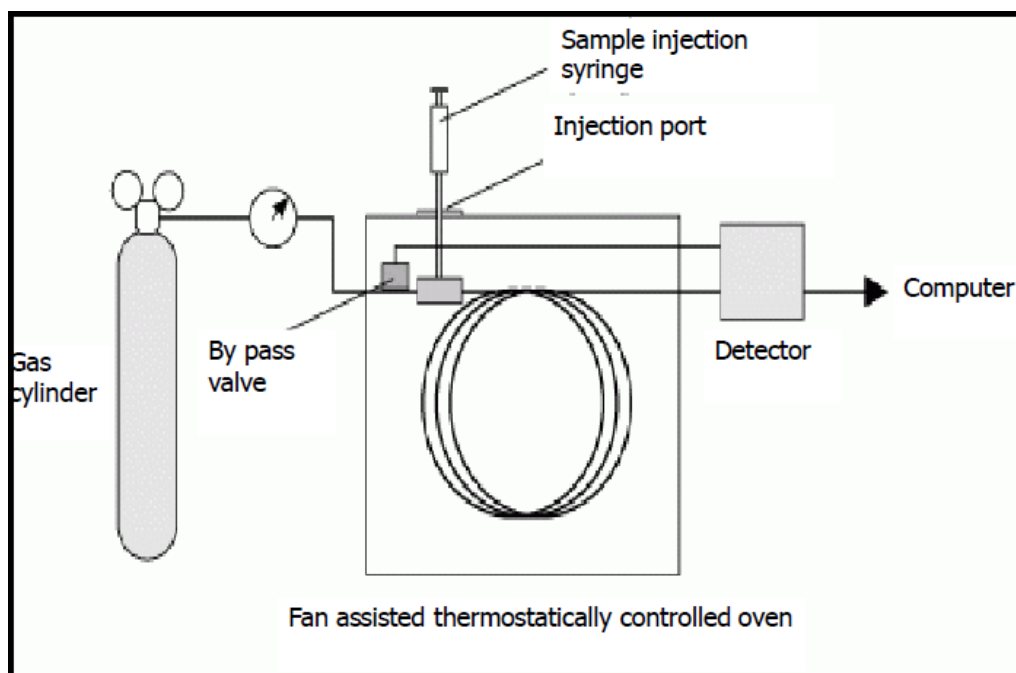
สารผลิตภัณฑ์	ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในคาร์บอนไดออกไซด์ (CO <sub>2</sub> Hydrogenation)	$\Delta H_R^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (kJ/mol)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)
1. Carbonmonoxide	CO <sub>2</sub> (g) → CO (g) + 1/2O <sub>2</sub> (g)	283	0.0865	257.15
2. Formic Acid	CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g) → HCOOH (g)	30.5	-0.0960	58.66
3. Carbonmonoxide	CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g) → CO (g) + H <sub>2</sub> O(g)	41.0	0.0420	28.98
4. Formaldehyde	CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> (g) → CH <sub>2</sub> O (g) + H <sub>2</sub> O(g)	35.5	-0.0680	55.73
5. Methanol	CO <sub>2</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> (g) → CH <sub>3</sub> OH (g) + H <sub>2</sub> O(g)	-49.5	-0.1780	3.9
6. Methane	CO <sub>2</sub> (g) + 4H <sub>2</sub> (g) → CH <sub>4</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g)	-165.5	-0.1740	-113.9

### แก๊สโครมาโทกราฟี (GAS Chromatography-GC) (โครมาโทกราฟี, 2557)

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคการแยกสารพวกที่มี Polarity ต่ำ สารตัวอย่างต้องระเหยเป็นแก๊สหรือไอ ณ จุดที่ฉีดสาร Carrier gas เป็น Mobile phase พาสารเข้าสู่คอลัมน์ที่มี Stationary phase ที่เป็นของเหลวหรือของแข็ง และจะแยกออกจากกันโดยอาศัยความแตกต่างในการกระจายตัว แล้วถูกตรวจวัดด้วยดีเทคเตอร์ต่อไป

1. ถ้า Stationary Phase เป็น Active solid จะเรียกเทคนิคนี้ว่า Gas solid chromatography (GSC) มีกลไกการแยกแบบดูดซับ (Adsorption) โดย Active solid ที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์เป็น Molecular sieve หรือ Porous polymer, Silica gel, Alumina และ Activated carbon

2. ถ้า Stationary Phase เป็น Liquid ที่เคลือบบางๆอยู่บนผิวของ Inert Solid Support จะเรียกเทคนิคนี้ว่า Gas liquid chromatography (GLC) มีกลไกการแยกแบบแบ่งแยก (Partition) โดยสารผสมที่ต้องการแยกอยู่ในสภาพที่เป็นแก๊ส หรือไอ เมื่อผ่านเข้าสู่คอลัมน์จะแยกออกจากกันด้วยความแตกต่างในการกระจายตัวส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) มีดังภาพที่ 2-6



ภาพที่ 2-6 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) (โครมาโทกราฟี, 2557)

1. ส่วนฉีดสาร (Injector) คือ ส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง และระเหยเป็นแก๊ส พร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของ Injector ควรเป็น อุณหภูมิที่สูงพอจะทำให้สารตัวอย่าง สามารถระเหย (Evaporate) แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว (Decompose)

2. เตาอบ (Oven) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์ และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของ คอลัมน์ ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารตัวอย่างที่ถูกฉีด ซึ่งอุณหภูมิของเตาอบจะสามารถ ปรับเปลี่ยนได้ 2 แบบ คือ Isocratic temperature (Isothermal) และ Gradient temperature (Program temperature) ซึ่งมีข้อดีในส่วนของการทำ Gradient temperature คือ สามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มี จุดเดือดกว้าง (Wide boiling point) และสามารถช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์สารตัวอย่างลงได้ด้วย

3. คอลัมน์ (Column) คือ ส่วนที่ใช้บรรจุสารตัวอย่าง แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ แบบแพ็ค คอลัมน์ (Packed column) มีทั้งทำจากแก้วและโลหะ ที่นำไปขดเป็นม้วนวงกลม (Coil) มีเส้นผ่าน ศูนย์กลาง ภายในตั้งแต่ 1 ถึง 8 มิลลิเมตร ยาวตั้งแต่ 2 ถึง 20 เมตร แล้วนำไปบรรจุในเตาอบและ แบบคาปิลลารีคอลัมน์ (Capillary column) ส่วนมากทำจากแก้ว มีลักษณะเป็นหลอด มีเส้นผ่าน ศูนย์กลาง ภายในตั้งแต่ 0.2 ถึง 0.5 มิลลิเมตร ยาวตั้งแต่ 10 ถึง 100 เมตร นิยมใช้วิเคราะห์แบบ Gas liquid chromatography (GLC)

4. ตัวตรวจวัดสัญญาณ (Detector) คือ ส่วนที่จะใช้สำหรับตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ว่ามีปริมาณเท่าใด โดย Detector จะทำการเปลี่ยนสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ ก่อนส่งไปยังตัวประมวลผลเพื่อทำการเขียนข้อมูลเป็นความสัมพันธ์กับเวลา ที่ได้ผลลัพธ์ออกมาในรูปแบบโครมาโทแกรม (Chromatogram) ดังนั้น Detector จึงเป็นส่วนที่สำคัญในการเลือกให้เหมาะสมกับสารตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ โดยคำนึงถึงปัจจัยต่อไปนี้

4.1 ความไวเพียงพอ

4.2 มีความตอบสนองเร็ว

4.3 เสถียรภาพ ความถูกต้องและความแม่นยำสูง

4.4 ให้สัญญาณสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เป็นเส้นตรงในช่วงกว้าง

4.5 ไม่ทำลายหรือเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของสาร

4.6 มีความจำเพาะสูงกรณีกลุ่มสารที่มีโครงสร้างเฉพาะ มี Functional group หรือ Atoms ที่จำเพาะเจาะจง

ทั้งนี้จึงมีลักษณะเปรียบเทียบของ Detector ที่สำคัญ ดังตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 เปรียบเทียบคุณสมบัติของ Detector ที่สำคัญ

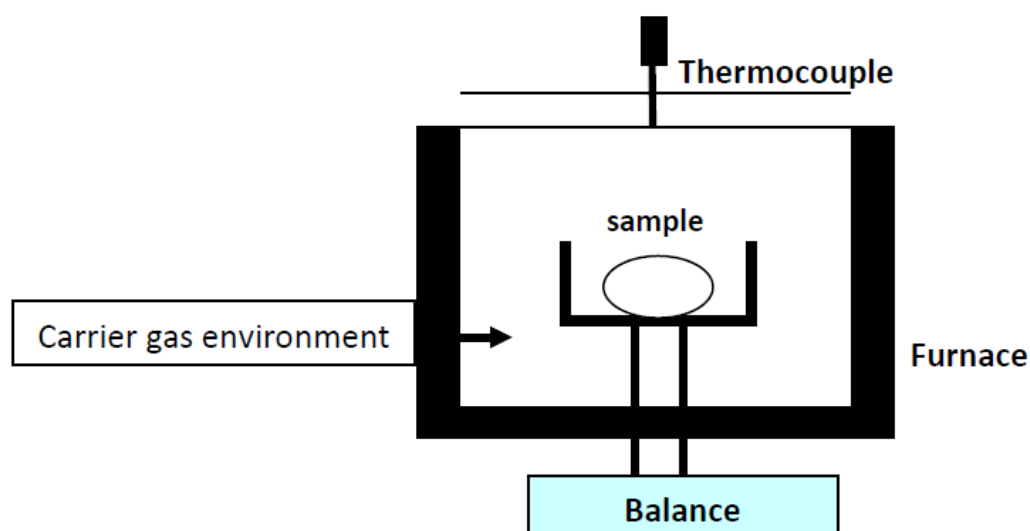
ดีเทคเตอร์	หลักการ	ความจำเพาะ	ความไว	ช่วงเส้นตรง
เทอร์มอลคอนดักทีวิตี ดีเทคเตอร์ (TCD)	วัดความแตกต่างของค่าการนำความร้อนของแก๊ส	สนองตอบต่อสารประกอบทุกประเภท	$10^{-10}$	$10^4$
เฟลมไอออนไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (FID)	เผาสารประกอบในเปลวไฟ $H_2 / O_2$ ที่ $2,000^\circ C$	สนองตอบต่อสารอินทรีย์ที่สามารถถูกออกซิไดส์	$10^{-12}$	$10^7$
อิเล็กตรอนแคปเจอร์ดีเทคเตอร์ (ECD)	วัดการเปลี่ยนแปลงของกระแสอิเล็กตรอนที่เกิดจากปฏิกิริยาจากสารประกอบอินทรีย์กับอิเล็กตรอน	ตอบสนองต่อสารประกอบทุกประเภทที่ทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน	$10^{-14}$	$10^3 - 10^6$



1. ระบบบันทึก และเก็บข้อมูล (Recorder, Integrator)
2. ผลการทดลองในรูปแบบโครมาโทแกรม (Chromatogram)

## เทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS-TGA)

(เทอร์โมกราวิเมตริก อนาไลซิส, 2557)



ภาพที่ 2-7 การทำงานของ Thermogravimetric analysis (TGA) (Catalyst science and technology, 2006)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย (Carrier gas environment) เช่น ไนโตรเจน

หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การสลายตัว หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยจะทำการบันทึกค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่าง โดยต่อเนื่อง ผ่านการตรวจจับอุณหภูมิแล้วแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าด้วย Thermo couple และสามารถแสดงผลในรูปแบบกราฟได้ ดังภาพที่ 2-7

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Tiwari, Kothari, Panday and Joshi (2014) ทำการศึกษาผลกระทบความเป็น กรด-ด่าง ของตัวเร่งปฏิกิริยากุ่ม CZA (Copper/ Zinc/ Aluminar) จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการ ตกตะกอนร่วม สำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอน ไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>Hydrogenation) โดยใช้ Copper Nitrate, Zinc Nitrate และ Aluminium Nitrate ที่มี Molar ratio 6 : 3 : 1 นำมาผสม กันในน้ำจนได้ 0.2 Molar แล้วกวนผสมด้วยอัตราสม่ำเสมอ จากนั้นทำการเติมสาร NaCO<sub>3</sub> ช่วยการ ตกตะกอน ปริมาณ 0.1 Molar ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง กวนอย่างสม่ำเสมอ ทำการวัด สภาวะความเป็นกรด-ด่าง จนแยกออกเป็นตัวอย่าง PH7 (CZA-1), PH8 (CZA-2), PH9 (CZA-3) และ PH10 (CZA-4) จากนั้นทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปล้างแยกตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลจำนวน 4 ครั้ง ต่อจากนั้นจึงนำเข้าเตาอบ ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัด Moisture จากนั้นจึงนำไปเผา (Calcined) ที่อุณหภูมิ 380°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารเร่งปฏิกิริยา ไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบ โครงสร้างผลึกด้วย X-ray Driffraction - XRD ตรวจสอบขนาดผลึกด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopic-SEM) วิเคราะห์การดูดซับและการคายซับของ N<sub>2</sub> ด้วยวิธี BET analysis และตรวจสอบธาตุและสารประกอบของสาร ตัวอย่างด้วย Fourier transform infrared spectroscopy-FTIR ผลที่ได้เมื่อทำการเพิ่มความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิ โครงสร้างผลึก Particle size, Pore size และ Crystallize size พบว่า PH10 (CZA-4) มีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งผลของการปรับความเป็นกรด-ด่างและอุณหภูมิการเผา (Calcined) จะไม่ ส่งผลกระทบต่อ Functional group ของสาร CZA กลุ่มนี้และสำหรับ % CO<sub>2</sub> Conversion สูงสุดเป็น CZA-3 = 7.5% ที่อุณหภูมิ 200°C ความดัน 3 MPa แล % Methanol Selectivity สูงสุดเป็น CZA-2 =27% ที่อุณหภูมิ 210°Cความดัน 1 MPa ได้ค่า Space time Velocity = 8,800 NL/g<sub>cat</sub>.h

นันทนา คชาบาล และธงชัย วิฑูรย์ (2555) ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ออกไซด์ซึ่งค้อออกไซด์และเซอร์ โคนเนียม ไดออกไซด์ในการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติม ไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>Hydrogenation) ด้วยเทคนิค Inductive couple plasma เพื่อ วิเคราะห์ปริมาณ โลหะ ใช้เทคนิค Themogravimetric analysis-TGAเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทาง

ความร้อนใช้ X-Ray Diffraction-XRD เพื่อยืนยันสารประกอบ และทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ Hydrogenation) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Plug flow reactor) โดยทำการเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ใช้เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl ammonium bromide - CTAB) เป็นสารช่วยในการเกิดตะกอน และช่วยกำจัดสารปนเปื้อนจำพวกต่างที่ปะปนอยู่ เริ่มจากการผสม คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และเซอร์โคเนียมออกซิดคลอไรด์ออกตะไฮเดรต ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของ (Zn : Cu) เป็น 1.0, 0.75, 0.5 ในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร กวนผสมด้วยสาร CTAB ปริมาณ 2.739 กรัม ในน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร แล้วกวนผสมสม่ำเสมอที่ความเร็วรอบใบกวน 400 rpm ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5 นาที ต่อจากนั้นปรับสภาวะความเป็นกรด-ด่างด้วยการเติม โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาณ 5 มิลลิลิตร แล้วกวนสม่ำเสมอที่ความเร็วรอบเท่าเดิมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปล้างแยกตะกอนด้วยน้ำกลั่น (Distilled water) และเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ปริมาณ 2,000 และ 50 มิลลิลิตร ตามลำดับ นำตะกอนแยกเข้าเตาอบ 24 ชั่วโมง ก่อนจะนำไปบดและนำเข้าเตาเผาเพื่อ Calcined ที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมใช้งาน ที่มี % Weight ของ  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{ZrO}_2$  ได้ 5 ตัวอย่าง คือ CZZ 40-20-20, CZZ 40-30-30, CZZ 40-20-40, CZZ 50-25-25 และ CZZ 25-25-50 ผลการตรวจสอบปริมาณองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$  พบว่าในกรณีที่มี  $\text{ZrO}_2$  อยู่น้อย (20%-30%) อัตราส่วน Zn : Cu ที่สังเคราะห์ได้จริงเป็น 1.21, 0.97, 0.68 จะมีค่าสูงกว่าตามทฤษฎี 1, 0.75, 0.5 และสำหรับตัวเร่งที่มี  $\text{ZrO}_2$  อยู่มาก (40%-50%) อัตราส่วน Zn : Cu ที่สังเคราะห์ได้ตรงกับทฤษฎี ดังนั้นจึงสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่า ปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  ส่งผลโดยตรงต่ออัตราส่วน Zn : Cu ที่สามารถสังเคราะห์ได้ สำหรับผลการตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อน พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า  $150^\circ\text{C}$  ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำในโครงสร้าง ช่วงที่อุณหภูมิ  $200-300^\circ\text{C}$  ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ไฮดรอกไซด์เป็นซิงค์ออกไซด์ และเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์เป็นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และในช่วงอุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  เป็นต้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง จึงเป็นข้อมูลที่สามารถยืนยันอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา Calcined ต้องอยู่ในช่วงอุณหภูมินี้ สำหรับผลการตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$  พบว่ากรณีที่มี  $\text{ZrO}_2$  อยู่น้อย (20%-30%) เมื่อทำการลดอัตราส่วนจาก 1, 0.75 เป็น 0.5 จำให้ได้ผลึก  $\text{CuO}$  ที่ใหญ่ขึ้นในอัตราส่วน 15.2, 17.0 และ  $19.2$  นาโนเมตร แต่ในส่วนของขนาดผลึกของ  $\text{ZnO}$  จะมีขนาดเล็กลงในอัตราส่วน 48.1, 19.5 และ  $22.1$  นาโนเมตร และในกรณีที่มี

ZrO<sub>2</sub> อยู่มาก (40%-50%) จะไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกของ CuO และ ZnO ได้ จึงแสดงว่า ZrO<sub>2</sub> มีผลในการช่วยการกระจายตัวของ CuO และ ZnO สำหรับค่า % Methanol selectivity สูงสุดคือ CZZ 40-20-40 มีค่า 65 g<sub>MEOH</sub>/g<sub>cat</sub>·h ที่อุณหภูมิ 240°C และ % CO<sub>2</sub> Conversion สูงสุดคือ CZZ 40-20-40 มีค่า 14% ที่อุณหภูมิ 280°C

Danjun, Furong, Huahua, Huanling, & Lingjun (2011) ทำการศึกษา Catalytic activity และ Catalyst characterization ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สำหรับปฏิกิริยา CO<sub>2</sub>Hydrogenation แบบมีการเติม CO<sub>2</sub> และไม่เติม CO<sub>2</sub> ระหว่างกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ทำการเตรียม Cu : Zn : Al ในอัตราส่วน 6 : 3 : 1 Molar ในตัวทำละลายโซเดียมคาร์บอเนต (NaCO<sub>3</sub>) ที่มีปริมาณ 300 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเติม CO<sub>2</sub>(Assist aging) ที่อุณหภูมิ 80°C กวนสม่ำเสมอเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนปรับ PH เท่ากับ 8.0 แล้วจึงนำไปล้างกรองแยกตะกอนด้วยน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เป็นจำนวน 5 ครั้ง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนโซเดียมไนเตรต (NaNO<sub>3</sub>) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมาบดและเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 350°Cเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอย่าง CZA-1 และในกรณี CZA-2 ก็ดำเนินการวิธีเดียวกัน แต่จะไม่ทำการเติม CO<sub>2</sub> ในระหว่างกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) นำสารตัวอย่างไปตรวจสอบองค์ประกอบโครงสร้างผลึกด้วย X-ray Driffraction-XRD และตรวจสอบขนาดผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopic-SEM) พบว่า สารตัวอย่าง CZA-1 ที่มีการทำ Assist aging ด้วย CO<sub>2</sub> ในระหว่างกระบวนการตกตะกอนร่วมจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง (Surface area) มี Catalytic activity สูง และรูพรุน (Pore) ที่ใหญ่กว่า CZA-2 แต่ในทางกลับกัน CZA-2 จะมี Particle size ที่ใหญ่กว่า CZA-1 สำหรับ % CO<sub>2</sub> Conversion สูงสุดเป็น CZA-1 = 27% ที่อุณหภูมิ 260°C ความดัน 5 MPa แล % Methanol selectivity สูงสุดเป็น CZA-1 =70% ที่อุณหภูมิ 210°C ความดัน 5 MPa ได้ค่า Space time velocity = 254 gL<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>

Angelo, Kobl, Tejada, Zimmermann, Parkhomenko, & Roger (2015) ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnMO<sub>x</sub> ของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>Hydrogenation) โดยทำการเปลี่ยนตัวโปรโมเตอร์ (M = Al, Zr, Ce, CeZr) ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 วิธี คือ วิธีโซล-เจล (Sol-Gel) และวิธีตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) โดยการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล นำ CuZnMO<sub>x</sub> ในสัดส่วน 0.12 : 0.07 : 0.07 Molar ละลายในกรดโพรวโพอิก (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) ทำที่อุณหภูมิ 140°C เมื่อกวนละลายเข้ากันแล้วนำไปให้ความร้อนในด้วยวิธี Reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนได้เป็นเรซิน ก่อนนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 300, 400, 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมใช้ คอปเปอร์ไนเตรต 1 Molar,

ซิงค์ไนเตรตหรือออกไซด์ 1 Molar และ กลุ่มของ เหล็กออกไซด์ 1 Molar นำไปละลายใน  $\text{NaCO}_3$  1.6 Molar ที่อุณหภูมิ 60-65°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตรวจสอบจนได้ PH ระหว่าง 6.0-6.5 นำไปล้าง แยกด้วยน้ำกลั่น แล้วจึงนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 5 วัน หลังจากนั้นจึงนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเมื่อนำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO/ZnO/ZrO}_2$ ,  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2$  และ  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  จากการเตรียมทั้ง 2 วิธี พบว่า ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ดีที่สุด คือ  $\text{CuO/ZnO/ZrO}_2$  ที่ถูกเตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม แสดงผลของ  $\text{CO}_2$  Conversion เท่ากับ 23% อัตราการผลิต เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) เท่ากับ 331 กรัมเมทานอลต่อกรัมตัวเร่ง ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 50 บาร์ และมีค่า Gas hourly space velocity-GHSV เท่ากับ  $10,000 \text{ h}^{-1}$

Jun, Shen, Rao, & Lee (1998) ทำการศึกษาผลกระทบของโซเดียมที่เหลือจากการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ Hydrogenation) เพื่อการผลิตเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) โดยใช้สัดส่วนของ คอปเปอร์ไนเตรต, ซิงค์ไนเตรต และอะลูมิเนียมไนเตรต เป็น 1 : 0.811 : 0.157 Molar ผสมกันในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ แล้วจึงเติมโซเดียมคาร์บอเนต  $\text{NaCO}_3$  ปริมาณ 500 มิลลิลิตร ในเวลาเดียวกันแล้วกวนสม่ำเสมอ ที่อุณหภูมิ 293°K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปรับจนได้ PH เท่ากับ 7.0 ทำการล้างแยกด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิ 353°K แยกเป็นตัวอย่างทั้งหมด 3 กลุ่ม โดยทำการล้างแยก 10 ครั้ง ที่กลุ่ม 1 มีตัวอย่างเป็น No.1-3 ค่า Na Content (% Wt.) เป็น 0, 0.13, 0.18 ตามลำดับ ทำการล้างแยก 1 ครั้ง ที่กลุ่ม 2 มีตัวอย่างเป็น No.4 ค่า Na Content (% Wt.) เป็น 2.41 ไม่ทำการล้างแยกเลยที่กลุ่ม 3 มีตัวอย่างเป็น No.5 ค่า Na Content (% Wt.) เป็น 4.18 จากนั้น จึงนำตัวอย่างทั้งหมดไปอบที่อุณหภูมิ 393°K เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ต่อจากนั้นจึงนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 623°K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำไปวิเคราะห์การดูดซับและการคายซับของ  $\text{N}_2$  ด้วยวิธี BET analysis ตรวจสอบขนาดผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopic-SEM) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย X-ray Driffraction-XRD ตรวจสอบโปรไฟล์และความเรียบของพื้นผิวด้วยวิธี Temperature program reduction-TPR และ ตรวจสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธี Temperature program desorption  $\text{CO}_2$  -TPD พบว่าผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกพื้นผิวของคอปเปอร์ (Cu) ลดลง ในขณะที่ Content ของซิงค์ (Zn) เพิ่มขึ้น ซึ่งมีความชัดเจนมากในตัวอย่าง No.4 และ No.5 โดยส่งผลกระทบต่อกระจายตัว (Dispersion) และการดูดซับแก๊ส (Adsorption) ของคอปเปอร์เป็นไปในทางลดลงเช่นกัน ผลการตรวจสอบขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ที่สุดใหญ่เป็นตัวอย่าง No.5 ซึ่งสอดคล้องกับ การตรวจสอบด้วย X-ray Diffraction สำหรับผลการตรวจสอบ TPR และ  $\text{CO}_2$ -TPD พบว่า พิกัด

ซึ่ง คือ ตัวอย่าง No.1-3 อยู่ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 443°K ซึ่งสามารถระบุได้ว่าเป็นช่วงคายซบที่สมบูรณ์ แต่สำหรับ No.4 และ No.5 จะพบว่าในช่วงการคายซบอยู่ที่อุณหภูมิ 558°K และ 750°K ตามลำดับ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การเพิ่มของผลึกโซเดียมที่หลงเหลือจากปฏิกิริยาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อการกระจายตัวของคอปเปอร์และมีแนวโน้มทำให้พื้นที่ผิวของคอปเปอร์ลดลงเช่นเดียวกันสำหรับ No.3 ให้ค่า % Methane selectivity สูงสุดที่ = 82.7% ที่อุณหภูมิ 463°K ความดัน 1 MPa สำหรับ No.2 ให้ค่าร้อยละผลผลิตคาร์บอนมอนอกไซด์ (% Yield of CO) = 11.09% ที่อุณหภูมิ 523°K และ No.1 ให้ค่าร้อยละผลผลิตเมทานอล (% Yield of CO) = 10.58%

Ning, Shen, & Liu (2011) ทำการศึกษาโครงสร้างของผลึกและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงผลการกระจายตัวของคอปเปอร์ (Cu) จากกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธี Oxalate gel precipitation จนได้ตัวเร่งปฏิกิริยา U8 โดยนำคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และอะลูมิเนียมไนเตรดผสมในตัวทำละลายเอทานอล 500 มิลลิลิตร เป็นเวลา 30 นาที แล้วย้ายไปแช่ในอ่างน้ำให้สารมีการระเหย ที่อุณหภูมิ 323°K ต่อมนำไปอบแห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 383°K เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 423°K เป็นเวลา 60 นาที หลังจากนั้นนำไปร่อนผ่านตะแกรงที่มีตาขนาด 40-60 mesh ที่ความดัน 30 MPa จะได้ค่า Mass ratio CuO : ZnO เป็น 60 : 40 ตามลำดับและใช้วิธี Co-Precipitation จนได้ตัวเร่งปฏิกิริยา C9 โดยดำเนินการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกับ U8 แต่ให้ทำการเติมสารช่วยตกตะกอนร่วมด้วยแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต และทำการ Reduce U8 และ C9 จนได้เป็น RU8 และ RC9 ที่อุณหภูมิ 448.3°K และ 436.9°K ตามลำดับเป็นเวลา 60 นาที ทำการวิเคราะห์ Surface element distribution ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลลักษณะรูปร่างของ U8 เป็น Spherical แบบเรียบ และ C9 เป็น Rod และผลของ Surface density ของ Cu และ Zn บนตัวเร่ง U8 มีขนาดของมวลใกล้เคียงกับ Chemical composition (60 : 40) จึงสรุปได้ว่ากระบวนการเตรียมด้วยวิธี Oxalate gel precipitation ทำให้ตัวเร่งเป็นเนื้อเดียวกันดีกว่าวิธีตกตะกอนร่วม และผลการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อนของตัวเร่ง RC9 มีพิกัดต่ำกว่า RU8 ดังนั้นตัวเร่ง U8 จึงเกิด Isomorphous substitution ของ CU และ Zn ได้ดี สำหรับMethane peak area activities (A<sub>M</sub>) ตัวเร่ง U8 ให้ผลที่ดีกว่า C9 ที่อุณหภูมิ 513°K ความดัน 1 MPa % Selectivity methane 100% และ Space velocity = 3,600 mlgCat<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>

Zhou, Rui, Fan, & Liu (2016) ศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ni/TiO<sub>2</sub>) ของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำผงไทเทเนียม (Anatase) ผสมลงในสารละลายนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) ใช้วิธีการเคลือบฝู้งแบบเปียก (Wet impregnation) ที่อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

จากนั้นทำการแยกเป็นสามส่วน ส่วนแรกนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นตัวเร่ง Ni/TiO<sub>2</sub>-C ส่วนที่สองและสามนำไปทำกระบวนการ Surface treatment ด้วยเครื่อง Dielectric barrier discharge (DBD) Plasma เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้เป็นตัวเร่ง Ni/TiO<sub>2</sub>-DBD ส่วนที่สามที่ผ่านกระบวนการ Surface treatment แล้วนำไปล้างแยกการปนเปื้อนของนิกเกิลไนเตรท ด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิ 80°C และเอทานอล จำนวน 10 ครั้งและ 2 ครั้ง ตามลำดับ แล้วจึงนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นตัวเร่ง Ni/TiO<sub>2</sub>-DBD-R นำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วย X-Ray Diffraction (XRD) และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อนด้วย Thermo gravimetric analysis (TGA) พบว่าตัวเร่งทุกตัวมีการสลายตัวจากความร้อนที่อุณหภูมิ 700°C และตัวเร่ง Ni/TiO<sub>2</sub>-DBD-R มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักน้อยที่สุด จึงสรุปได้ว่าการล้างแยกด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยขจัดนิกเกิลไนเตรทได้สูง สำหรับตัวเร่ง Ni/TiO<sub>2</sub>-C มีขนาดใหญ่ที่สุด มีลักษณะรูปร่าง Irregular crystal มีการกระจายตัวของ Ni มากที่สุด และตัวเร่ง Ni/TiO<sub>2</sub>-DBD-R ให้ค่า % Methane selectivity สูงสุด มีค่า 73.2% สำหรับค่า CO<sub>2</sub> conversion rate มีค่า 1.56 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> และ GHSV = 60,000 h<sup>-1</sup>

Wierzbicki, Motak, Grzybek, & Elena (2017) ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/La ของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน โดยทำการเปลี่ยนวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 3 แบบ คือ วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และ วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) สำหรับวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) ทำโดยเตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิ 65°C แล้วจึงนำ Hydrotalcite divalent M(II) Metals และ Hydrotalcite trivalent M(III) Metals (Ni, Mg, Al) ที่มี Molar ratio เป็น 0.33 เทรวมและกวนสม่ำเสมอ จากนั้นทำการเติมสารช่วยตกตะกอนโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาณความเข้มข้น 1 Molar ปล่อยให้แล้วทำการตรวจเช็คความเป็นกรด-ด่าง จนได้ PH = 9.5-10 จากนั้นนำไปล้างแยกด้วยน้ำกลั่น ที่อุณหภูมิ 50°C นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni21 (21 คือ % weight of Ni) ต่อมาดำเนินการตามขั้นตอนการตกตะกอนร่วมอีกครั้ง แต่ในขั้นเริ่มต้นให้ทำการเติมแลนทานัมไฮดรอกไซด์ จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni21La1.8<sub>CP</sub> (21 คือ % weight of Ni และ 1.8 คือ % weight ของ La) สำหรับวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนเตรียมโดยใช้ La-EDTA Complex materials ในการแลกเปลี่ยนประจุที่ PH = 10 เป็นเวลา 24 ชั่วโมงและตรวจสอบองค์ประกอบปริมาณสารของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย X-Ray Fluorescence (XRF) จนได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni21La0.4<sub>IE</sub>, Ni21La0.9<sub>IE</sub> และ Ni21La1.4<sub>IE</sub> (21 คือ % weight of Ni และ 0.4, 0.9, 1.4 คือ % weight ของ La ตามลำดับ) สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) ทำโดยนำ Ni21 ที่ผ่านการเผา

Calcined แล้ว ไปเคลือบฝังแบบเปียกด้วยสารละลายที่มีแลนทานัม (La 2 % weight) ปริมาณ 50 มิลลิลิตร เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นจึงไปประเหยและเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงจะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni<sub>21</sub>La<sub>1.1</sub>IMP (21 คือ % weight of Ni และ 1.1 คือ % weight ของ La) นำตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวไปตรวจสอบทางโครงสร้างด้วย X-Ray Diffraction (XRD) และตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography-GC) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ขนาดใหญ่ที่สุด คือ Ni<sub>21</sub>La<sub>1.8</sub>CP ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จึงสรุปได้ว่าสอดคล้องกับข้อมูลการกระจายตัวของแลนทานัมมากที่สุดบนตัวเร่งปฏิกิริยา และ Ni<sub>21</sub>La<sub>0.4</sub>IE ให้ค่า % CO<sub>2</sub> Conversion สูงสุดคือ 87% ให้ค่า % Methane selectivity สูงสุดคือ 99% ที่อุณหภูมิ 300°C ได้ค่า GHSV = 12,000 h<sup>-1</sup>

Le, Kim, Lee, Kim, & Park (2016) ทำการศึกษาคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัว Support X (X = CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> และ SiO<sub>2</sub>) ของการผลิตมีเทนจากปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน และคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันที่ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยผู้ศึกษาทำการตั้งชื่อตัว Support มาดังนี้ SiO<sub>2</sub> (ZEO prep 60, ขนาดรูพรุน S<sub>BET</sub> = 542 m<sup>2</sup>/g) TiO<sub>2</sub> (P25 ขนาดรูพรุน S<sub>BET</sub> = 51 m<sup>2</sup>/g) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa-aesar ขนาดรูพรุน S<sub>BET</sub> = 162 m<sup>2</sup>/g) และ CeO<sub>2</sub>(HSA20 ขนาดรูพรุน S<sub>BET</sub> = 230 m<sup>2</sup>/g) ทุกตัวถูกเตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม ที่มี Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> เป็นสารช่วยตกตะกอน ที่ PH 9 ยกเว้น ZrO<sub>2</sub> (ขนาดรูพรุน S<sub>BET</sub> = 50 m<sup>2</sup>/g) ที่ผู้ศึกษาเตรียมตัว Support เอง ซึ่งใช้สารละลาย ZrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ตกตะกอนที่ PH 9 โดยใช้ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> เป็นสารช่วยตกตะกอน ในระยะเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปล้างแยกตะกอนด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเข้าเตาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้เป็นตัว Support X ประเภทต่าง ๆ ต่อมาผู้ศึกษาทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Support X ด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยนำ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O และ X(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> : (X = CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> และ SiO<sub>2</sub>) (n = 2-3) กวนผสมสม่ำเสมอ อุณหภูมิบรรยากาศห้อง แล้วค่อย ๆ เติม Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> จนรวมตัวอยู่ในรูป Slurry ณ PH 9 ภายในระยะเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปล้างแยกด้วยน้ำกลั่น และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผา Calcined ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> และ Ni/SiO<sub>2</sub> นำไปตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างด้วย X-Ray Diffraction (XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography-GC) ได้แก่ % Co conversion %CO<sub>2</sub> Conversion และ %Yield of methane และตรวจสอบการสลายตัวของน้ำหนักทางความร้อนด้วยวิธี H<sub>2</sub>-TPR (Temperature program reduction) ในแก๊ส H<sub>2</sub> ที่ช่วงอุณหภูมิ 40-900°C ใช้ Heating rate 10°C/ min และอัตราการไหลเป็น



30 mL/min พบว่า โครงสร้างผลึกของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ที่สุดเป็น Ni/TiO<sub>2</sub> คือ 17 นาโนเมตร และมีขนาดเล็กที่สุดที่ไม่สามารถวัดค่าโครงสร้างผลึกของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ คือ Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในขณะที่ปริมาณรูพรุนสูงสุด เป็น Ni/SiO<sub>2</sub> คือ 0.58 cm<sup>3</sup>/g และปริมาณรูพรุนต่ำสุดเป็น Ni/ZrO<sub>2</sub> คือ 31cm<sup>3</sup>/g สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ % Co conversion ในปฏิกิริยา CO methanation สูงสุดเป็น Ni/CeO<sub>2</sub> มีค่า 100% และมีค่า % Yield of methane สูงสุดเป็น 99% สำหรับ % CO<sub>2</sub> Conversion ในปฏิกิริยา CO<sub>2</sub>Methanation สูงสุดเป็น Ni/CeO<sub>2</sub> มีค่า 98% และมีค่า % Yield of methane สูงสุดเป็น 98% ที่อุณหภูมิ 230°C F/W = 1,000 mL.min<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub>

ณ ความดันบรรยากาศ

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### สารเคมี

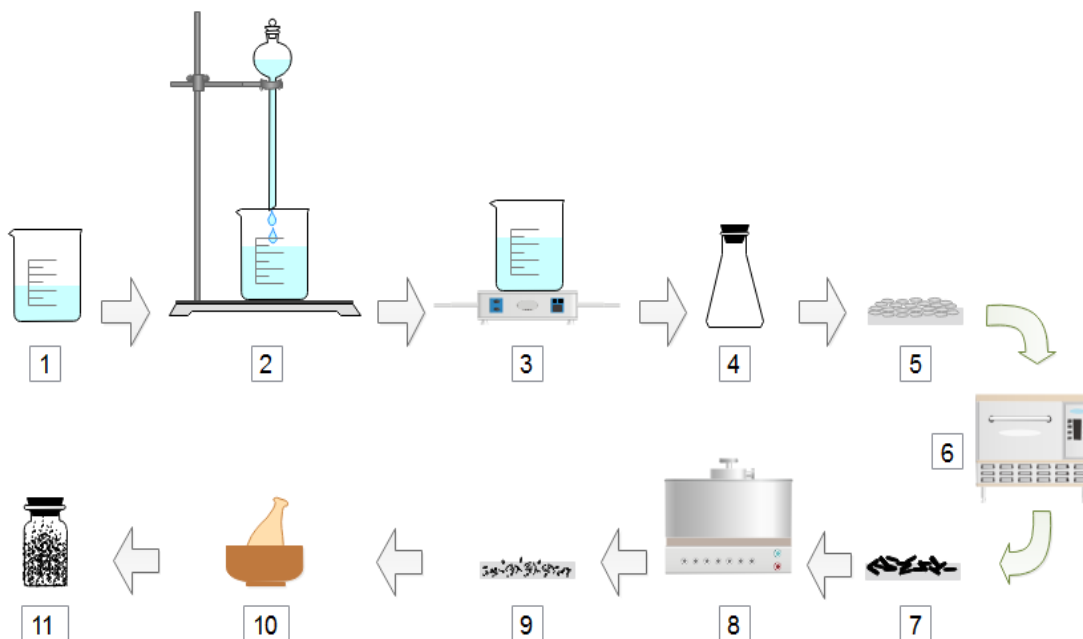
- สารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )
  - คอปเปอร์ (II) ไนเตรต  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
  - ซิงค์ไนเตรต  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
  - อะลูมิเนียมไนเตรต  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- สารสำหรับช่วยปรับค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ในการตกตะกอน
  - สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ความเข้มข้น 1 โมลาร์
  - สารละลายยูเรีย ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) ความเข้มข้น 2.16-3.66 โมลาร์
  - สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ความเข้มข้น 1 โมลาร์

#### อุปกรณ์และเครื่องมือ

- เครื่องชั่งสาร
- ชุดเครื่องแก้ว ได้แก่ บีกเกอร์ แท่งแก้วคนสาร บิวเรต
- เครื่องกวนแบบแม่เหล็ก
- กระดาษลิตมัส
- ปฏิกรณ์แบบท่อ วัสดุสแตนเลส เส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 7 มิลลิเมตร ยาว 300 มิลลิเมตร
- ถาดใส่สาร (Crucible) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร สูง 5 มิลลิเมตร
- เตาอบ ควบคุมอุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$
- เตาเผา ควบคุมอุณหภูมิ  $30-1,000^\circ\text{C}$
- เครื่องมือวิเคราะห์ห้องค์ประกอบสารแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography-GC)
- เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน (Thermo gravimetric analysis-TGA)

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation)

1. เตรียมสารคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และอะลูมิเนียมไนเตรต ตามอัตราส่วน 6 : 3 : 1 นำมาผสมกันให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนได้ 1,000 มิลลิลิตร แล้วกวนผสมสารละลายด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่มีอัตราการกวนสม่ำเสมอ
2. ทำการเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อช่วยในการตกตะกอน ขณะที่สารยังคงกวนผสมอยู่ตลอดเวลา และทำการวัดสถานะความเป็นกรด-เบส (PH) อยู่สม่ำเสมอให้ได้ 7, 9, 11 จากนั้น ทิ้งไว้ระยะเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมง ทำการล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นปริมาณ 2 ลิตรแล้วนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง
4. นำสารที่ได้จากเตาอบไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ระยะเวลา 10 ชั่วโมง 30 นาที
5. จากนั้นนำไปบดได้ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) มีลักษณะสีดำแยกตามชนิดของสารช่วยตกตะกอน และสถานะกรด-ด่าง ดังตารางที่ 3-1
6. ทำการระบวนการเติมซ้ำตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1 ถึง 5 แต่ทำการเปลี่ยนสารช่วยตกตะกอนเป็นยูเรีย (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ความเข้มข้น 2.16-3.66 โมลาร์ (เนื่องจากความเข้มข้น 1 โมลาร์ ไม่สามารถสังเกตตะกอนได้) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์
7. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในโถแก้วดูความชื้น เพื่อคงสภาพและคุณสมบัติในการนำไปทดสอบต่อไป



- หมายเหตุ: 1. สารละลายผสม  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
 2. สารละลายช่วยตกตะกอน 3. กวนผสม 4. ล้างกรองด้วยน้ำกลั่น 5. ตะกอนที่ล้างแยกแล้ว 6. นำเข้าเตาอบ 7. ตะกอนที่ผ่านกระบวนการอบแห้ง 8. นำเข้าเตาเผา 9. ตะกอนที่ผ่านกระบวนการเผา Calcined 10. บดตะกอนสาร 11. ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ภาพที่ 3-1 กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ตารางที่ 3-1 ชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแยกตามชนิดของสารเคมีและกรรมวิธีการเตรียม

อัตราส่วน ของสารตั้งต้น		ความเป็น กรด-ด่าง (PH)	ชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :	สารช่วยตกตะกอน		
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :			
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$			
6 : 3 : 1	แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์	7	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{OH-PH } 7$
6 : 3 : 1	แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์	9	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{OH-PH } 9$
6 : 3 : 1	แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์	11	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{OH-PH } 11$
6 : 3 : 1	ยูเรีย	7	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O-PH } 7$

## ตารางที่ 3-1 (ต่อ)

อัตราส่วน ของสารตั้งต้น		ความเป็น	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :	สารช่วยตกตะกอน	กรด-ด่าง	ชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :		(PH)	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$			
6 : 3 : 1	ยูเรีย	9	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}-\text{PH } 9$
6 : 3 : 1	ยูเรีย	11	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}-\text{PH } 11$
6 : 3 : 1	โซเดียมไฮดรอกไซด์	7	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaOH}-\text{PH } 7$
6 : 3 : 1	โซเดียมไฮดรอกไซด์	9	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaOH}-\text{PH } 9$
6 : 3 : 1	โซเดียมไฮดรอกไซด์	11	$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaOH}-\text{PH } 11$

## การทดสอบปฏิกิริยาการบอนด์ออกไซด์ไฮโดรเจนชั้นด้วย GAS

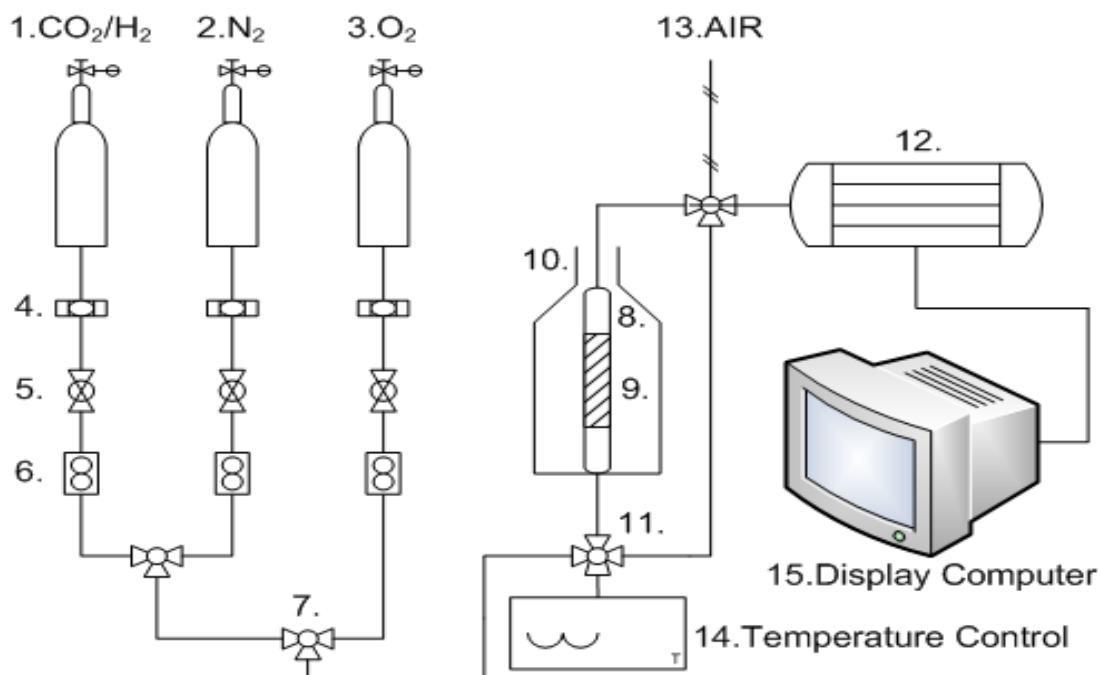
## CHROMATOGRAPHY (GC)

## 1. สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยา ได้แก่

1.1 แก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ )

ตามอัตราส่วน 1 : 3

1.2 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ (High Purity  $\text{N}_2$ )1.3 แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (High Purity  $\text{H}_2$ )



หมายเหตุ: 1. แก๊สผสม: แก๊สแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ )

2. แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) 3. แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) 4. Filter 5. Ball valve 6. Needle valve

7. Three way valve 8. Packed bed reactor 9. Catalyst 10. Furnace 11. Thermocouple

12. Gas chromatography 13. Air ventilation 14. Temperature control system

15. Display computer

ภาพที่ 3-2 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยา  $\text{CO}_2$  hydrogenation

2. ขั้นตอนในการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนเช่น ดังภาพที่ 3-2

2.1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 1 กรัม แล้วนำไปใส่ในตำแหน่งกลางเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยทำการใช้ ใยแก้ว (Silica wool) ปิดหัวและท้ายของปฏิกรณ์ เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยารั่วออก

2.2 นำเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุสารแล้ว ไปเชื่อมต่อเข้าเตาเผา จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ทำการปรับอัตราการไหลของแก๊สผสม ( $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ ) ที่อัตราส่วน (1 : 3) เท่ากับ 60 ml/min และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 10 ml/min ในขั้นนี้แก๊สทั้งสองชนิดจะยังไม่มีการไหลผ่านปฏิกรณ์ แต่จะถูกส่งเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อวิเคราะห์จำนวน 5 ครั้ง ระยะเวลา 40 นาที

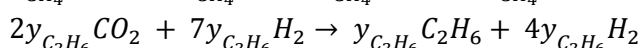
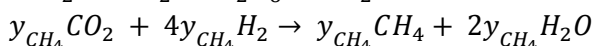
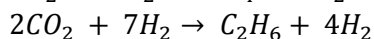
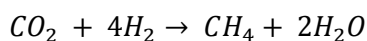
2.3 ทำการทดสอบที่สภาวะคงเดิม แต่ทำการเปิดวาล์วให้แก๊สทั้ง 2 ชนิด ไหลผ่าน เครื่องปฏิกรณ์และเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อวัดสารจำนวน 15 ครั้ง ระยะเวลา 120 นาที

2.4 ดำเนินการทดสอบปฏิกิริยาตามกระบวนการข้างต้นทั้งหมดจนครบทุกขั้นตอน ในตัวเร่งทุกชนิด

2.5 ทำการวิเคราะห์ผลที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) โดยสามารถ คำนวณความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (% CO<sub>2</sub> Conversion) ดังสมการ 3-1 และ 3-2 ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (% Selectivity of product) ดังสมการ 3-3 และ 3-4 ร้อยละ ผลผลิต (% Yield) ดังสมการ 3-5 และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ (Rate of production) ดังสมการ 3-6

สำหรับการวิเคราะห์ผลการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันสามารถ คำนวณได้จากสมการ ดังนี้

1. % CO<sub>2</sub> Conversion กรณีผลิตภัณฑ์ได้เป็นมีเทนและอีเทน



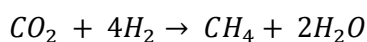
$$\delta = \frac{(3y_{CH_4} + 5y_{C_2H_6}) - (5y_{CH_4} + 9y_{C_2H_6})}{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}}$$

$$\delta = \frac{(-2y_{CH_4} - 4y_{C_2H_6})}{(y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6})} = \frac{-2(y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6})}{(y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6})}$$

$$\delta = -2$$

$$x_{CO_2} = \frac{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}}{y_{CO_2,i}[1 - \delta(y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6})]} \quad (3-1)$$

2. % CO<sub>2</sub> Conversion กรณีผลิตภัณฑ์ได้เป็นมีเทน



$$\delta = \left(\frac{1}{1} + \frac{2}{1}\right) - \left(\frac{4}{1} + 1\right) = -2$$

$$x_{CO_2} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CO_2,i}[1 - \delta(y_{CH_4})]} \quad (3-2)$$

3. ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน

$$\% \text{Selectivity of Methane} = \left[ \frac{\text{Mole fraction of CO}_2 \text{ convert to CH}_4}{\text{Mole fraction of CO}_2 \text{ convert to total product}} \right] \times 100 \quad (3-3)$$

4. ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นอีเทน

$$\% \text{Selectivity of Ethane} = \left[ \frac{\text{Mole fraction of CO}_2 \text{ convert to } C_2H_6}{\text{Mole fraction of CO}_2 \text{ convert to total product}} \right] \times 100 \quad (3-4)$$

$$5. \% \text{Yield} = \left[ \frac{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion Actual}}{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion Theoretical}} \right] \times 100$$

$$= \left[ \frac{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion React to CH}_4 \text{ or } C_2H_6}{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion Input}} \right] \times 100 \quad (3-5)$$

6. อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์

$$\text{Rate of Production} \left( \frac{\text{mol}}{\text{h.kg cat}} \right) = \frac{\left( \frac{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion}}{100} \right) \times \text{CO}_2 \text{ input}}{\text{Weight of Catalyst}} \quad (3-6)$$

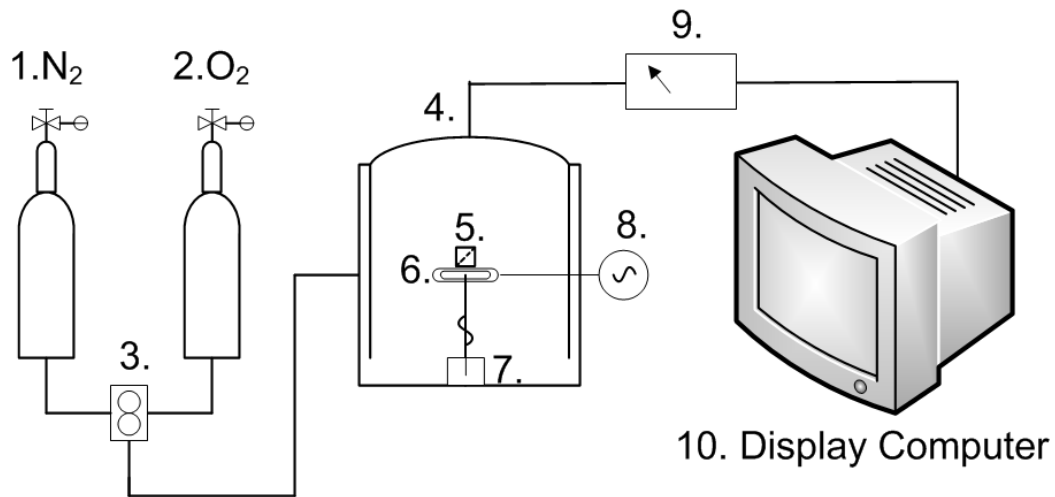
**การตรวจวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA) เพื่อใช้วิเคราะห์โปรแกรมอุณหภูมิ ออกซิเดชัน (Temperature Programmed Oxidation)**

1. สารเคมีที่ใช้ ได้แก่

1.1 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์

1.2 แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์





หมายเหตุ: 1. แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) 2. แก๊สออกซิเจน ( $O_2$ ) 3. Gas flow detector 4. Furnace  
5. Crucible 6. Tray 7. Balance 8. Thermocouple 9. Recorder 10. Display computer

ภาพที่ 3-3 กระบวนการทดสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อนด้วย TGA

2. ขั้นตอนในการทดสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพที่ 3-3

2.1 ทำการทดสอบ Blank curve เพื่อตรวจดูการปนเปื้อนของสารอื่น โดยนำ Crucible วางบนถาดที่เครื่อง TGA นำไปเผาในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจนด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที โดยกำหนดให้เพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิถึง  $800^{\circ}C$  ระยะเวลาประมาณ 80 นาที

2.2 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 10 มิลลิกรัม นำไปเผาในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจนด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที โดยให้เพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิถึง  $800^{\circ}C$  ระยะเวลาประมาณ 80 นาที

2.3 ดำเนินการทดสอบตามกระบวนการข้างต้นทั้งหมดจนครบทุกขั้นตอนในตัวเร่งทุกชนิด แล้วนำไปวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักทางความร้อน

## บทที่ 4

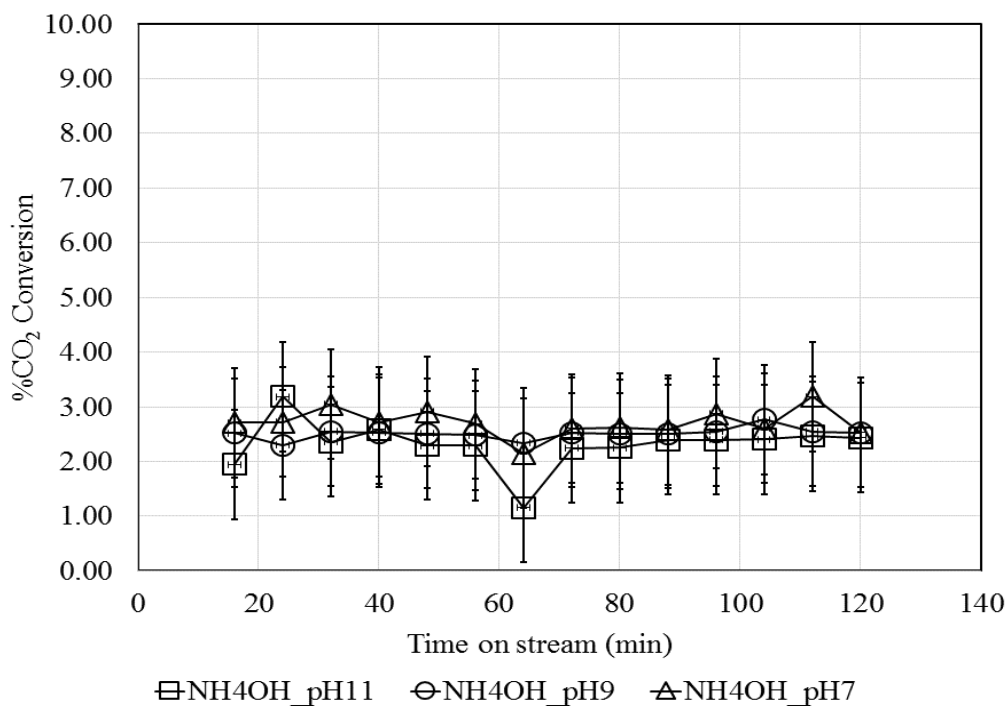
### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะออกไซด์ซึ่งออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมในสัดส่วนของ Cu/Zn/Al เท่ากับ 6 : 3 : 1 โดยใช้สารช่วยตกตะกอน คือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) ยูเรีย (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แล้วปรับสภาพความเป็นกรด-ด่าง (PH) ให้เท่ากับ 7, 9 และ 11 แล้วจึงนำไปทำการทดสอบ 2 กระบวนการ ได้แก่

1. กระบวนการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ที่อุณหภูมิ 400°C ผ่านเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) เพื่อวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (%CO<sub>2</sub> Conversion) ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity of product) ร้อยละผลผลิต (% Yield) และอัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ (Rate of production) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแยกตามแต่ละชนิดและความเป็นกรด-ด่าง (PH)

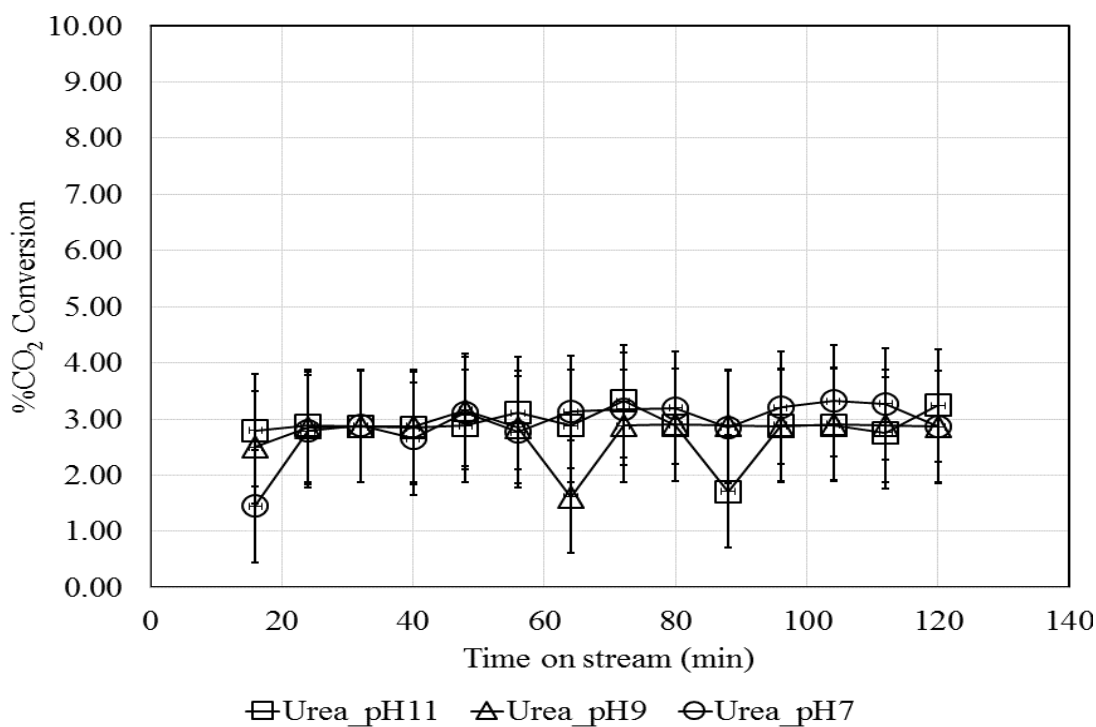
2. กระบวนการตรวจสอบคุณสมบัติการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีโปรแกรมอุณหภูมิการออกซิเดชัน (Temperature programmed oxidation-TPO) โดยใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA) ช่วงอุณหภูมิ 30-800°C เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาทางความร้อน ของตัวเร่งปฏิกิริยาแยกตามแต่ละชนิดและความเป็นกรด-เบส (pH)

### ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด



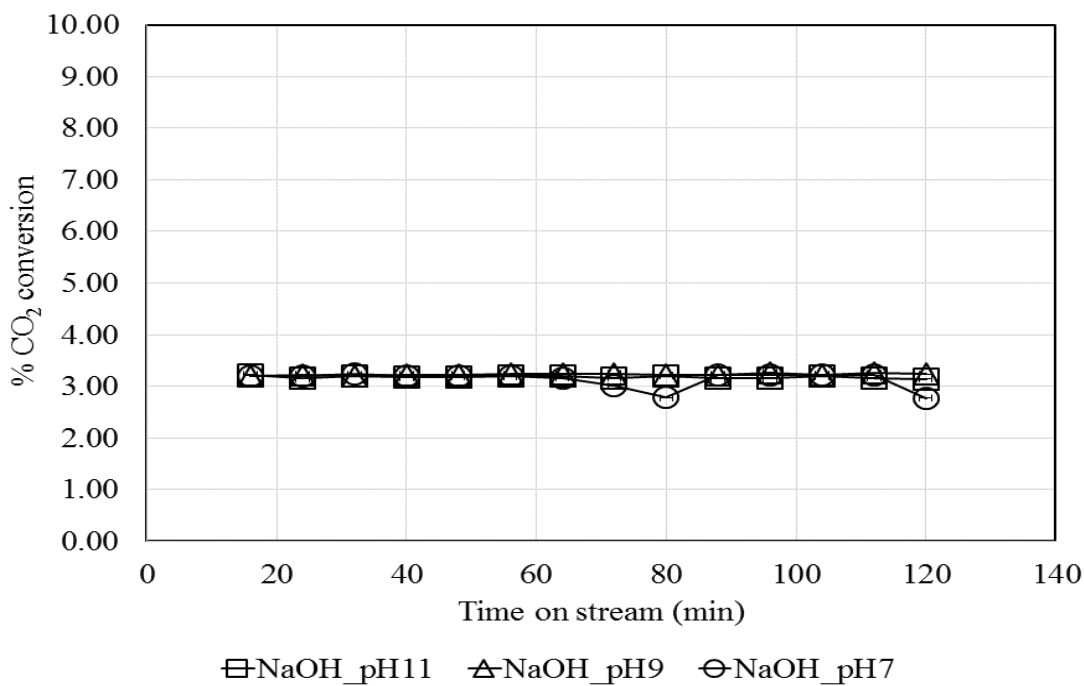
ภาพที่ 4-1 % CO<sub>2</sub> Conversion ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ณ PH 7, 9 และ 11

จากการวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (%CO<sub>2</sub> Conversion) ของสารละลายแอมโมเนีย ณ PH 7, 9 และ 11 พบว่า มีค่า% CO<sub>2</sub> Conversion มีแนวโน้มใกล้เคียงกันในทุกสภาวะ PH มีค่า %CO<sub>2</sub> Conversion เท่ากับ 3% อยู่ในช่วงเวลา 0-120 นาที เมื่อ %CO<sub>2</sub> Conversion ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรในช่วงเวลา 0-120 นาที ดังภาพที่ 4-1



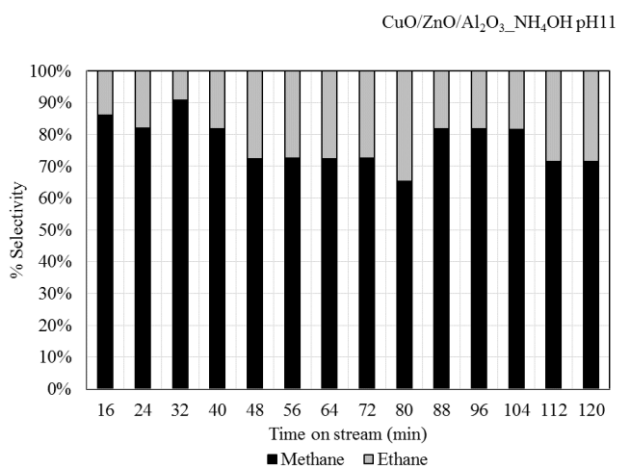
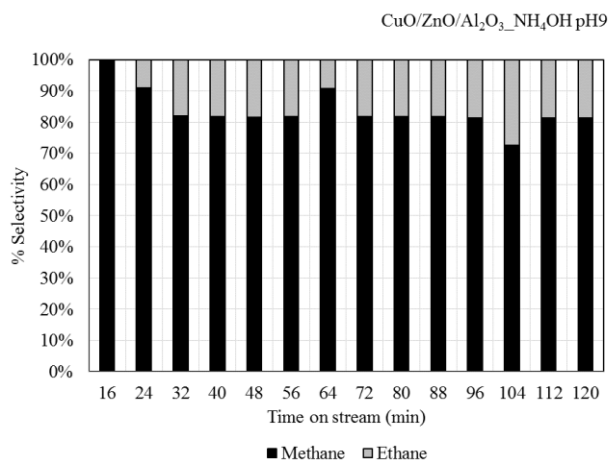
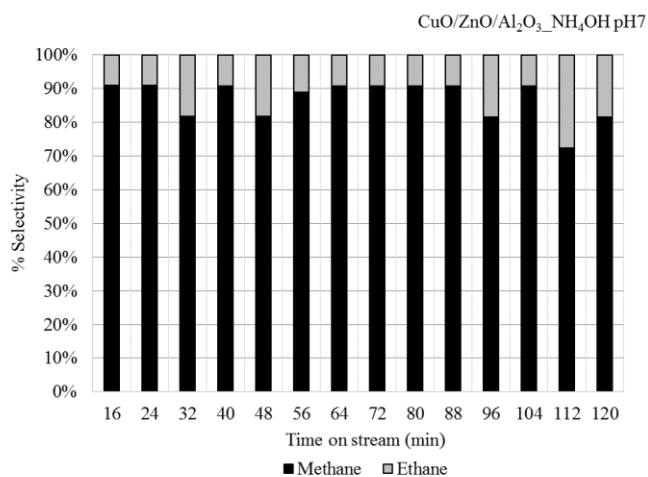
ภาพที่ 4-2 % CO<sub>2</sub> Conversion ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายยูเรีย ณ PH 7, 9 และ 11

จากการวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (%CO<sub>2</sub> Conversion) ของสารละลายยูเรีย ณ PH 7, 9 และ 11 พบว่า มีค่า % CO<sub>2</sub> Conversion มีแนวโน้มใกล้เคียงกันในทุกสถานะ PH มีค่า %CO<sub>2</sub> Conversion เท่ากับ 3% อยู่ในช่วงเวลา 0-120 นาที เมื่อ %CO<sub>2</sub> Conversion ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรในช่วงเวลา 0-120 นาที ดังภาพที่ 4-2

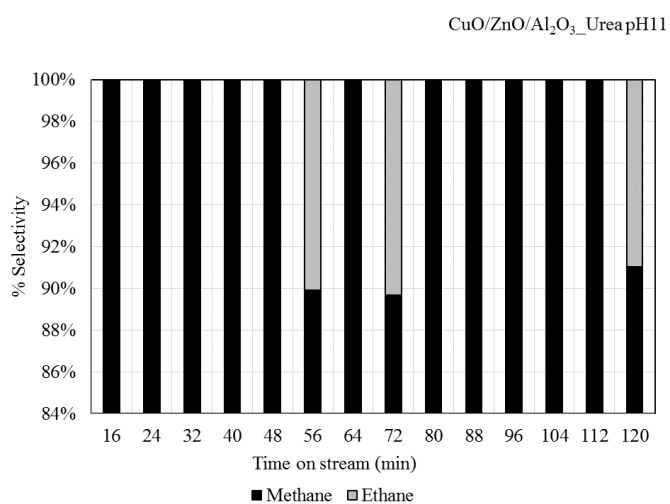
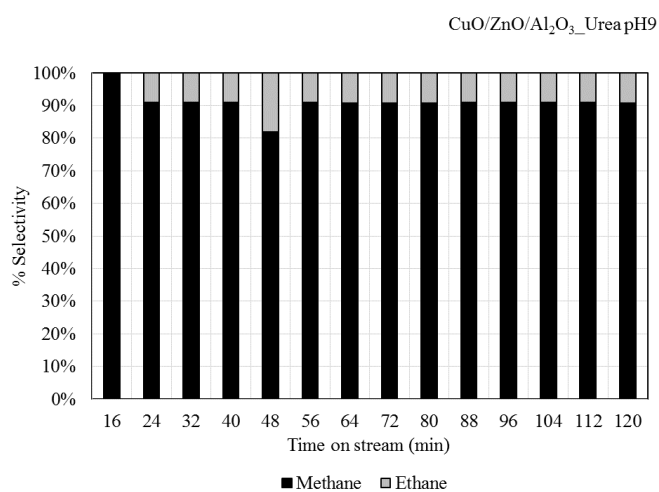
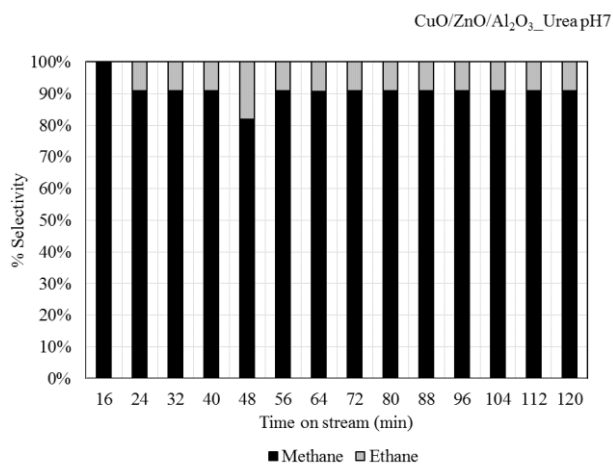


ภาพที่ 4-3 % CO<sub>2</sub> Conversion ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ณ PH 7, 9 และ 11

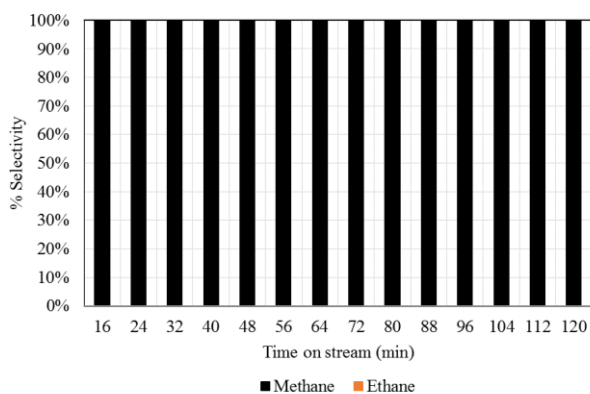
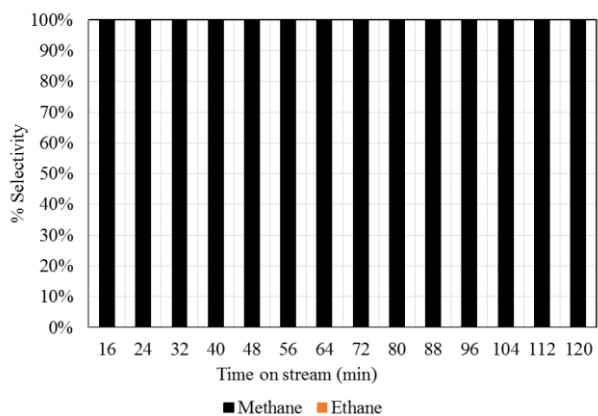
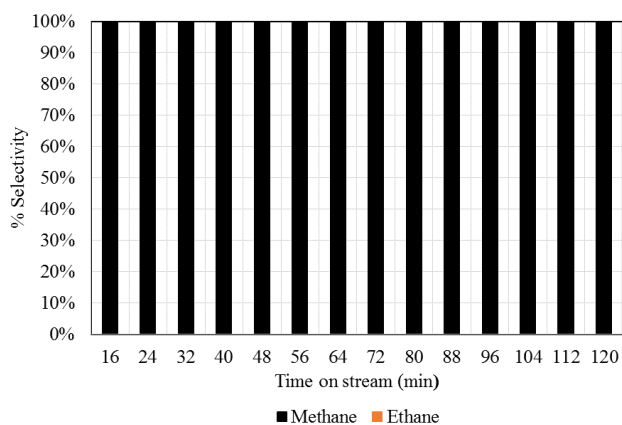
จากการวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (%CO<sub>2</sub> Conversion) ของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ณ PH 7, 9 และ 11 พบว่า มีค่า % CO<sub>2</sub> Conversion มีแนวโน้มใกล้เคียงกันในทุกสถานะ PH มีค่า %CO<sub>2</sub> Conversion เท่ากับ 3% อยู่ในช่วงเวลา 0-120 นาที เมื่อ %CO<sub>2</sub> Conversion ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา มีความเสถียรในช่วงเวลา 0-120 นาที ดังภาพที่ 4-3



ภาพที่ 4-4 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ณ PH 7, 9 และ 11



ภาพที่ 4-5 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายยูเรีย ณ PH 7, 9 และ 11

CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_NaOH pH7CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_NaOH pH9CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_NaOH pH11

ภาพที่ 4-6 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง ของตัวเร่งปฏิกิริยา

CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ณ PH 7, 9 และ 11



จากการวิเคราะห์ % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย และสารละลายยูเรียมีการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน ซึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายยูเรีย มีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) เป็นมีเทนสูงกว่าสารละลายแอมโมเนีย ในทุกสภาวะความเป็นกรด-ด่าง (pH) ดังภาพที่ 4-4 และ 4-5 และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะมีค่า % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนเพียงอย่างเดียว ดังภาพที่ 4-6

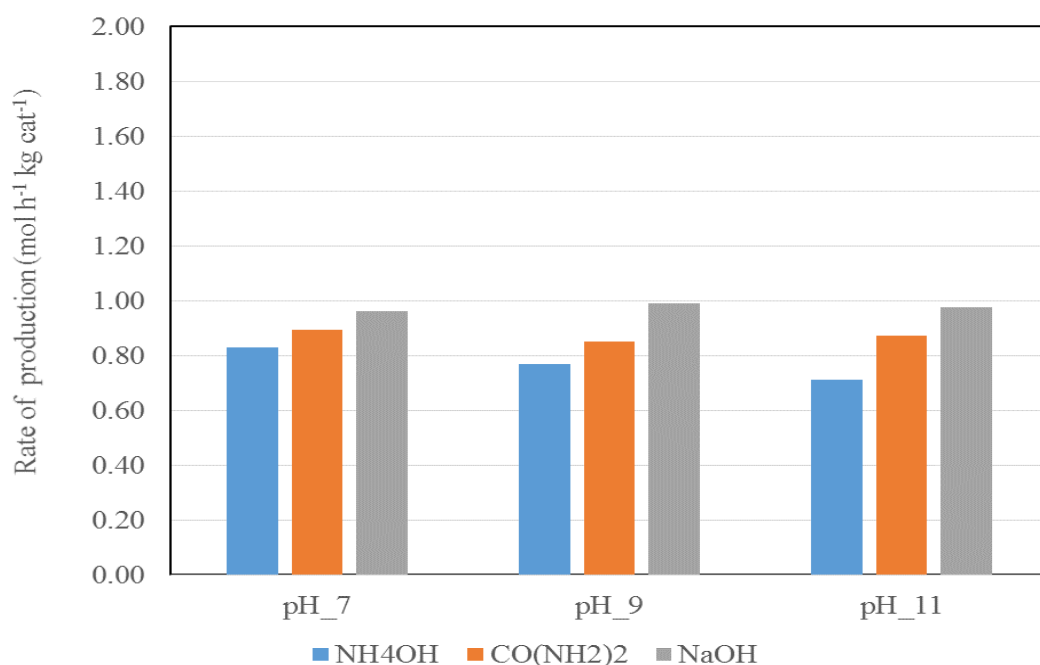
ตารางที่ 4-1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

สารเคมีสำหรับ ตกตะกอน	pH	ตัวเร่งปฏิกิริยา	% CO <sub>2</sub> Conversion	% Selectivity	
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
NH <sub>4</sub> OH	pH_7	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NH <sub>4</sub> OH_pH7	2.71	72	28
	pH_9	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NH <sub>4</sub> OH_pH9	2.51	78	22
	pH_11	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NH <sub>4</sub> OH_pH11	2.32	72	28
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	pH_7	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O_pH7	2.91	83	17
	pH_9	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O_pH9	2.78	91	9
	pH_11	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O_pH11	2.85	98	2
NaOH	pH_7	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NaOH_pH7	3.13	100	0
	pH_9	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NaOH_pH9	3.23	100	0
	pH_11	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NaOH_pH11	3.18	100	0

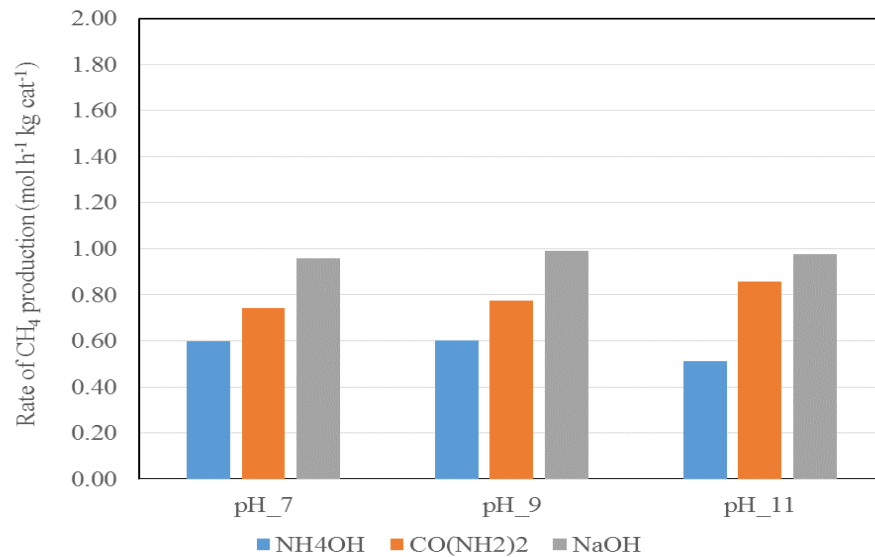
ดังนั้นจึงสามารถสรุปความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ได้ดังตารางที่ 4-1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนียจะมีค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด คือ 2.71% ที่ PH 7 มีผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุดเป็นมีเทน คือ 78% ที่ PH 9 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายยูเรียจะมีค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดคือ 2.91% ที่ PH 7 มีผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุดเป็นมีเทนคือ 98% ที่ PH 11 และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

จะมีค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดคือ 3.23% ที่ PH 9 มีผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนเพียงอย่างเดียว

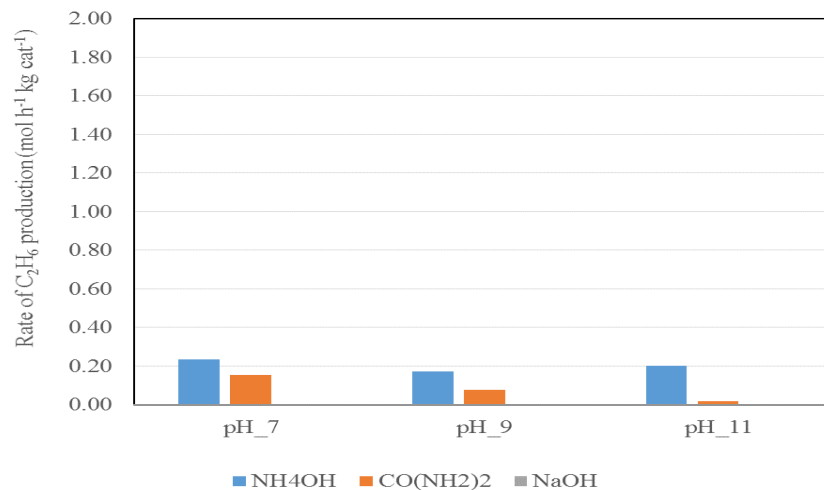
**ผลของสารเคมีสำหรับการตกตะกอนและ pH ต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ มีเทน และอีเทน**



ภาพที่ 4-7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิด ณ PH ที่แตกต่าง



ภาพที่ 4-8 อัตราการผลิตมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิด ณ PH ที่แตกต่าง



ภาพที่ 4-9 อัตราการผลิตอีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิด ณ pH ที่แตกต่าง

จากการวิเคราะห์อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ดังภาพที่ 4-7 อัตราการผลิตมีเทน ดังภาพที่ 4-8 และอัตราการผลิตอีเทน ดังภาพที่ 4-9 พบว่า ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนแตกต่างกันตามแต่ละชนิดของสารช่วยตกตะกอนและความเป็นกรด-เบส (pH) เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งใช้ไนเตรต  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

อะลูมิเนียมไนเตรต  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ที่มีอัตราส่วน Cu/Zn/Al เท่ากับ 6 : 3 : 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากวิธีตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ยูเรีย ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) เป็นสารช่วยตกตะกอน (ลดความสามารถในการละลาย) ซึ่งสารช่วยตกตะกอนเหล่านี้มีค่าการแตกตัวของเบสที่แตกต่างกัน ทำให้การกระจายตัวของ Cu/Zn/Al บน โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน ส่งผลต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ในสัดส่วนที่เป็นมีเทนและอีเทนแตกต่างกัน คือ กรณีที่สารช่วยตกตะกอนเป็น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) มีสมบัติเป็นเบสแก่ จะได้ผลผลิตเป็นมีเทนเพียงอย่างเดียว แต่ในกรณีที่สารช่วยตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) และยูเรีย ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) จะได้ผลผลิตเป็นทั้งมีเทนและอีเทน ดังตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 % Yield และอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เฉลี่ย

สารเคมี สำหรับ ตกตะกอน	pH	ตัวเร่งปฏิกิริยา	% Yield		Rate of production (mol h <sup>-1</sup> kg catalyst <sup>-1</sup> )		
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Total
NH <sub>4</sub> OH	pH_7	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NH <sub>4</sub> OH_pH7	1.95	0.76	3.59	1.40	4.99
	pH_9	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NH <sub>4</sub> OH_pH9	1.96	0.55	3.60	1.02	4.62
	pH_11	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NH <sub>4</sub> OH_pH11	1.67	0.65	3.07	1.20	4.27
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	pH_7	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O_pH7	2.42	0.49	4.44	0.91	5.36
	pH_9	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O_pH9	2.53	0.25	4.66	0.46	5.12
	pH_11	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O_pH11	2.79	0.06	5.14	0.10	5.24
NaOH	pH_7	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NaOH_pH7	3.13	0.00	5.76	0.00	5.76
	pH_9	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NaOH_pH9	3.23	0.00	5.94	0.00	5.94
	pH_11	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NaOH_pH11	3.18	0.00	5.85	0.00	5.85

$$\text{หมายเหตุ: \% Yield} = \left[ \frac{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion React to CH}_4 \text{ or C}_2\text{H}_6}{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion Input}} \right] \times 100$$

$$\text{Rate of production (mol h}^{-1} \text{ kg catalyst}^{-1}) = \frac{\left( \frac{\% \text{CO}_2 \text{ Conversion}}{100} \right) \times \text{CO}_2 \text{ input}}{\text{Weight of Catalyst}}$$

จากตารางที่ 4-2 ชนิดของสารเคมีสำหรับตกตะกอนและที่ PH ต่างๆมีร้อยละผลผลิตของ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_NH<sub>4</sub>OH สูงสุด ณ PH9 เป็น 1.96%, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_Urea สูงสุด ณ PH11 เป็น 2.79% และ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_NaOH สูงสุด ณ PH9 เป็น 3.23% สอดคล้องกับอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เฉลี่ย แต่ไม่สามารถสรุปได้ว่า PH ที่สภาวะแตกต่างกันจะมีผลต่ออัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เฉลี่ย ซึ่งกรณีนี้คาดว่าความเข้มข้นของของสารเคมีสำหรับตกตะกอนจะมีผลต่อร้อยละผลผลิตมีเทนและอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ ณ การทดสอบที่อุณหภูมิการทดลอง และความดันบรรยากาศ เนื่องจากความเข้มข้นของยูเรียที่ใช้ช่วยในการตกตะกอนมีค่ามากกว่าแอมโมเนีย ซึ่งหากนำมาเปรียบเทียบกับผลของความเข้มข้นเท่ากันที่ 1 โมลาร์ จะทำให้ได้ % การแตกตัวของยูเรียมากกว่าแอมโมเนีย และคาดว่าจะสามารถอธิบายถึงร้อยละผลผลิต และอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เฉลี่ยได้สอดคล้องว่า % การแตกตัวของเบสยิ่งสูง จะได้ร้อยละผลผลิต และอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เฉลี่ยที่สูงขึ้นตามลำดับ

ตารางที่ 4-3 % ค่าการแตกตัวของเบส และ% การแตกตัวของเบส

สารเคมีสำหรับตกตะกอน	ความเข้มข้น	K <sub>b</sub> ที่ 25°C	% การแตกตัวของเบส
NH <sub>4</sub> OH	1 โมลาร์	$1.80 \times 10^{-5}$	0.04%
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	130-220 กรัม ต่อสารละลาย 1 ลิตร	$1.53 \times 10^{-14}$	0.013-0.019%
NaOH	1 โมลาร์	ไม่มี	100%

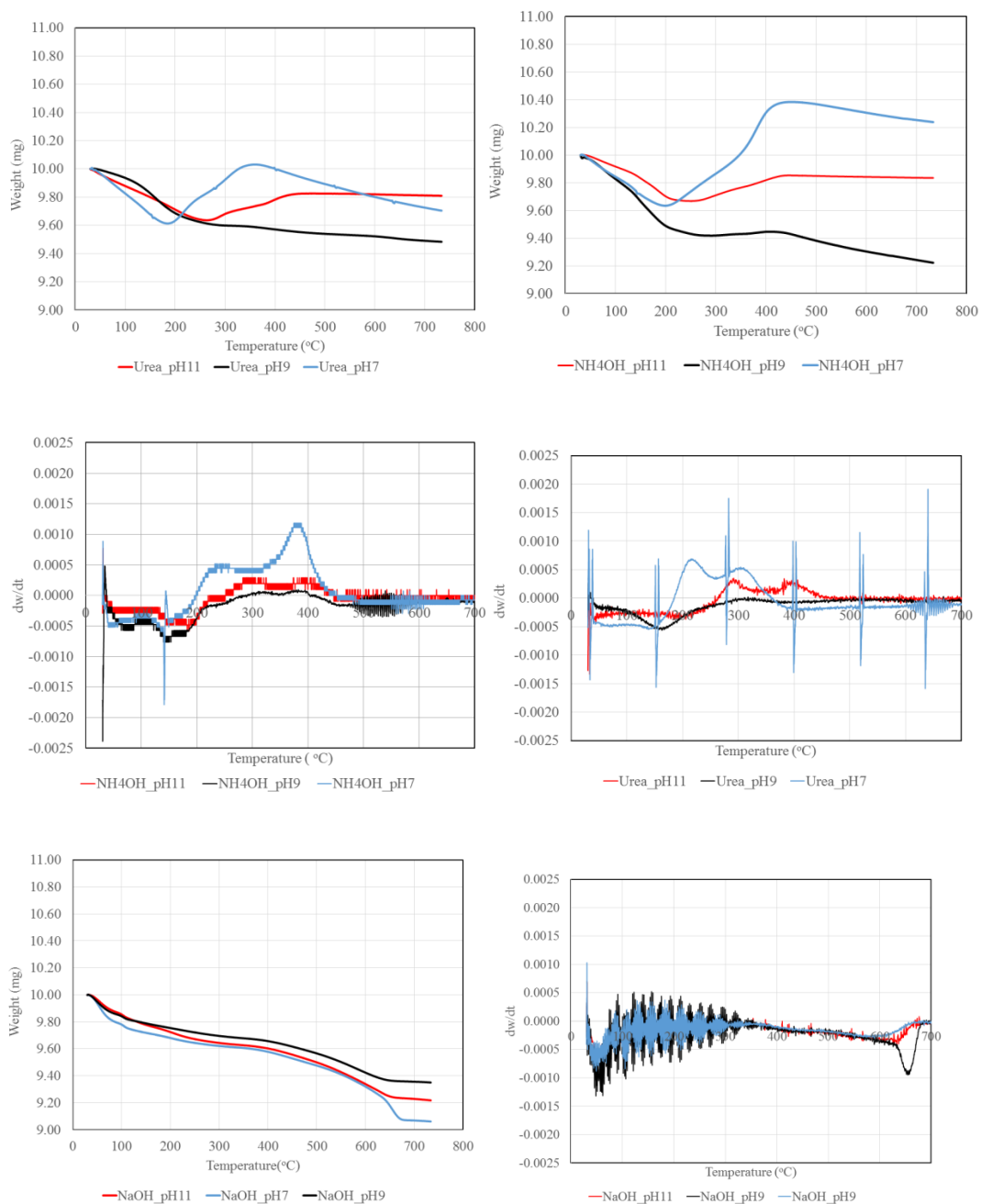
สมการการแตกตัวของสารละลายแอมโมเนีย



สมการการแตกตัวของสารละลายยูเรีย



## การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดสอบคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันระยะ เวลานาน 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 4-10 Thermogravimetric analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ หลังจากการเร่งปฏิกิริยา  
2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์คุณสมบัติการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีโปรแกรม อุณหภูมิการออกซิเดชัน ด้วยเครื่องเทอร์โมการวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนียและยูเรียมีการลดลงของน้ำหนักในช่วง อุณหภูมิ 40-150°C เนื่องจากเกิดการที่น้ำได้สลายตัวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว แต่หลังจากช่วงอุณหภูมิ 180°C เป็นต้น จะมีการเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก สันนิษฐานว่าเนื่องจากตัวเร่ง ปฏิกิริยาเกิดการออกซิไดซ์ของคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ในช่วง อุณหภูมิดังกล่าว และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์มีการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 40°C เป็นต้น เนื่องจากเกิดการที่น้ำได้ สลายตัวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว และมีการสลายตัวของคาร์บอนบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ดังภาพที่ 4-10

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### สรุปผลการทดลอง

1. ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (% CO<sub>2</sub> Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งค็อกซ์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ยูเรีย และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สภาวะกรด-เบส (pH) 7, 9 และ 11

ค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (% CO<sub>2</sub> Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ (PH 7, 9, 11) มีค่าใกล้เคียงกันในช่วงประมาณ 2.5-3% แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่สภาวะความเป็นกรด-เบส (pH) ต่างกัน ไม่มีผลต่อการกระจายตัวของตำแหน่งการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน

สำหรับค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (% CO<sub>2</sub> Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างชนิดกัน มีค่าสูงสุดประมาณ 3% ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีคุณสมบัติเป็นเบสแก่ สามารถแตกตัวได้ 100% มีผลต่อการกระจายตัวของตำแหน่งการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าแอมโมเนียและยูเรียซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเบสอ่อน

2. ผลการวิเคราะห์ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน (% Selectivity of Methane and Ethane) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งค็อกซ์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ยูเรีย และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สภาวะกรด-เบส (pH) 7, 9 และ 11

ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน มีค่าสูงกว่าอีเทน ในทุกสภาวะความเป็นกรด-เบส (pH) เห็นได้จากที่อุณหภูมิ 250°C ความดัน 1 atm ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบส์ของมีเทนมีค่าเป็นลบสูงกว่าของอีเทน โดยปฏิกิริยาให้ค่าเป็นลบทั้งคู่ จึงเกิดได้ง่าย สัดส่วนที่การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนสูงกว่าอีเทนเสมอในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งค็อกซ์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย และยูเรีย

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งค็อกซ์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่ามีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนเพียงอย่างเดียวเป็น 100%



3. ผลการวิเคราะห์ค่าร้อยละผลผลิตของมีเทนและอีเทน (% Yield of Methane and Ethane) ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ยูเรีย และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สภาวะกรด-เบส (pH) 7, 9 และ 11

ร้อยละผลผลิต (%Yield) ของมีเทนและอีเทนมีค่าแปรผันตามค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนียและยูเรีย มีค่าร้อยละผลผลิตของมีเทนสูงสุด ที่สภาวะความเป็นกรด-เบส (pH) 11

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงสุดที่สภาวะความเป็นกรด-เบส (pH) 9 ซึ่งจะสอดคล้องกับข้อสรุปของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

4. ผลการวิเคราะห์อัตราการผลิตของมีเทนและอีเทน (Rate of production) ของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ยูเรีย และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สภาวะกรด-เบส (pH) 7, 9 และ 11

อัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนมีค่าสูงกว่าอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์เป็นอีเทนในทุก ๆ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะความเป็นเบสอ่อน (pH) 9 แสดงว่า สภาวะความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ส่งผลในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งจากวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งสารช่วยตกตะกอนเหล่านี้มีค่าการแตกตัวของเบสที่แตกต่างกัน ทำให้การกระจายตัวของ Cu/Zn/Al บน โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน ส่งผลต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ในสัดส่วนที่เป็นมีเทนและอีเทนแตกต่างกัน คือ กรณีที่สารช่วยตกตะกอนเป็น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) มีสมบัติเป็นเบสแก่ จะได้ผลผลิตเป็นมีเทนเพียงอย่างเดียว แต่ในกรณีที่สารช่วยตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>3</sub>OH) และยูเรีย(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) จะได้ผลผลิตเป็นทั้งมีเทนและอีเทน

5. ผลการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์อะลูมิเนียมออกไซด์ CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ถูกเตรียมด้วยสารละลายแอมโมเนีย ยูเรีย และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สภาวะกรด-เบส (pH) 7, 9 และ 11 ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแอมโมเนียและยูเรีย ที่สภาวะความเป็นกรด-เบส (pH) 7 และ 11 มีการสลายตัวของน้ำที่ช่วงอุณหภูมิ 40-150°C และมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 180°C เป็นต้น แสดงว่าเกิดการออกซิไดส์ของคอปเปอร์ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว แต่ที่สภาวะความเป็นกรด-เบส (pH) 9 ไม่มีการเกิดสะสมของคอปเปอร์จากกระบวนการออกซิไดส์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทุกสภาวะความเป็นกรด-เบส มีการสลายตัวของน้ำที่อุณหภูมิ 40°C และไม่มีเกิดการสะสมน้ำหนักของคอปเปอร์จากการออกซิไดซ์ตลอดกระบวนการ

### ข้อเสนอแนะ

1. ตรวจสอบการแพ้คตัวเร่งปฏิกิริยาหัว-ท้าย ด้วยใยแก้วในปฏิกรณ์แบบท่อที่ทดลอง ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีทุกครั้ง เพื่อป้องกันการรั่วไหลของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทดสอบปฏิกิริยา
2. ตรวจสอบความสะอาดของถาดใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (Crucible) ก่อนใช้งานทดสอบกับเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกทุกครั้ง เพื่อป้องกันการปนเปื้อนในระหว่างการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน
3. เปลี่ยนสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ และความดันให้สูงกว่าความดันบรรยากาศ
4. ควรทดสอบสารที่ใช้ในการตกตะกอนเป็นสารชนิดอื่น ซึ่งอาจจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

## บรรณานุกรม

การเร่งปฏิกิริยาเคมี. (2554). เข้าถึงได้จาก

<http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/2079-9?groupid=308>

โครมาโทกราฟี. (2557). เข้าถึงได้จาก

[http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s\\_sangsrichan/04Ch210%20Chromatography2557\\_2.pdf](http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s_sangsrichan/04Ch210%20Chromatography2557_2.pdf)

ณัฐวัฒน์ ชัยชนบูรณ์. (2547). การสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนโดยปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล็กและแพลทินัมบนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคเบด. วิทยานิพนธ์, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์,

เทอร์โมกราฟิมетริก อนาไลซิส. (2557). เข้าถึงได้จาก [http://www2.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www2.nanotec.or.th/th/?page_id=569).

นันทนา คชาบาล และชงไทย วิฑูรย์. (2555). การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์. เข้าถึงได้จาก

<http://www.lib.ku.ac.th/KUCONF/2558/KC5211013.pdf>

ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ. (2551). เทคโนโลยี GTL เพื่อการผลิตเชื้อเพลิงสะอาด. เข้าถึงได้จาก

<http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/p95-104.pdf>

Angelo, L., Kobl, K., Tejada, L., Zimmermann, Yv., Parkhomenko, Ks., & Roger, A. (2015).

*Study of CuZnMOx oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> into methanol. GeCat 2014, Advances and Prospects in Heterogeneous Catalysis, 18, 250-260.*

Catalyst science and technology. (2006). Retrieved from

<http://nptel.ac.in/courses/103103026/pdf/mod2.pdf>

Craig, D. Eastman. & Douglas, R. Hole. (2008). *Production of hydrocarbons from carbon and hydrogen sources. Principle Energy Solution, Inc.* Retrieved from

<http://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US8277631.pdf>

Danjun, W., Furong, T., Huahua, ZH., Huanling, S., & Lingjun, CH. (2011). Preparation of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by CO<sub>2</sub> assisted aging.

*Journal of Catalyst Today, 32, 1452-1456.*

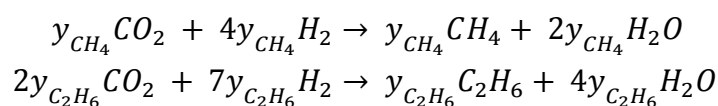
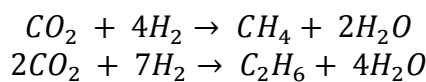
- Jun, K., Shen, W., Rao, K., & Lee, K. (1998). Residual sodium effect on the catalytic activity of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Journal of Applied Catalyst A*, 231-238.
- Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W., & Park, E. D. (2016). CO and CO<sub>2</sub> Methanation over supported Ni catalysts. *Journal of Catalyst Today*, Cattod-10526, 8-15.
- Ning, W., Shen, H., & Liu, H. (2011). Study of the effect of preparation method on CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Applied Catalyst A*, 2, 153-157.
- Takaishi, I. & Okutsu, S. (2004). *DME development successfully tests 1,000 ton/day DME direct synthesis demonstration plant*. Department of DME development Co.,Ltd. and JFE Holdings, Inc. Japan. Retrieved from <https://www.jfe-holdings.co.jp/en/release/2004/040226.html>
- Tiwari, R., Kothari, S., Panday, A., & Joshi, G. (2014). Effect of pH on catalyst's properties of synthesized CZA catalysts for hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *Journal of Catalyst Today*, 4, 130-138.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbondioxide. *Journal of Chemical Society Review*, 40, 3703-3727.
- Wierzbicki, D., Motak, M., Grzybek, T., & Elena, M. (2017). The influence of lanthanum incorporation method on the performance of Nickel-containing hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation. *Journal of Catalyst Today*. 10, 1010-1016.
- Zhou, R., Rui, N., Fan, Zh., & Liu, Ch. (2016). Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 22017-22025.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก**

การคำนวณความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นมีเทนและอีเทน  
( % CO<sub>2</sub> Conversion to product CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> )

การคำนวณความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นมีเทนและอีเทน  
(% CO<sub>2</sub> Conversion to product CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)



$$\begin{aligned} \delta &= \frac{(3y_{\text{CH}_4} + 5y_{\text{C}_2\text{H}_6}) - (5y_{\text{CH}_4} + 9y_{\text{C}_2\text{H}_6})}{y_{\text{CH}_4} + 2y_{\text{C}_2\text{H}_6}} \\ \delta &= \frac{(-2y_{\text{CH}_4} - 4y_{\text{C}_2\text{H}_6})}{(y_{\text{CH}_4} + 2y_{\text{C}_2\text{H}_6})} = \frac{-2(y_{\text{CH}_4} + 2y_{\text{C}_2\text{H}_6})}{(y_{\text{CH}_4} + 2y_{\text{C}_2\text{H}_6})} \\ \delta &= -2 \end{aligned}$$

$F_T, F_{\text{CH}_4}, F_{\text{C}_2\text{H}_6}$



$F_{T0}, F_{\text{CO}_2, i}$

จากความสัมพันธ์

$$\delta = \frac{n \text{ changed}}{n_{\text{CO}_2 \text{ reacted}}} = \frac{F \text{ changed}}{F_{\text{CO}_2 \text{ reacted}}}$$

$$\therefore F \text{ changed} = \delta(F_{\text{CO}_2 \text{ reacted to CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6})$$

$$F_T - F_{T0} = F \text{ changed}$$

$$F_T - F_{T0} = \delta(F_{\text{CO}_2 \text{ reacted to CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6})$$

$$F_T - F_{T0} = \delta(F_{\text{CO}_2 \equiv \text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2 \equiv \text{C}_2\text{H}_6})$$

$$\therefore F_{T0} = F_T - \delta(F_{\text{CO}_2 \equiv \text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2 \equiv \text{C}_2\text{H}_6})$$

จากสูตร

$$\circ y_{CO_2, i} = \frac{F_{CO_2, in}}{F_{TO}}$$

$$\circ y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_T} = \frac{F_{CH_4}}{F_T}$$

$$\circ y_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6}}{n_T} = \frac{F_{C_2H_6}}{F_T}$$

$$\circ x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4 + C_2H_6}}{F_{CO_2 \text{ input}}}$$

$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6}}{F_{CO_2 \text{ input}}}$$

$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_{CO_2 \text{ input}}} + \frac{F_{CO_2 \equiv C_2H_6}}{F_{CO_2 \text{ input}}}; \text{ คูณด้วย } \frac{F_{TO}}{F_{TO}}$$

$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}/F_{TO}}{F_{CO_2 \text{ input}}/F_{TO}} + \frac{F_{CO_2 \equiv C_2H_6}/F_{TO}}{F_{CO_2 \text{ input}}/F_{TO}}$$

$$x_{CO_2} = \frac{(F_{CO_2 \equiv CH_4}/F_{TO}) + (F_{CO_2 \equiv C_2H_6}/F_{TO})}{y_{CO_2, i}}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_{TO}} + \frac{F_{CO_2 \equiv C_2H_6}}{F_{TO}}$$

แทนค่า  $F_{TO} = F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})$  ลงในสมการ

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{\frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})} + \frac{F_{CO_2 \equiv C_2H_6}}{F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})}}{F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})/F_T}{[F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})]/F_T}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}}{1 - \delta \frac{(F_{CO_2 \equiv CH_4} + F_{CO_2 \equiv C_2H_6})}{F_T}}$$



$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}}{1 - \delta(y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6})}$$

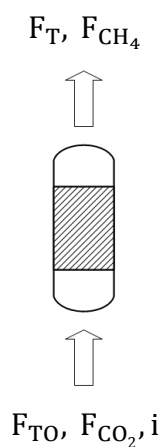
$$x_{CO_2} = \frac{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}}{y_{CO_2, i} [1 - \delta(y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6})]}$$

การคำนวณความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นมีเทน

(% CO<sub>2</sub> Conversion to Product CH<sub>4</sub>)

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

$$\delta = \left(\frac{1}{1} + \frac{2}{1}\right) - \left(\frac{4}{1} + 1\right) = -2$$



จากความสัมพันธ์

$$\delta = \frac{n \text{ changed}}{n_{CO_2 \text{ reacted}}} = \frac{F \text{ changed}}{F_{CO_2 \text{ reacted}}}$$

$$\therefore F \text{ changed} = \delta (F_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4})$$

$$F_T - F_{T0} = F_{\text{changed}}$$

$$F_T - F_{T0} = \delta (F_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4})$$

$$F_T - F_{T0} = \delta (F_{CO_2 \equiv CH_4})$$

$$\therefore F_{T0} = F_T - \delta (F_{CO_2 \equiv CH_4})$$

จากสูตร

$$\circ y_{CO_2, i} = \frac{F_{CO_2, in}}{F_{TO}}$$

$$\circ y_{CH_4} = \frac{n_{CO}}{n_T} = \frac{F_{CH_4}}{F_T}$$

$$\circ x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4}}{F_{CO_2 \text{ input}}}$$

$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_{CO_2 \text{ input}}} ; \text{คูณด้วย } \frac{F_{TO}}{F_{TO}}$$

$$x_{CO_2} = + \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4} / F_{TO}}{F_{CO_2 \text{ input}} / F_{TO}}$$

$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4} / F_{TO}}{y_{CO_2, i}}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_{TO}}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4})} ; \text{คูณด้วย } \frac{F_T}{F_T}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{(F_{CO_2 \equiv CH_4}) / F_T}{[F_T - \delta(F_{CO_2 \equiv CH_4})] / F_T}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{y_{CH_4}}{1 - \delta \left( \frac{F_{CO_2 \equiv CH_4}}{F_T} \right)}$$

$$x_{CO_2} \cdot y_{CO_2, i} = \frac{y_{CH_4}}{1 - \delta(y_{CH_4})}$$

$$x_{CO_2} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CO_2, i} [1 - \delta(y_{CH_4})]}$$

### การคำนวณความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของมีเทน (%Methane Selectivity)

$$S_{CH_4} = \frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4}}{n_{CO_2 \text{ reacted to total products}}}$$

$$S_{CH_4} = \frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4}}{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4} + n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}$$

$$S_{CH_4} = \frac{\frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4}}{n_T}}{\frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4} + n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}{n_T}}$$

$$\%S_{CH_4} = \left[ \frac{y_{CH_4}}{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}} \right] \times 100$$

### การคำนวณความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของอีเทน (%Ethane Selectivity)

$$S_{C_2H_6} = \frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}{n_{CO_2 \text{ reacted to total products}}}$$

$$S_{C_2H_6} = \frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4} + n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}$$

$$S_{C_2H_6} = \frac{\frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}{n_T}}{\frac{n_{CO_2 \text{ reacted to } CH_4} + n_{CO_2 \text{ reacted to } C_2H_6}}{n_T}}$$

$$\%S_{C_2H_6} = \left[ \frac{y_{C_2H_6}}{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_6}} \right] \times 100$$

### การคำนวณอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ (Rate of Reaction)

$$\text{Rate of reaction} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{h. kg cat}} \right) = \frac{\left( \frac{\%CO_2 \text{ Conversion}}{100} \right) \times CO_2 \text{ in}}{W}$$

$$\text{Total mole input: } n = \frac{PV}{RT}$$

$$\text{กำหนดค่าให้ } P = 1 \text{ atm } T = 298 \text{ K } R = 0.08206 \text{ L.atm /mol.K}$$

$$\text{อัตราการไหลรวม} = 0.06 \text{ L/min}$$

อัตราการไหลของไนโตรเจน = 0.01 L/min

อัตราการไหลของไฮโดรเจน = 0.0375 L/min

อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์  $\text{CO}_2$  :  $\text{H}_2$  ที่อัตราส่วน 1:3 = 0.0125 L/min

จะได้

$$n \text{ of } \text{CO}_2 \text{ input} = \frac{1 \text{ atm} \times (0.0125) \text{ L/min}}{0.08206 \frac{\text{L.atm}}{\text{mole.K}} \times 298 \text{ K}}$$

$$n \text{ of } \text{CO}_2 \text{ input} = 0.00051185 \text{ mol/min}$$

$$n \text{ of } \text{CO}_2 \text{ input} = 30.711 \text{ mmol/h}$$

### ภาคผนวก ข

ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

ตารางภาคผนวก ข 1-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	954,241	1,451,246	1,659,942
2	957,113	1,449,982	1,650,748
3	951,249	1,458,490	1,655,127
4	971,591	1,461,955	1,659,326
5	969,199	1,459,726	1,657,812

ตารางภาคผนวก ข 1-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	1,706	-
2	9,650	342
3	12,338	450
4	13,987	719
5	14,172	668
6	13,387	589
7	12,308	4,848
8	12,732	746
9	12,375	545
10	12,690	674
11	13,227	728
12	12,726	785
13	12,556	694
14	12,503	844
15	13,271	831

ตารางภาคผนวก ข 1-3 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ได้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 2

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	866,586	1,324,552	1,594,336
2	844,319	1,292,012	1,560,632
3	841,793	1,289,512	1,555,195
4	845,765	1,291,204	1,556,248
5	842,503	1,291,455	1,557,892

ตารางภาคผนวก ข 1-4 ข้อมูล (FID) พื้นที่ได้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 2

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	636	279
2	4,827	-
3	5,706	-
4	6,123	152
5	6,001	-
6	6,075	202
7	6,098	-
8	6,265	-
9	5,852	-
10	5,728	-
11	5,614	-
12	6,148	-
13	5,789	-
14	5,645	185
15	4,873	-

ตารางภาคผนวก ข 1-5 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 3

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	1,156,158	1,419,754	1,700,973
2	1,086,949	1,356,465	1,642,125
3	1,074,849	1,341,404	1,628,289
4	1,053,892	1,329,540	1,608,143
5	1,047,853	1,322,886	1,600,432

ตารางภาคผนวก ข 1-6 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 3

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	5,983	-
2	1,704	-
3	4,744	-
4	7,076	-
5	8,363	-
6	9,154	-
7	9,798	-
8	10,224	-
9	11,350	-
10	11,603	-
11	12,189	-
12	12,473	319
13	12,277	-
14	13,055	462
15	13,130	407



2. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

ตารางภาคผนวก ข 2-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	973,199	1,451,152	1,676,040
2	958,994	1,459,856	1,671,352
3	965,834	1,470,662	1,678,972
4	969,744	1,470,748	1,677,118
5	969,233	1,472,362	1,681,760

ตารางภาคผนวก ข 2-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	16	-
2	1,618	-
3	2,085	-
4	2,389	-
5	3,525	-
6	4,035	-
7	5,115	-
8	4,617	-
9	4,988	-
10	5,701	-
11	4,914	-
12	5,506	-
13	6,291	238
14	5,632	-
15	5,456	-

ตารางภาคผนวก ข 2-3 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 2

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	663,563	980,738	1,165,902
2	1,941,901	2,835,435	618,187
3	2,415,180	3,567,828	418,230
4	2,558,687	3,854,524	322,119
5	2,603,427	3,912,604	314,454

ตารางภาคผนวก ข 2-4 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 2

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	65	-
2	795	-
3	2,080	-
4	10,699	182
5	13,410	316
6	14,837	429
7	16,461	259
8	17,914	-
9	18,733	472
10	19,372	347
11	19,908	438
12	20,415	796
13	20,410	543
14	20,858	781
15	20,652	788

ตารางภาคผนวก ข 2-5 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 3

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	857,010	1,101,043	1,363,521
2	779,220	1,056,535	1,383,613
3	796,899	1,082,286	1,342,393
4	802,621	1,092,449	1,339,526
5	789,409	1,059,955	1,340,452

ตารางภาคผนวก ข 2-6 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 3

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-
2	3,466	-
3	21,425	558
4	28,761	689
5	32,515	810
6	33,845	1,000
7	34,356	1,030
8	33,831	965
9	35,705	946
10	36,018	1,069
11	33,772	881
12	34,139	1,204
13	34,599	1,052
14	34,119	903
15	33,404	901

## 3. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

ตารางภาคผนวก ข 3-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	955,489	1,411,927	1,673,110
2	869,353	1,333,991	1,585,793
3	852,539	1,314,847	1,560,499
4	848,349	1,303,978	1,553,308
5	848,769	1,303,274	1,551,669

ตารางภาคผนวก ข 3-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	9,032	984
2	1,863	391
3	5,272	117
4	7,329	434
5	8,489	186
6	9,184	610
7	9,582	568
8	10,122	706
9	10,405	421
10	10,338	665
11	10,741	498
12	10,561	337
13	10,690	509
14	11,176	599
15	10,888	307

ตารางภาคผนวก ข 3-3 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 2

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	223,095	254,350	1,433,077
2	466,183	588,099	1,216,554
3	2,092,984	3,040,090	229,735
4	2,868,213	4,453,642	21,327
5	2,939,857	4,550,129	13,777

ตารางภาคผนวก ข 3-4 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 2

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	40	-
2	-	-
3	17	-
4	59	-
5	38	-
6	-	-
7	-	-
8	-	-
9	-	-
10	55	40
11	283	-
12	830	-
13	1,422	-
14	2,481	311
15	2,554	281

ตารางภาคผนวก ข 3-5 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 3

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	979,571	1,237,686	1,477,306
2	897,315	1,143,716	1,453,134
3	877,069	1,123,671	1,438,131
4	856,463	1,115,164	1,432,743
5	886,945	1,164,556	1,406,849

ตารางภาคผนวก ข 3-6 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 3

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-
2	3,789	-
3	9,539	155
4	12,448	-
5	14,897	437
6	16,624	523
7	17,236	365
8	18,219	421
9	18,669	409
10	18,999	487
11	19,209	375
12	19,395	381
13	19,122	695
14	18,924	565
15	18,885	931

## 4. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

ตารางภาคผนวก ข 4-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	1,025,037	1,259,973	1,505,792
2	984,335	1,246,025	1,504,792
3	981,825	1,245,958	1,502,112
4	977,234	1,244,791	1,498,895
5	975,907	1,245,241	1,504,053

ตารางภาคผนวก ข 4-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-
2	5,895	0
3	17,865	520
4	25,796	680
5	33,190	996
6	35,329	921
7	33,290	841
8	36,083	871
9	39,337	1,133
10	35,115	758
11	42,312	1,283
12	44,327	932
13	45,672	1,353
14	50,252	1,639
15	48,783	1,774

ตารางภาคผนวก ข 4-3 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 2

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	829,412	1,046,492	1,271,323
2	775,460	1,024,276	1,241,145
3	771,544	1,027,937	1,230,775
4	762,101	1,022,650	1,227,386
5	773,182	1,027,372	1,228,621

ตารางภาคผนวก ข 4-4 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 2

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	3,632	-
2	49	-
3	67	-
4	79	-
5	110	-
6	62	-
7	47	-
8	63	-
9	34	-
10	58	-
11	25	-
12	8,633	-
13	183	-
14	229	-
15	166	-



ตารางภาคผนวก ข 4-5 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 3

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	753,702	1,015,638	1,237,962
2	723,879	1,047,250	1,246,261
3	730,897	1,042,072	1,246,225
4	732,242	1,038,050	1,242,449
5	729,072	1,034,131	1,240,696

ตารางภาคผนวก ข 4-6 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 3

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	8,720	-
2	2,089	177
3	5,853	83
4	7,739	113
5	8,684	-
6	9,319	72
7	9,114	-
8	9,222	226
9	10,043	369
10	9,005	20
11	9,117	-
12	7,483	518
13	7,760	3,602
14	7,322	405
15	6,177	-

## 5. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

ตารางภาคผนวก ข 5-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	1,057,192	1,299,242	1,609,440
2	991,747	1,296,690	1,553,484
3	993,038	1,255,708	1,526,799
4	985,487	1,252,376	1,518,391
5	984,454	1,247,076	1,517,283

ตารางภาคผนวก ข 5-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	12,690	361
2	853	-
3	1,094	-
4	1,365	-
5	1,540	-
6	1,716	-
7	1,834	-
8	1,891	-
9	2,152	-
10	2,254	-
11	2,278	-
12	2,336	-
13	3,095	-
14	2,551	-
15	2,370	-

ตารางภาคผนวก ข 5-3 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 2

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	889,884	1,145,669	1,365,168
2	837,453	1,096,940	1,396,946
3	842,492	1,087,694	1,399,159
4	832,632	1,084,871	1,400,458
5	829,031	1,080,935	1,398,188

ตารางภาคผนวก ข 5-4 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 2

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	19,938	-
2	5,758	-
3	10,166	370
4	13,242	321
5	15,130	343
6	16,278	451
7	17,257	397
8	17,881	703
9	18,195	620
10	18,261	664
11	18,205	527
12	18,524	498
13	17,017	537
14	18,332	465
15	18,055	689

ตารางภาคผนวก ข 5-5 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 3

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	938,043	1,195,108	1,445,459
2	858,109	1,122,023	1,415,410
3	843,668	1,111,630	1,384,300
4	838,428	1,115,624	1,377,820
5	824,466	1,082,704	1,392,867

ตารางภาคผนวก ข 5-6 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 3

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	9,607	-
2	3,340	-
3	7,693	-
4	10,031	-
5	10,493	-
6	11,468	148
7	11,096	-
8	11,362	-
9	10,898	-
10	10,997	-
11	11,216	-
12	10,578	-
13	9,756	-
14	10,766	-
15	11,248	-

## 6. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

ตารางภาคผนวก ข 6-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ  $\text{CO}_2$  input ครั้งที่ 1

No.	$\text{N}_2_1$	$\text{N}_2_2$	$\text{CO}_2$
1	900,345	1,148,177	1,385,056
2	870,953	1,112,908	1,410,545
3	872,395	1,115,249	1,413,449
4	869,369	1,120,419	1,410,513
5	873,285	1,120,702	1,413,191

ตารางภาคผนวก ข 6-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ  $\text{CO}_2$  output ครั้งที่ 1

No.	$\text{CH}_4_1$	$\text{C}_2\text{H}_6$
1	-	-
2	4,536	-
3	5,351	-
4	5,581	-
5	6,584	-
6	6,935	-
7	6,198	-
8	7,351	-
9	7,126	-
10	7,405	-
11	7,965	-
12	7,819	-
13	8,243	-
14	7,277	-
15	8,274	-

ตารางภาคผนวก ข 6-3 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 2

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	787,375	1,038,850	1,254,419
2	782,509	1,035,430	1,252,840
3	780,526	1,035,733	1,251,700
4	786,033	1,037,208	1,252,874
5	772,275	1,022,024	1,250,450

ตารางภาคผนวก ข 6-4 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 2

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	13,149	-
2	667	-
3	903	-
4	1,100	-
5	1,199	-
6	1,408	-
7	1,454	-
8	1,582	-
9	1,661	-
10	1,747	-
11	927	-
12	1,897	-
13	2,035	-
14	2,101	-
15	2,003	-

ตารางภาคผนวก ข 6-5 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 3

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	831,234	1,094,365	1,349,302
2	686,333	1,060,239	1,311,085
3	757,302	1,013,398	1,315,721
4	771,255	1,065,469	1,325,523
5	857,032	1,061,802	1,321,655

ตารางภาคผนวก ข 6-6 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 3

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	12,327	-
2	2,063	-
3	3,859	-
4	5,265	-
5	6,559	-
6	7,622	-
7	7,566	2,277
8	8,860	-
9	9,196	3,006
10	9,225	-
11	8,590	-
12	9,596	-
13	10,572	-
14	9,793	-
15	10,854	25

## 7. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

ตารางภาคผนวก ข 7-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	645,603	892,827	1,007,709
2	627,997	889,639	1,009,458
3	636,970	890,673	1,007,872
4	637,549	890,875	1,006,954
5	639,154	894,223	1,008,276

ตารางภาคผนวก ข 7-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	3,570	-
2	5,655	-
3	5,800	-
4	6,400	-
5	5,944	-
6	6,201	-
7	5,776	-
8	5,994	-
9	6,914	-
10	5,940	-
11	6,017	-
12	6,567	-
13	5,770	-
14	5,983	-
15	6,207	-



## 8. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

ตารางภาคผนวก ข 8-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ได้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	623,155	864,024	1,009,675
2	609,718	849,820	1,003,720
3	608,957	855,635	1,007,324
4	609,915	855,088	1,008,240
5	610,104	859,410	1,007,821

ตารางภาคผนวก ข 8-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ได้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	1,397	-
2	2,929	-
3	3,182	-
4	3,550	-
5	4,040	-
6	3,634	-
7	3,617	-
8	3,714	-
9	3,632	-
10	3,699	-
11	3,778	-
12	3,930	-
13	4,237	-
14	4,023	-
15	4,148	-

## 9. ชนิดที่ใช้สารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

ตารางภาคผนวก ข 9-1 ข้อมูล (TCD) พื้นที่ได้กราฟของ CO<sub>2</sub> input ครั้งที่ 1

No.	N <sub>2</sub> _1	N <sub>2</sub> _2	CO <sub>2</sub>
1	610,653	859,659	1,023,910
2	605,954	854,522	1,021,865
3	610,798	856,234	1,021,058
4	609,880	856,118	1,023,804
5	611,092	859,273	1,023,843

ตารางภาคผนวก ข 9-2 ข้อมูล (FID) พื้นที่ได้กราฟของ CO<sub>2</sub> output ครั้งที่ 1

No.	CH <sub>4</sub> _1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	1,085	-
2	2,730	-
3	3,574	-
4	4,407	-
5	4,667	-
6	4,833	-
7	5,182	-
8	5,517	-
9	4,920	-
10	4,721	-
11	4,782	-
12	4,956	-
13	4,722	-
14	4,827	-
15	4,998	-

#### ภาคผนวก ค

ผลการวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

## ผลการวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

### CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1. การคำนวณความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (%CO<sub>2</sub> Conversion)และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

ตารางภาคผนวก ค 1-1 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-	0.0066143	-	-	-	-	-	-
2	0.0067174	0.0066650	0.0066375	0.0012659	-	-	2.71	91	9
3	0.0067491	0.0066758	0.0066783	0.0012768	-	-	2.72	91	9
4	0.0067686	0.0066785	0.0067126	0.0013025	0.0012497	-	3.04	82	18
5	0.0067707	0.0066769	0.0067291	0.0012984	-	-	2.72	91	9
6	0.0067642	0.0066848	0.0067434	0.0012911	0.0012560	-	2.91	82	18
7	0.0067585	0.0066862	0.0067500	0.0016945	-	-	2.69	89	11
8	0.0067566	0.0066882	0.0067553	0.0013100	-	-	2.15	91	9
9	0.0067527	0.0066832	0.0067713	0.0012876	-	-	2.60	91	9
10	0.0067608	0.0066829	0.0067733	0.0012998	-	-	2.61	91	9
11	0.0067627	0.0066810	0.0067821	0.0013072	-	-	2.58	91	9
12	0.0067579	0.0066860	0.0067848	0.0013105	-	0.0012730	2.88	82	18
13	0.0067557	0.0066820	0.0067861	0.0013023	-	-	2.61	91	9
14	0.0067553	0.0066806	0.0067952	0.0013164	0.0012545	0.0012902	3.18	72	28
15	0.0067640	0.0066783	0.0067976	0.0013153	-	0.0012842	2.53	82	18
ค่าเฉลี่ย	0.0067567	0.0066807	0.0067407	0.0013270	0.0007522	0.0009618	2.71	72	28

ตารางภาคผนวก ค 1-2 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.0066324	0.0066213	0.0066508	-	-	-	2.52	100	-
3	0.0066388	0.0066682	0.0068450	-	-	0.0012869	2.30	91	9
4	0.0066416	0.0069115	0.0069184	-	0.0012789	0.0012977	2.55	82	18
5	0.0066542	0.0069947	0.0069682	-	0.0013119	0.0013106	2.53	82	18
6	0.0066651	0.0070352	0.0069743	-	0.0013389	0.0013260	2.51	82	18
7	0.0066789	0.0070833	0.0070038	-	0.0012985	0.0013348	2.48	82	18
8	0.0066740	0.0071362	0.0069988	-	-	0.0013288	2.34	91	9
9	0.0066783	0.0071603	0.0069967	-	0.0013523	0.0013217	2.53	82	18
10	0.0066876	0.0071804	0.0070085	-	0.0013218	0.0013350	2.50	82	18
11	0.0066766	0.0071898	0.0069826	-	0.0013431	0.0013173	2.51	82	18
12	0.0066846	0.0072012	0.0069827	-	0.0014293	0.0013459	2.55	81	19
13	0.0066942	0.0072318	0.0069912	0.0012617	0.0013749	0.0013329	2.77	72	28
14	0.0066857	0.0072151	0.0069794	-	0.0014261	0.0013178	2.55	81	19
15	0.0066834	0.0072082	0.0069753	-	0.0014275	0.0013184	2.53	81	19
ค่าเฉลี่ย	0.0066697	0.0070598	0.0069483	0.0012617	0.0013548	0.0013211	2.51	78	22

ตารางภาคผนวก ค 1-3 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

No.	yCH <sub>4</sub> -1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.0066343	-	0.0066560	0.0012716	-	-	1.95	57	9
3	0.0066711	0.0066268	0.0067226	0.0012468	-	0.0012511	3.19	82	18
4	0.0066950	0.0067246	0.0067537	0.0012765	-	-	2.36	91	9
5	0.0067060	0.0067122	0.0067814	0.0012532	-	0.0012776	2.59	82	18
6	0.0067132	-	0.0068004	0.0012917	-	0.0012856	2.30	48	18
7	0.0067176	-	0.0068068	0.0012879	-	0.0012706	2.29	48	18
8	0.0067247	-	0.0068188	0.0013012	-	0.0012761	1.15	48	18
9	0.0067303	-	0.0068249	0.0012758	-	0.0012752	2.25	48	18
10	0.0067275	0.0069566	0.0068378	0.0012977	0.0033372	0.0012846	2.25	65	35
11	0.0067307	0.0066708	0.0068314	0.0012818	-	0.0012720	2.40	82	18
12	0.0067306	0.0067184	0.0068341	0.0012675	-	0.0012727	2.40	82	18
13	0.0067288	0.0067927	0.0068313	0.0012822	-	0.0013028	2.41	82	18
14	0.0067364	0.0068527	0.0068292	0.0012915	0.0014885	0.0012904	2.46	72	28
15	0.0067329	0.0069071	0.0068278	0.0012644	0.0015081	0.0013251	2.43	71	29
ค่าเฉลี่ย	0.0067128	0.0067735	0.0067969	0.0012778	0.0021113	0.0012820	2.32	72	28

ตารางภาคผนวก ค 1-4 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรียี ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.0066847	0.0066152	-	-	-	0.0012507	1.45	67	33
3	0.0068385	0.0066153	0.0066720	0.0012913	-	0.0012431	2.79	82	18
4	0.0069376	0.0066155	0.0066902	0.0013081	-	0.0012456	2.88	82	18
5	0.0070336	0.0066156	0.0066997	0.0013424	-	-	2.66	91	9
6	0.0070707	0.0066150	0.0067060	0.0013366	-	0.0012422	3.11	82	18
7	0.0070350	0.0066148	0.0067053	0.0013259	-	-	2.77	91	9
8	0.0070712	0.0066150	0.0067054	0.0013293	-	0.0012551	3.13	82	18
9	0.0071134	0.0066147	0.0067124	0.0013575	-	0.0012666	3.18	82	18
10	0.0070534	0.0066149	0.0067049	0.0013162	-	0.0012379	3.20	82	18
11	0.0071518	0.0066146	0.0067041	0.0013738	-	-	2.85	91	9
12	0.0071709	0.0067024	0.0067008	0.0013350	-	0.0012868	3.21	82	18
13	0.0071941	0.0066162	0.0066913	0.0013812	-	0.0015379	3.32	80	20
14	0.0072481	0.0066166	0.0066858	0.0014107	-	0.0012696	3.27	81	19
15	0.0072356	0.0066160	0.0066748	0.0014269	-	-	2.87	91	9
ค่าเฉลี่ย	0.0070599	0.0066216	0.0066964	0.0013488	-	0.0012836	2.91	83	17

ตารางภาคผนวก ค 1-5 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.0066246	0.0066777	0.0066520	-	-	-	2.50	100	-
3	0.0066280	0.0067268	0.0067018	-	0.0012708	-	2.84	91	9
4	0.0066314	0.0067617	0.0067259	-	0.0012664	-	2.87	91	9
5	0.0066336	0.0067833	0.0067314	-	0.0012685	-	2.87	91	9
6	0.0066359	0.0067959	0.0067448	-	0.0012787	0.0012504	3.16	82	18
7	0.0066373	0.0068073	0.0067419	-	0.0012737	-	2.85	91	9
8	0.0066380	0.0068138	0.0067433	-	0.0013024	-	1.61	91	9
9	0.0066416	0.0068150	0.0067376	-	0.0012939	-	2.88	91	9
10	0.0066429	0.0068156	0.0067371	-	0.0012980	-	2.90	91	9
11	0.0066429	0.0068154	0.0067413	-	0.0012853	-	2.89	91	9
12	0.0066439	0.0068196	0.0067342	-	0.0012828	-	2.87	91	9
13	0.0066533	0.0068228	0.0067240	-	0.0012918	-	2.91	91	9
14	0.0066467	0.0068176	0.0067366	-	0.0012797	-	2.88	91	9
15	0.0066477	0.0068134	0.0067396	-	0.0013003	-	2.86	91	9
ค่าเฉลี่ย	0.0066391	0.0067919	0.0067280	-	0.0012840	0.0012504	2.78	91	9



ตารางภาคผนวก ค 1-6 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรียี ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.0066621	0.0066210	0.0066355	-	-	-	2.80	100	-
3	0.0066726	0.0066235	0.0066540	-	-	-	2.88	100	-
4	0.0066776	0.0066255	0.0066688	-	-	-	2.87	100	-
5	0.0066880	0.0066270	0.0066825	-	-	-	2.84	100	-
6	0.0066923	0.0066287	0.0066932	-	-	-	2.88	100	-
7	0.0066852	0.0066292	0.0066999	-	-	0.0014535	3.11	90	10
8	0.0066973	0.0066304	0.0067075	-	-	-	2.88	100	-
9	0.0066979	0.0066313	0.0067110	-	-	0.0015030	3.32	90	10
10	0.0066983	0.0066322	0.0067155	-	-	-	2.89	100	-
11	0.0067045	0.0066350	0.0067209	-	-	-	1.71	100	-
12	0.0067060	0.0066337	0.0067157	-	-	-	2.89	100	-
13	0.0067079	0.0066349	0.0067251	-	-	-	2.89	100	-
14	0.0067122	0.0066359	0.0067172	-	-	-	2.75	100	-
15	0.0067085	0.0066348	0.0067283	-	-	0.0012384	3.24	91	9
ค่าเฉลี่ย	0.0066936	0.0066302	0.0066982	-	-	0.0013983	2.85	98	2

ตารางภาคผนวก ค 1-7 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	N/A	N/A	-	N/A	N/A	-	-	-
2	0.0066638	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.25	100	-
3	0.0066661	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
4	0.0066710	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.21	100	-
5	0.0066672	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.24	100	-
6	0.0066713	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
7	0.0066684	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
8	0.0066711	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.19	100	-
9	0.0066811	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.16	100	-
10	0.0066738	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.01	100	-
11	0.0066792	N/A	N/A	-	N/A	N/A	2.78	100	-
12	0.0066771	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.21	100	-
13	0.0066693	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.21	100	-
14	0.0066712	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
15	0.0066734	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
ค่าเฉลี่ย	0.0066717	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.13	100	-

ตารางภาคผนวก ก 1-8 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	N/A	N/A	-	N/A	N/A	-	-	-
2	0.0066392	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
3	0.0066424	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
4	0.0066468	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.21	100	-
5	0.0066520	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
6	0.0066485	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
7	0.0066483	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.24	100	-
8	0.0066493	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.24	100	-
9	0.0066485	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.24	100	-
10	0.0066494	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.21	100	-
11	0.0066501	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
12	0.0066504	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.27	100	-
13	0.0066539	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.22	100	-
14	0.0066514	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.25	100	-
15	0.0066528	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.23	100	-
ค่าเฉลี่ย	0.0066488	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.23	100	-

ตารางภาคผนวก ค 1-9 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

No.	yCH <sub>4</sub> _1			yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity	
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	-	N/A	N/A	-	N/A	N/A	-	-	-
2	0.0066371	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.23	100	-
3	0.0066461	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.16	100	-
4	0.0066546	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
5	0.0066587	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.18	100	-
6	0.0066601	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.18	100	-
7	0.0066641	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.19	100	-
8	0.0066668	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.19	100	-
9	0.0066612	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.16	100	-
10	0.0066588	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
11	0.0066599	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.15	100	-
12	0.0066616	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.16	100	-
13	0.0066580	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.20	100	-
14	0.0066595	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.16	100	-
15	0.0066612	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.14	100	-
ค่าเฉลี่ย	0.0066577	N/A	N/A	-	N/A	N/A	3.18	100	-

**ภาคผนวก ง**

ผลการวิเคราะห์ร้อยละผลผลิต (%Yield) และอัตราการการเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน  
(Rate of Production Methane & Ethane) ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ผลการวิเคราะห์ร้อยละผลผลิต ( %Yield ) และอัตราการการเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน (Rate of Production Methane & Ethane) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1. การคำนวณร้อยละผลผลิต และอัตราการการเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและอีเทน

ตารางภาพผนวก ง 1-1 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	0.0066143	-	-	-	-	
2	0.0066733	0.0012659	0.2100553	2.71	91	9	2.47	0.24	0.76	0.07	0.83
3	0.0067011	0.0012768	0.2081563	2.72	91	9	2.48	0.24	0.76	0.08	0.83
4	0.0067199	0.0012761	0.2117434	3.04	82	18	2.49	0.55	0.76	0.17	0.93
5	0.0067256	0.0012984	0.2101396	2.72	91	9	2.48	0.24	0.76	0.08	0.83
6	0.0067308	0.0012736	0.2190411	2.91	82	18	2.39	0.52	0.73	0.16	0.89
7	0.0067316	0.0016945	0.2191186	2.69	89	11	2.39	0.30	0.73	0.09	0.83
8	0.0067334	0.0013100	0.2872930	2.15	91	9	1.96	0.19	0.60	0.06	0.66
9	0.0067357	0.0012876	0.2186165	2.6	91	9	2.37	0.23	0.73	0.07	0.80
10	0.0067390	0.0012998	0.2173091	2.61	91	9	2.38	0.23	0.73	0.07	0.80
11	0.0067419	0.0013072	0.2203570	2.58	91	9	2.35	0.23	0.72	0.07	0.79
12	0.0067429	0.0012918	0.2170158	2.88	82	18	2.36	0.52	0.72	0.16	0.88
13	0.0067413	0.0013023	0.2183199	2.61	91	9	2.38	0.23	0.73	0.07	0.80
14	0.0067437	0.0012870	0.2175553	3.18	72	28	2.29	0.89	0.70	0.27	0.98
15	0.0067466	0.0012998	0.2491261	2.53	82	18	2.07	0.46	0.64	0.14	0.78
เฉลี่ย	0.0067214	0.0013193	0.2082565	2.71	72	28	1.95	0.76	0.60	0.23	0.83

ตารางภาคผนวก ง 1-2 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.1992925	-	-	
2	0.0066348	-	0.2600079	2.52	100	-	2.52	-	0.77	-	0.77
3	0.0067173	0.0012869	0.3956364	2.30	91	9	2.09	0.21	0.64	0.06	0.71
4	0.0068238	0.0012883	0.3748695	2.55	82	18	2.09	0.46	0.64	0.14	0.78
5	0.0068724	0.0013113	0.3791835	2.53	82	18	2.07	0.46	0.64	0.14	0.78
6	0.0068915	0.0013325	0.3853293	2.51	82	18	2.06	0.45	0.63	0.14	0.77
7	0.0069220	0.0013167	0.3895844	2.48	82	18	2.03	0.45	0.62	0.14	0.76
8	0.0069363	0.0013288	0.3945029	2.34	91	9	2.13	0.21	0.65	0.06	0.72
9	0.0069451	0.0013370	0.3897754	2.53	82	18	2.07	0.46	0.64	0.14	0.78
10	0.0069588	0.0013284	0.3928553	2.50	82	18	2.05	0.45	0.63	0.14	0.77
11	0.0069497	0.0013302	0.3881518	2.51	82	18	2.06	0.45	0.63	0.14	0.77
12	0.0069562	0.0013876	0.3858058	2.55	81	19	2.07	0.48	0.63	0.15	0.78
13	0.0069724	0.0013232	0.3973977	2.77	72	28	1.99	0.78	0.61	0.24	0.85
14	0.0069601	0.0013720	0.3856047	2.55	81	19	2.07	0.48	0.63	0.15	0.78
15	0.0069556	0.0013730	0.3873969	2.53	81	19	2.05	0.48	0.63	0.15	0.78
เฉลี่ย	0.0068926	0.0013320	0.3670263	2.51	78	22	1.96	0.55	0.60	0.17	0.77

ตารางภาคผนวก ง 1-3 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นแอมโมเนีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	1.2477910	-	-	
2	0.0066452	0.0012716	0.6095001	1.95	57	9	1.11	0.18	0.34	0.05	0.39
3	0.0066735	0.0012490	0.2560106	3.19	82	18	2.62	0.57	0.80	0.18	0.98
4	0.0067244	0.0012765	0.3561212	2.36	91	9	2.15	0.21	0.66	0.07	0.72
5	0.0067332	0.0012654	0.4129912	2.59	82	18	2.12	0.47	0.65	0.14	0.79
6	0.0067568	0.0012887	0.3868045	2.3	48	18	1.10	0.41	0.34	0.13	0.47
7	0.0067622	0.0012793	0.4310226	2.29	48	18	1.10	0.41	0.34	0.13	0.46
8	0.0067718	0.0012887	2.0055098	1.15	48	18	0.55	0.21	0.17	0.06	0.23
9	0.0067776	0.0012755	2.6986133	2.25	48	18	1.08	0.41	0.33	0.12	0.46
10	0.0068406	0.0019732	8.9719812	2.25	65	35	1.46	0.79	0.45	0.24	0.69
11	0.0067443	0.0012769	0.7855781	2.4	82	18	1.97	0.43	0.60	0.13	0.74
12	0.0067610	0.0012701	0.7338357	2.4	82	18	1.97	0.43	0.60	0.13	0.74
13	0.0067843	0.0012925	0.8522988	2.41	82	18	1.98	0.43	0.61	0.13	0.74
14	0.0068061	0.0013568	0.7606368	2.46	72	28	1.77	0.69	0.54	0.21	0.75
15	0.0068226	0.0013659	0.9089427	2.43	71	29	1.73	0.70	0.53	0.22	0.75
เฉลี่ย	0.0067574	0.0013378	1.4278425	2.32	72	28	1.67	0.65	0.51	0.20	0.71



ตารางภาคผนวก ง 1-4 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรียี ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.1488265	-	-	
2	0.0066500	0.0012507	0.3617472	1.45	67	33	0.97	0.48	0.30	0.15	0.44
3	0.0067086	0.0012672	0.3213460	2.79	82	18	2.29	0.50	0.70	0.15	0.86
4	0.0067478	0.0012769	0.3107030	2.88	82	18	2.36	0.52	0.72	0.16	0.88
5	0.0067830	0.0013424	0.2865620	2.66	91	9	2.42	0.24	0.74	0.07	0.82
6	0.0067972	0.0012894	0.2719639	3.11	82	18	2.55	0.56	0.78	0.17	0.95
7	0.0067850	0.0013259	0.2710416	2.77	91	9	2.52	0.25	0.77	0.08	0.85
8	0.0067972	0.0012922	0.2701997	3.13	82	18	2.57	0.56	0.79	0.17	0.96
9	0.0068135	0.0013121	0.2672982	3.18	82	18	2.61	0.57	0.80	0.18	0.98
10	0.0067911	0.0012771	0.2640353	3.2	82	18	2.62	0.58	0.80	0.18	0.98
11	0.0068235	0.0013738	0.2653677	2.85	91	9	2.59	0.26	0.80	0.08	0.87
12	0.0068580	0.0013109	0.2660219	3.21	82	18	2.63	0.58	0.81	0.18	0.98
13	0.0068339	0.0014596	0.2636802	3.32	80	20	2.66	0.66	0.81	0.20	1.02
14	0.0068502	0.0013402	0.2625149	3.27	81	19	2.65	0.62	0.81	0.19	1.00
15	0.0068421	0.0014269	0.2658248	2.87	91	9	2.61	0.26	0.80	0.08	0.88
เฉลี่ย	0.0067915	0.0013246	0.2731422	2.91	83	17	2.42	0.49	0.75	0.15	0.89

ตารางภาคผนวก ง 1-5 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรีย ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.0650205	-	-	
2	0.0066514	-	0.2640046	2.50	100	-	2.50	-	0.77	-	0.77
3	0.0066855	0.0012708	0.2650828	2.84	91	9	2.58	0.26	0.79	0.08	0.87
4	0.0067063	0.0012664	0.2627536	2.87	91	9	2.61	0.26	0.80	0.08	0.88
5	0.0067161	0.0012685	0.2624781	2.87	91	9	2.61	0.26	0.80	0.08	0.88
6	0.0067255	0.0012646	0.2650053	3.16	82	18	2.59	0.57	0.79	0.17	0.97
7	0.0067288	0.0012737	0.2649513	2.85	91	9	2.59	0.26	0.80	0.08	0.87
8	0.0067317	0.0013024	0.1823350	1.61	91	9	1.47	0.14	0.45	0.04	0.49
9	0.0067314	0.0012939	0.2630685	2.88	91	9	2.62	0.26	0.80	0.08	0.88
10	0.0067319	0.0012980	0.2617445	2.90	91	9	2.64	0.26	0.81	0.08	0.89
11	0.0067332	0.0012853	0.2625914	2.89	91	9	2.63	0.26	0.81	0.08	0.89
12	0.0067326	0.0012828	0.2637365	2.87	91	9	2.61	0.26	0.80	0.08	0.88
13	0.0067334	0.0012918	0.2611816	2.91	91	9	2.65	0.26	0.81	0.08	0.89
14	0.0067336	0.0012797	0.2632098	2.88	91	9	2.62	0.26	0.80	0.08	0.88
15	0.0067336	0.0013003	0.2665177	2.86	91	9	2.60	0.26	0.80	0.08	0.88
เฉลี่ย	0.0067196	0.0012829	0.2449121	2.78	91	9	2.53	0.25	0.78	0.08	0.86

ตารางภาคผนวก ง 1-6 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นยูเรียี ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.1592895	-	-	
2	0.0066395	-	0.2348729	2.8	100	-	2.80	-	0.86	-	0.86
3	0.0066500	-	0.2283391	2.88	100	-	2.88	-	0.88	-	0.88
4	0.0066573	-	0.2295548	2.87	100	-	2.87	-	0.88	-	0.88
5	0.0066658	-	0.2317410	2.84	100	-	2.84	-	0.87	-	0.87
6	0.0066714	-	0.2288813	2.88	100	-	2.88	-	0.88	-	0.88
7	0.0066714	0.0014535	0.2404347	3.11	90	10	2.80	0.31	0.86	0.10	0.95
8	0.0066784	-	0.2290248	2.88	100	-	2.88	-	0.88	-	0.88
9	0.0066801	0.0015030	0.2287624	3.32	90	10	2.99	0.33	0.92	0.10	1.02
10	0.0066820	-	0.2284481	2.89	100	-	2.89	-	0.89	-	0.89
11	0.0066868	-	0.7492952	1.71	100	-	1.71	-	0.52	-	0.52
12	0.0066851	-	0.2284623	2.89	100	-	2.89	-	0.89	-	0.89
13	0.0066893	-	0.2284656	2.89	100	-	2.89	-	0.89	-	0.89
14	0.0066884	-	0.2422005	2.75	100	-	2.75	-	0.84	-	0.84
15	0.0066905	0.0012384	0.2288909	3.24	91	9	2.95	0.29	0.90	0.09	0.99
เฉลี่ย	0.0066740	0.0013983	0.2611109	2.85	98	2	2.79	0.06	0.86	0.01	0.87

ตารางภาคผนวก ง 1-7 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเป็นกรด-เบส (PH) 7

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.2169242	-	-	
2	0.0066638	-	0.2020786	3.25	100	-	3.25	-	1.00	-	1.00
3	0.0066661	-	0.2055337	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
4	0.006671	-	0.2052381	3.21	100	-	3.21	-	0.98	-	0.98
5	0.0066672	-	0.2031913	3.24	100	-	3.24	-	0.99	-	0.99
6	0.0066713	-	0.2054438	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
7	0.0066684	-	0.2056425	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
8	0.0066711	-	0.2061578	3.19	100	-	3.19	-	0.98	-	0.98
9	0.0066811	-	0.2084825	3.16	100	-	3.16	-	0.97	-	0.97
10	0.0066738	-	0.2189787	3.01	100	-	3.01	-	0.92	-	0.92
11	0.0066792	-	0.2372631	2.78	100	-	2.78	-	0.85	-	0.85
12	0.0066771	-	0.2053052	3.21	100	-	3.21	-	0.98	-	0.98
13	0.0066693	-	0.2048686	3.21	100	-	3.21	-	0.98	-	0.98
14	0.0066712	-	0.2041573	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
15	0.0066734	-	0.2046937	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
เฉลี่ย	0.0066717	-	0.2089306	3.13	100	-	3.13	-	0.96	-	0.96

ตารางภาคผนวก ง 1-8 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเป็นกรด-เบส (PH) 9

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.2003302	-	-	
2	0.0066392	-	0.2045513	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
3	0.0066424	-	0.2034510	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
4	0.0066468	-	0.2046473	3.21	100	-	3.21	-	0.98	-	0.98
5	0.006652	-	0.2039102	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
6	0.0066485	-	0.2038035	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
7	0.0066483	-	0.2026767	3.24	100	-	3.24	-	0.99	-	0.99
8	0.0066493	-	0.2026276	3.24	100	-	3.24	-	0.99	-	0.99
9	0.0066485	-	0.2024013	3.24	100	-	3.24	-	0.99	-	0.99
10	0.0066494	-	0.2042808	3.21	100	-	3.21	-	0.98	-	0.98
11	0.0066501	-	0.2038757	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
12	0.0066504	-	0.2009594	3.27	100	-	3.27	-	1.00	-	1.00
13	0.0066539	-	0.2039933	3.22	100	-	3.22	-	0.99	-	0.99
14	0.0066514	-	0.2018398	3.25	100	-	3.25	-	1.00	-	1.00
15	0.0066528	-	0.2029924	3.23	100	-	3.23	-	0.99	-	0.99
เฉลี่ย	0.0066488	-	0.2030894	3.23	100	-	3.23	-	0.99	-	0.99

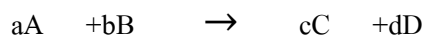
ตารางภาคผนวก ง 1-9 ชนิดสารตกตะกอนร่วมเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเป็นกรด-เบส (PH) 11

No.	yCH <sub>4</sub> -1 (Average)	yC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Average)	yCO <sub>2</sub> (Average)	%CO <sub>2</sub> Conversion	%Selectivity		%Yield		Rate of Production (mol/h kgcat)		Total Rate of Production (mol/h kgcat)
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
					1	-	-	0.2041186	-	-	
2	0.0066371	-	0.2029160	3.23	100	-	3.23	-	0.99	-	0.99
3	0.0066461	-	0.2078676	3.16	100	-	3.16	-	0.97	-	0.97
4	0.0066546	-	0.2053305	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
5	0.0066587	-	0.2069510	3.18	100	-	3.18	-	0.98	-	0.98
6	0.0066601	-	0.2064323	3.18	100	-	3.18	-	0.98	-	0.98
7	0.0066641	-	0.2060394	3.19	100	-	3.19	-	0.98	-	0.98
8	0.0066668	-	0.2062217	3.19	100	-	3.19	-	0.98	-	0.98
9	0.0066612	-	0.2077254	3.16	100	-	3.16	-	0.97	-	0.97
10	0.0066588	-	0.2054946	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
11	0.0066599	-	0.2083307	3.15	100	-	3.15	-	0.97	-	0.97
12	0.0066616	-	0.2083133	3.16	100	-	3.16	-	0.97	-	0.97
13	0.0066580	-	0.2056468	3.2	100	-	3.20	-	0.98	-	0.98
14	0.0066595	-	0.2079386	3.16	100	-	3.16	-	0.97	-	0.97
15	0.0066612	-	0.2093046	3.14	100	-	3.14	-	0.96	-	0.96
เฉลี่ย	0.0066577	-	0.2065754	3.18	100	-	3.18	-	0.98	-	0.98

**ภาคผนวก จ**

การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบส์และความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา

### การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์และความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา



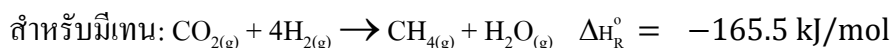
$$\text{ที่สภาวะมาตรฐาน} \quad \Delta G_R^\circ \text{ (kJ/mol)} = (c\Delta G_{fC}^\circ + d\Delta G_{fD}^\circ) - (a\Delta G_{fA}^\circ + b\Delta G_{fB}^\circ)$$

$$\Delta H_R^\circ \text{ (kJ/mol)} = (c\Delta H_{fC}^\circ + d\Delta H_{fD}^\circ) - (a\Delta H_{fA}^\circ + b\Delta H_{fB}^\circ)$$

$$\text{ที่สภาวะอื่น ๆ} \quad \frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H(T_1) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ตารางผนวก จ-1 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์และความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน

สาร	สูตรโมเลกุล	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
คาร์บอนไดออกไซด์	CO <sub>2</sub>	-394.38	-393.51
ไฮโดรเจน	H <sub>2</sub>	0	0
มีเทน	CH <sub>4</sub>	-50.84	-74.85
อีเทน	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-32.9	-84.68
น้ำ	H <sub>2</sub> O	-228.59	-241.82

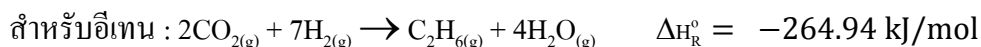


ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์ที่สภาวะมาตรฐาน 25 °C , 1 atm

$$\Delta G_R^\circ = [1(-50.84) + 2(-228.59)] - [1(-394.38) + 4(0)] = -113.64 \text{ kJ/mol}$$

ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์ที่ 250 °C , 1 atm

$$\Delta G(T_2) = 523 \left[ \frac{-113.64}{298} + (-165.5) \left( \frac{1}{523} - \frac{1}{298} \right) \right] = -74.48 \text{ kJ/mol}$$



ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์ที่สภาวะมาตรฐาน 25 °C , 1 atm

$$\Delta G_R^\circ = [1(-32.9) + 4(-228.59)] - [2(-394.38) + 7(0)] = -158.5 \text{ kJ/mol}$$

ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์ที่ 250 °C , 1 atm

$$\Delta G(T_2) = 523 \left[ \frac{-158.5}{298} + (-264.94) \left( \frac{1}{523} - \frac{1}{298} \right) \right] = -78.17 \text{ kJ/mol}$$