นายนัฑนนท์ ตรีรัตนกุลพร : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์โด๊ปด้วยไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนสาหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตเมทานอลในถังปฏิกรณ์แบบกะ (SYNTHESIS OF CuO/ZnO@N-DOPED CARBON NANOTUBE CATALYST FOR HYDROGENATION REACTION OF CARBON DIOXIDE PRODUCING METHANOL IN A BATCH REACTOR) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, 148 หน้า.

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา/แท่งนาโน/การสังเคราะห์เมทานอล/ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

ปัญหาโลกร้อนในปัจจุบันได้กลายเป็นประเด็นสำคัญที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลก เนื่องจากการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจากกิจกรรมและความต้องการของมนุษย์ที่ทวีคูณขึ้น ด้วยเหตุนี้ จึงมีการมุ่งเน้นศึกษาวิธีการดักจับ การใช้ประโยชน์ และการกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Capture, Utilization and Storage: CCUS) งานวิจัยนี้จึงศึกษาแนวทางการใช้ประโยชน์จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเปลี่ยนเป็นสารที่มีมูลค่าสูงอย่างเมทานอล ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง ทั้งเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรม ตัวทำละลาย และเชื้อเพลิงในยานยนต์ อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์เมทานอลต้องอาศัยสภาวะอุณหภูมิ (200-300°C) และความดันสูง (50-100 bar) ส่งผลโดยตรงกับต้นทุนในการผลิตและความปลอดภัย ดังนั้น การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยลดสภาวะที่รุนแรง เพิ่มผลผลิต และลดผลิตภัณฑ์ไม่พึงประสงค์อย่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงเป็นความท้าทายสำคัญ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสีที่มีโครงสร้างระดับนาโนและการกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์ที่เป็นระเบียบ ผ่านการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชั่นพอลิเมอร์ CuZn-BTC ด้วยเทคนิค "Acidic etching-Self assembly" โดยใช้ ZIF-8 เป็นสารตั้งต้น และได้ทำการเติมโปรโมเตอร์ชนิด Ga_2O_3 TiO_2 และ ZrO_2 เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี และเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่น

โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาใน 4 ประเด็นหลักคือการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ ZIF-8:Cu ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นวัสดุเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อิทธิพลของโปรโมเตอร์ที่ถูกเติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CuZn-BTC และอุณหภูมิสำหรับการผลิตเมทานอล โดยผลการศึกษาพบว่าการควบคุมอัตราส่วน ZIF-8:Cu ที่ 1:1 คืออัตราส่วนที่มีความสามารถในการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 200°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา และการเติมโปรโมเตอร์ TiO_2 ที่ 6.0 wt% เป็นโปรโมเตอร์และอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti (CuZn-BTC ที่เติมโปรโมเตอร์ TiO_2) ที่มีสมบัติที่ดีในทุกด้าน

ได้แก่ โครงสร้างรูพรุนที่ดี (พื้นที่ผิว 37.26 m^2/g) การกระจายตัวที่สม่ำเสมอของอนุภาค CuO (Cu dispersion 5.46%) ความว่องไวสูงในการดูดซับและกระตุ้น H_2 (ปริมาณ active Cu site สูง) และ CO_2 (strong basic site สูงถึง 3173 μmol/g) รวมถึง metal-support interaction ที่แข็งแรงระหว่าง Cu-ZnO-TiO_2 ซึ่งคล้ายคลึงกับกลไกที่พบในงานก่อนหน้า ที่ระบุว่าอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง Cu และ ZnO มีความสำคัญต่อการกำเนิด Cu-ZnO interfacial site ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน CO_2 เป็นเมทานอลโดยตรง ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti ให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสภาวะอื่นๆ โดยมีค่า CO_2 conversion 76.67% methanol yield 11.93% และ methanol productivity 2.13 $g \cdot kg\text{-}cat^{-1} \cdot h^{-1}$ ที่สภาวะเหมาะสม 300 °C โดยไม่เกิด CO เลย ทั้งนี้ TiO_2 ยังช่วยเพิ่มเสถียรภาพเชิงความร้อนให้ CZB-Ti คงโครงสร้างแท่งนาโนได้หลังการไพโรไลซิส และแสดงเสถียรภาพในการใช้งานที่ยาวนานโดยไม่เกิดการเสื่อมสภาพของโครงสร้างและอันตรกิริยาของ Cu-ZnO มากนัก ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ที่มีการเกาะกลุ่มของอนุภาค Cu อย่างมากหลังใช้งาน

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti จึงมีศักยภาพสูงในการประยุกต์ใช้เพื่อการผลิตเมทานอลจาก CO_2 ในระดับอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพและยั่งยืน ซึ่งจะช่วยบรรเทาปัญหาภาวะโลกร้อนจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และส่งเสริมการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีและพลังงานสีเขียวในอนาคต

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

NATTANON THREERATTANAKULPRON : SYNTHESIS OF CuO/ZnO@N-DOPED CARBON NANOTUBE (CuO/ZnO@N-CNT) CATALYST FOR CARBON DIOXIDE HYDROGENATION PRODUCING METHANOL IN A BATCH REACTOR.
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. NIKOM KLOMKLIANG, Ph.D., 148 PP.

Keywords: Catalyst/Nanorod/Methanol/Hydrogenation reaction

The current global warming issue has become a critical concern drawing attention from researchers worldwide due to the continuous increase in carbon dioxide emissions from exponentially growing human activities and demands. As a result, there has been a focus on investigating carbon dioxide capture, utilization, and storage (Carbon Capture, Utilization and Storage: CCUS) technologies. This study explores the utilization of carbon dioxide by converting it into methanol, a high-value compound with extensive applications as an industrial feedstock, solvent, and fuel for vehicles. However, methanol synthesis typically requires high temperature (200-300°C) and pressure (50-100 bar) conditions, which directly impact production costs and safety. Consequently, developing catalysts that can mitigate these harsh conditions, increase yield, and reduce undesired by-products such as carbon monoxide remains a significant challenge. This research aims to address this challenge by synthesizing copper-zinc catalysts with ordered nanostructures and well-distributed active sites through the preparation of CuZn-BTC coordination polymer using the "Acidic etching-Self assembly" technique with ZIF-8 as a precursor. Additionally, promoters such as Ga_2O_3, TiO_2, and ZrO_2 were incorporated to enhance the catalyst properties for the methanol synthesis process via hydrogenation reaction.

The study investigates four main aspects: the optimal ZIF-8 : Cu ratio, the temperature used for material activation to prepare the catalyst, the influence of promoters added to the CuZn-BTC catalyst, and the suitable temperature for methanol synthesis. The results reveal that a ZIF-8 : Cu ratio of 1 : 1, a pyrolysis temperature of 200°C, and the addition of 6.0 wt% TiO_2 promoter are the most suitable conditions for synthesizing the CZB-Ti (CuZn-BTC with TiO_2 promoter) catalyst with optimal properties. These properties include a well-developed porous structure

(surface area of 37.26 m2/g), uniform dispersion of CuO nanoparticles (Cu dispersion of 5.46%), high sensitivity for H2 adsorption and activation (high amount of active Cu sites), and CO_2 adsorption (strong basic sites up to 3173 μmol/g), as well as a strong metal-support interaction between Cu-ZnO-TiO_2. These findings are consistent with previously reported mechanisms, highlighting the importance of the strong interaction between Cu and ZnO for the formation of Cu-ZnO interfacial sites, which are highly active for the direct conversion of CO_2 to methanol. The CZB-Ti catalyst exhibits the highest catalytic performance compared to catalysts prepared under other conditions, achieving a CO_2 conversion of 76.67%, methanol yield of 11.93%, and methanol productivity of 2.13 $g \cdot kg\text{-}cat^{-1} \cdot h^{-1}$ at the optimal temperature of 300°C without any CO formation. Moreover, TiO_2 enhances the thermal stability of CZB-Ti, maintaining its nanorod structure after pyrolysis, and demonstrates long-term stability without significant deterioration of the structure and Cu-ZnO interaction, which is advantageous compared to catalysts prepared by the co-precipitation method that suffer from severe Cu nanoparticle agglomeration after use.

In conclusion, the CZB-Ti catalyst developed in this study shows high potential for efficient and sustainable industrial-scale methanol production from CO_2. The findings contribute to the mitigation of the global warming problem caused by carbon dioxide emissions and promote the development of green chemical and energy industries in the future.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemical Engineering
Academic Year 2023

Student's Signature .....
Advisor's Signature .....
Co-Advisor's Signature .....