

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ได้ไปด้วย
ไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซ
คาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตเมทานอลในถังปฏิกรณ์แบบกะ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2566

SYNTHESIS OF CuO/ZnO@N-DOPED CARBON NANOTUBE
CATALYST FOR HYDROGENATION REACTION OF CARBON
DIOXIDE PRODUCING METHANOL IN A BATCH REACTOR



NATTANON THREEERATTANAKULPRON

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering

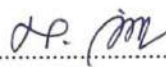
Suranaree University of Technology

Academic Year 2023

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ได้ปด้วยไนโตรเจนใน
ท่อนานคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิต
เมทานอลในถังปฏิกรณ์แบบกะ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



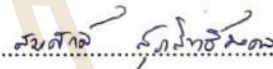
(รศ. ดร.เล็ก วันทา)

ประธานกรรมการ



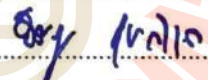
(รศ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ดร.สมศักดิ์ สุขสิทธิ์มงคล)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม)



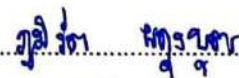
(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

กรรมการ



(อ. ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย)

กรรมการ



(ผศ. ดร.กัมวิทย์ ผดุงบุตร)

กรรมการ



(รศ. ดร.อุฬาร รักสกุลวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

นายันทนนท์ ตรีรัตนกุลพร : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ได้ด้วยไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตเมทานอลในถังปฏิกรณ์แบบกะ (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 ผ่านการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ CuZn-BTC ด้วยเทคนิค "Acidic etching-Self assembly" โดยใช้ ZIF-8 เป็นสารตั้งต้น และได้ทำการเติมโปรโมเตอร์ชนิด Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี และเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

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

ได้แก่ โครงสร้างรูพรุนที่ดี (พื้นที่ผิว $37.26 \text{ m}^2/\text{g}$) การกระจายตัวที่สม่ำเสมอของอนุภาค CuO (Cu dispersion 5.46%) ความว่องไวสูงในการดูดซับและกระตุ้น H_2 (ปริมาณ active Cu site สูง) และ CO_2 (strong basic site สูงถึง $3173 \text{ } \mu\text{mol/g}$) รวมถึง metal-support interaction ที่แข็งแรงระหว่าง Cu-ZnO-TiO₂ 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 $2.13 \text{ g}\cdot\text{kg}\cdot\text{cat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ที่สภาวะเหมาะสม $300 \text{ }^\circ\text{C}$ โดยไม่เกิด CO เลย ทั้งนี้ TiO_2 ยังช่วยเพิ่มเสถียรภาพเชิงความร้อนให้ CZB-Ti คงโครงสร้างแท่งนาโนได้หลังการไพโรไลซิส และแสดงเสถียรภาพในการใช้งานที่ยาวนาน โดยไม่เกิดการเสื่อมสภาพของโครงสร้างและอันตรกิริยาของ Cu-ZnO มากนัก ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ที่มีการเกาะกลุ่มของอนุภาค Cu อย่างมากหลังใช้งาน

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti จึงมีศักยภาพสูงในการประยุกต์ใช้เพื่อการผลิตเมทานอลจาก CO_2 ในระดับอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพและยั่งยืน ซึ่งจะช่วยบรรเทาปัญหาภาวะโลกร้อนจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และส่งเสริมการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีและพลังงานสีเขียวในอนาคต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา ณัฏชนก สารวิเศษ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นิคม นาคะโค

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ธนากร นาคะโค



NATTANON THREEERATTANAKULPRON : 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

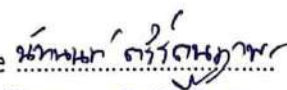
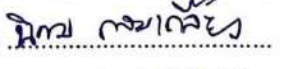

The current global warming issue has become a critical concern drawing attention from researchers worldwide due to the continuous increase in carbon dioxide emissions from exponentially growing human activities and demands. As a result, there has been a focus on investigating carbon dioxide capture, 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 Ga₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ 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% TiO₂ promoter are the most suitable conditions for synthesizing the CZB-Ti (CuZn-BTC with TiO₂ 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 CO₂ adsorption (strong basic sites up to 3173 μmol/g), as well as a strong metal-support interaction between Cu-ZnO-TiO₂. 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 CO₂ to methanol. The CZB-Ti catalyst exhibits the highest catalytic performance compared to catalysts prepared under other conditions, achieving a CO₂ conversion of 76.67%, methanol yield of 11.93%, and methanol productivity of 2.13 g·kg-cat⁻¹·h⁻¹ at the optimal temperature of 300°C without any CO formation. Moreover, TiO₂ 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 CO₂. 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.

School of Chemical Engineering
Academic Year 2023

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

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุน และการให้ความร่วมมือจาก บุคคลและกลุ่มบุคคลที่กรุณาให้คำปรึกษาในเชิงวิชาการและแนวทางปฏิบัติในขั้นตอนต่างๆ ของการ วิจัย ทั้งนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคลต่างๆ ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ รศ.ดร. นิคม กลมเกลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ คำปรึกษาอันเป็นประโยชน์ต่อการดำเนินงานวิจัยในทุกๆ ขั้นตอน และการเขียนวรรณกรรมเพื่อการ ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

ขอขอบพระคุณ ดร.สมศักดิ์ สุภสิทธิ์มงคล เป็นนักวิจัยร่วมที่สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่คอยให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย ช่วยให้คำแนะนำในการทำ การทดลองและจัดการกรอบแนวทางการดำเนินงานวิจัย รวมถึงคอยสนับสนุนในเรื่องเครื่องมือ วิเคราะห์ และอุปกรณ์สำหรับการทำการทดลอง

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ด้านเทคนิคของสาขาวิศวกรรมเคมีที่ช่วยเหลือด้านการสอน และ ติดตั้งอุปกรณ์ในการทดลองในงานวิจัย โดยเฉพาะคุณศรัณย์ ดอกไม้กุล และเจ้าหน้าที่ด้านเทคนิค ของศูนย์เครื่องมือมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่คอยอำนวยความสะดวกในการดำเนินงาน วิจัยตลอดมา

ขอขอบพระคุณ คุณอัมพร ลาดหนองซุ่น เลขานุการสาขาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือ ในการประสานงานด้านเอกสารต่างๆ ในระหว่างการศึกษา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดามารดาที่อบรมเลี้ยงดูและสนับสนุนด้านการศึกษาเป็นอย่างดีมา โดยตลอดการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูป.....	ท
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	6
2.1.1 ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site).....	6
2.1.2 วัสดุรองรับ (Supporter).....	7
2.1.3 โพรโมเตอร์ (Promoter).....	7
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรจิเนชัน (CO ₂ Hydrogenation).....	8
2.3 โครงสร้างโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks: MOFs).....	8
2.4 โครงสร้างโลหะอินทรีย์ (MOFs) ในบทบาทตัวเร่งปฏิกิริยาและตัว รองรับอนุภาคโลหะนาโนสำหรับงานเร่งปฏิกิริยา.....	11

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5	การเลือกใช้และคุณสมบัติของวัสดุชนิด Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8).....	12
2.6	กลไกการสังเคราะห์โคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ไบเมทัลลิก CZB ด้วยเทคนิค “Acidic etching-Self assembly” โดยใช้ ZIF-8 เป็นสารตั้งต้น.....	14
2.7	การเติมตัวโปรโมเตอร์ชนิดเกลือลิเทียม ไทเทเนียม และเซอร์โคเนียม ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.8	การสังเคราะห์เมทานอลอุณหภูมิต่ำด้วยวิธีใช้ตัวทำละลาย แอลกอฮอล์: ผลของชนิดแอลกอฮอล์.....	17
2.9	กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อผลิตเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง.....	18
2.10	การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ.....	20
2.10.1	การวิเคราะห์การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N ₂ adsorption-desorption isotherm).....	20
2.10.2	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD).....	21
2.10.3	การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	23
2.10.4	การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM).....	24
2.10.5	การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (Transmission electron microscopy, TEM).....	25
2.10.6	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC).....	26
2.10.7	การรีดิวซ์อันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (Temperature programmed reduction, TPR).....	27

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.10.8	การคายซับของแก๊สไฮโดรเจนอันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (Temperature programmed desorption of Hydrogen, H ₂ -TPD).....	28
2.10.9	การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (Temperature programmed desorption of Carbon dioxide, CO ₂ -TPD).....	29
2.10.10	Dissociative Nitrous (N ₂ O) Adsorption Technique.....	29
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	31
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	31
3.1.1	สารเคมี.....	31
3.1.2	เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
3.1.3	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.1.4	เครื่องมือที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	32
3.1.5	เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณของเมทานอลที่สังเคราะห์ได้.....	32
3.2	วิธีดำเนินการวิจัย.....	33
3.2.1	การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks) ชนิด ZIF-8.....	34
3.2.2	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothormal) และศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate.....	34
3.2.3	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ga ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothormal).....	36
3.2.4	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothormal).....	37

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.5	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Zr ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal).....	38
3.2.6	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก.....	38
3.2.7	การศึกษาการพดติกรรมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.2.8	ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM).....	39
3.2.9	การวิเคราะห์พดติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed Reduction: TPR).....	40
3.2.10	การวิเคราะห์พดติกรรมการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed desorption: H ₂ -TPD และ CO ₂ -TPD).....	40
3.2.11	การดูดซับของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (Dissociative Nitrous Oxide Adsorption Technique).....	41
3.2.12	การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการ O ₂ Passivation.....	41
3.2.13	การทดสอบประสิทธิภาพในการผลิตเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบสลลอรี่ (Slurry reactor).....	42
4	การวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล.....	44
4.1	การศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุชนิด ZIF-8.....	44
4.1.1	ไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สโตรเจน และการกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุชนิด ZIF-8.....	44
4.1.2	วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) ของวัสดุ ZIF-8.....	45

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.3	ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และการกระจายตัวของธาตุต่างๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS.....	47
4.2	การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรด ไตไฮเดรต.....	49
4.2.1	ไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สโตรเจน และการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรด ไตไฮเดรตต่างกัน.....	49
4.2.2	การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรด ไตไฮเดรตต่างกัน (Temperature Programmed Reduction: TPR).....	52
4.2.3	การวิเคราะห์พฤติกรรมคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรด ไตไฮเดรตต่างกัน (Temperature Programmed desorption: CO ₂ -TPD).....	54
4.3	การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาวัสดุตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
4.3.1	ไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สโตรเจน และการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน.....	57
4.3.2	การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน Temperature Programmed Reduction (TPR).....	60
4.3.3	การวิเคราะห์พฤติกรรมคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน (Temperature Programmed desorption: CO ₂ -TPD).....	62

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.4	ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM).....	63
4.4	การศึกษาอัตราส่วนของโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับเติมในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
4.4.1	การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างกัน (Temperature Programmed Reduction: TPR).....	66
4.4.2	การวิเคราะห์พฤติกรรมการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างกัน (Temperature Programmed desorption: H ₂ -TPD และ CO ₂ -TPD).....	68
4.4.3	การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างกัน.....	74
4.5	การศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์แต่ละชนิดที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.5.1	วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)....	76
4.5.2	การศึกษาการพฤติกรรมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา....	78
4.5.3	ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM).....	81
4.5.4	การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed Reduction: TPR).....	84
4.5.5	การวิเคราะห์พฤติกรรมการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed desorption: H ₂ -TPD และ CO ₂ -TPD).....	86
4.5.6	การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	89

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5	สรุปและข้อเสนอแนะ.....	93
5.1	สรุปผลงานวิจัย.....	93
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	94
	รายการอ้างอิง.....	96
	ภาคผนวก.....	108
	ภาคผนวก ก.....	108
	ภาคผนวก ข.....	113
	ภาคผนวก ค.....	121
	ภาคผนวก ง.....	126
	ประวัติผู้เขียน.....	147



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1	อัตราส่วนของ Copper (II) nitrate trihydrate/ZIF-8 ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....35
4.1	คุณสมบัติของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้..51
4.2	ปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนของตัวอย่างที่อัตราส่วนต่างๆ กัน.....57
4.3	คุณสมบัติของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้..60
4.4	ปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนของตัวอย่างที่อุณหภูมิโพลีไซสต่างๆ.....63
4.5	อุณหภูมิสูงสุดของพีค และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในแต่ละตัวอย่างที่เติมปริมาณโปรโมเตอร์ต่างๆ กัน.....68
4.6	ปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนของตัวอย่างที่แต่ละอัตราส่วนของโปรโมเตอร์.....71
4.7	ปริมาณการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวอย่างที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างๆ.....74
4.8	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดและพื้นที่ผิวของทองแดง.....81
4.9	ปริมาณการคายซับของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด..89

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	โครงสร้างโมเลกุลของวัสดุ ZIF-8.....14
2.2	กลไกการเกิดวัสดุ CuZn-BTC ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบ Acidic etching -Self assembly.....16
2.3	เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุรุ่น Micromeritics 3Flex21
2.4	ปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....22
2.5	แผนภาพและหลักการทำงานของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS.....24
2.6	แผนภาพและหลักการของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM).....25
2.7	แผนภาพและหลักการของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM).....26
2.8	แผนภาพและหลักการทำงานของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatography.....27
2.9	เครื่อง Metal dispersion analyzer BELCAT รุ่น Basic.....30
3.1	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยภาพรวมทั้งหมด.....33
3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุ ZIF-8.....34
3.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนชนิด CZB และเติมด้วยโปรโมเตอร์.....36
3.4	ขั้นตอนในการรีดิวซ์และเคลือบผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (O ₂ Passivation)42
3.5	แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบสลลอรี่ (Slurry reactor) ที่ใช้ในการทดสอบ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา43
4.1	(a) ไอโซเทอมการดูดซับของไนโตรเจนที่ -196 oC และ (b) การกระจายตัวของ รูพรุนของZIF-8.....45
4.2	XRD pattern ของวัสดุชนิด ZIF-8.....46
4.3	ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของวัสดุชนิด ZIF-8.....48

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4	(a) ภาพ SEM ของวัสดุชนิด ZIF-8 (b-d) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ และ (e) สเปกตรัมรวม..... 49
4.5	(a) ไอโซเทอมการดูดซับของไนโตรเจนที่ -196 °C และ (b) การกระจายตัวของ รูพรุนของตัวอย่างทั้งหมด 51
4.6	TPR ของ CZB 1:1 CZB 3:1 CZB 1:3 CZB 1:6 และ CZB 4:3 54
4.7	CO ₂ -TPD ของ CZB 1: CZB 3:1 CZB 1:3 CZB 1:6 และ CZB 3:4 56
4.8	(a) ไอโซเทอมการดูดซับของไนโตรเจนที่ -196 °C และ (b) การกระจายตัวของ รูพรุนของตัวอย่างทั้งหมด..... 59
4.9	TPR ของ CZB ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 200 300 500 และ 700 °C 61
4.10	CO ₂ -TPD ของ CZB ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 200 300 500 และ 700 °C 63
4.11	ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 30,000 เท่าของตัวอย่างที่ผ่าน กระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ (a) ไม่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส (b) 200 (c) 300 (d) 500 และ 700 °C 65
4.12	TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมด้วยโปรโมเตอร์ ชนิด (a) Ga ₂ O ₃ (b) TiO ₂ และ (c) ZrO ₂ 67
4.13	H ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมด้วย โปรโมเตอร์ชนิด (a) Ga ₂ O ₃ (b) TiO ₂ และ (c) ZrO ₂ 70
4.14	CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมด้วย โปรโมเตอร์ชนิด (a) Ga ₂ O ₃ (b) TiO ₂ และ (c) ZrO ₂ 73
4.15	การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่อัตราส่วนการของ โปรโมเตอร์ที่แตกต่างกัน..... 75
4.16	XRD pattern ของตัวอย่าง CuZn-BTC CuZnGa-BTC CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC (◆ คือบริเวณพีคที่แสดงถึง CuZn-BTC)..... 77

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB- CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr (◆ คืออนุภาคของ Cu และ ● คืออนุภาคของ ZnO).....	78
4.18 (a) ไอโซเทิร์มการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 oC และ (b) การกระจายตัวขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr.....	80
4.19 ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (a) CuZn-BTC (b) CuZnGa-BTC (c) CuZnTi-BTC และ (d) CuZnZr-BTC	82
4.20 ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (a) CZB (b) CZB-Ga (c) CZB-Ti และ (d) CZB-Zr	84
4.21 TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr	85
4.22 H ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr	87
4.23 CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr	88
4.24 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr สำหรับการผลิตเมทานอลที่อุณหภูมิ 170 °C และความดัน 30 bar.....	90
4.25 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti สำหรับการผลิตเมทานอลด้วย ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (a) CO ₂ conversion (b) CH ₃ OH yield (c) Methanol productivity และ (d) MEK productivity.....	92

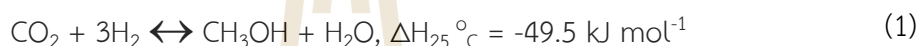
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ผลกระทบจากแก๊สเรือนกระจก ซึ่งมีสาเหตุหลักมาจากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ในบรรยากาศ ได้กลายเป็นประเด็นสำคัญระดับโลก การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากกิจกรรมของมนุษย์และการดำเนินการทางอุตสาหกรรมต่างๆ ได้เพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วง 60 ปีที่ผ่านมา โดยความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในบรรยากาศได้เพิ่มขึ้นถึง 418.82 ppm ในเดือนตุลาคม พ.ศ. 2566 ซึ่งเพิ่มขึ้นถึง 20% ในช่วง 40 ปีที่ผ่านมา ในเดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2566 คลื่นความร้อนและไฟป่าที่ทำลายสถิติทั่วโลกทำให้เลขาธิการสหประชาชาติประกาศการเริ่มต้นของยุค “สภาวะโลกเดือด” (Alberro, 2023) ซึ่งเน้นย้ำถึงความจำเป็นเร่งด่วนในการหากลยุทธ์บรรเทาผลกระทบที่มีประสิทธิภาพ เพื่อแก้ไขปัญหาเร่งด่วนนี้ นักวิจัยจึงมุ่งเน้นศึกษาถึงวิธีการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การนำไปใช้ประโยชน์และการกักเก็บคาร์บอน (Carbon Capture, Utilization and Storage: CCUS) ซึ่งการใช้ประโยชน์จากคาร์บอนไดออกไซด์ นั้นเกี่ยวข้องกับกระบวนการแปรรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ถูกกักเก็บให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า ได้รับการยอมรับเป็นอย่างมากในฐานะแนวทางแก้ปัญหามีศักยภาพ (Nagireddi et al., 2024) อย่างไรก็ตาม ความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์และการตอบสนองต่ำของคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นความท้าทายในการพัฒนาระบบเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการแปรรูป (Ryabchuk et al., 2019) การเอาชนะอุปสรรคเหล่านี้มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อความสำเร็จของ CCUS ในการลดการพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิลและสร้างวัฏจักรคาร์บอนที่ยั่งยืนมากขึ้นท่ามกลางวิกฤตสภาพภูมิอากาศที่กำลังทวีความรุนแรงขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้คือศึกษาวิธีการผลิตสารละลายเมทานอลจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมทานอลเป็นสารเคมีที่มีความสำคัญและเป็นที่ต้องการในอุตสาหกรรมหลากหลายประเภท เช่น การผลิตไบโอดีเซล สารเคมีประเภท C1 และ C2 เป็นต้น (Ali et al., 2015; Mat Yasin et al., 2014; D. H. Qi et al., 2010) ปัจจุบันทั่วโลกมีการผลิตเมทานอลมากถึง 40-60 ล้านตันต่อปี (Chang et al., 2017) แต่ประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตเมทานอลได้เพียงพอต่อความต้องการ จึงต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (CO₂ Hydrogenation) ซึ่งความท้าทายที่สำคัญคือการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง

ปัจจุบันอุตสาหกรรมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 200-300 °C และความดัน 50-100 bar แต่ให้ผลผลิตเมทานอลเพียง 10.6% และมีความเลือกเฉพาะเพียง 50.1% (Jun et al., 1998) ซึ่งสภาวะดังกล่าวมีอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งส่งผลต่อต้นทุนการผลิตโดยตรง (Centi and Perathoner, 2009; Chu et al., 2013; Lee et al., 1993) ดังนั้น การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของทองแดงบนพื้นผิวของวัสดุรองรับสูง มีขนาดผลึกทองแดงเล็ก สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย และมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แข็งแรง จึงเป็นแนวทางสำคัญในการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เมทานอลให้มีประสิทธิภาพและความคุ้มค่ามากขึ้น (Witoon et al., 2016) โดยสมการเคมีสำหรับการผลิตเมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังต่อไปนี้



ในช่วงไม่นานมานี้ การศึกษาวิจัยส่วนใหญ่แสดงให้เห็นว่าในการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ เช่น วิธีการใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวช่วย (Alcohol-assisted method) ซึ่งใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย ทางคณะ (Tsubaki et al., 2001) ได้นำเสนอกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลอุณหภูมิต่ำแบบใหม่จาก CO/CO₂/H₂ ซึ่งทำให้สามารถผลิตเมทานอลได้ที่อุณหภูมิ 170 °C และความดัน 30 bar วิธีการใช้แอลกอฮอล์ช่วยนี้เปลี่ยนแปลงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา และลดอุณหภูมิและความดันที่จำเป็นสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลลงอย่างมากโดยแอลกอฮอล์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายเร่งปฏิกิริยา และในทางทฤษฎีแล้วจะไม่ถูกใช้ไประหว่างปฏิกิริยา จึงเป็นวิธีที่มีแนวโน้มสำคัญสำหรับการผลิตเมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ (Meesattham and Kim-Lohsoontorn, 2022; Prasert Reubroycharoen et al., 2003; P. Reubroycharoen et al., 2003)

การสังเคราะห์ CuZn-BTC ซึ่งเป็น bimetallic coordination polymer ด้วยวิธี "Acidic etching-Self assembly" ทางคณะ (C. Zhang et al., 2018) โดยใช้ ZIF-8 เป็น sacrificial template วิธีนี้ใช้ Cu(NO₃)₂·3H₂O ทำปฏิกิริยากับ ZIF-8 ในสภาวะที่เป็นกรดและใช้ความร้อน ทำให้ ZIF-8 สลายตัวกลายเป็น ZIF-8 intermediate ที่มีความว่องไวสูง จากนั้นจึงทำปฏิกิริยากับ Trimesic acid หรือ BTC และ Cu²⁺ เกิดเป็น CuZn-BTC ซึ่งวิธีนี้แตกต่างจากวิธี สังเคราะห์แบบหม้อเดียว (One-pot synthesis) หรือทำการปรับปรุงหลังการสังเคราะห์แล้ว (Post-synthesis) ที่นิยมใช้ทั่วไป ข้อดีของการนำ CuZn-BTC ที่ได้จากวิธีนี้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอล คือ ช่วยป้องกันการจับตัวกันเป็นก้อนของอนุภาค Cu และ ZnO ระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้เกิดบริเวณ Interface ระหว่าง Cu กับ ZnO ซึ่งเป็นตำแหน่งกัมมันต์ ในปริมาณมากและมีเสถียรภาพสูง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก CuZn-BTC มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วม โดยเฉพาะความสามารถในการคงค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ แสดง

ให้เห็นถึงความสามารถของ CuZn-BTC ในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเมทานอล ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ hetero-metallic coordination polymer โดยเริ่มจาก ZIF-8 ที่มีลักษณะเป็นทรงสิบสองหน้า ซึ่งผสมกับโลหะไอออนชนิด Cu^{2+} Ga^{2+} และ Ti^{2+} กับ Trimesic acid ซึ่งเป็นตัวเชื่อมอินทรีย์ โดยเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์เรียกว่า "Acidic etching-Self assembly" ผลที่ได้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยการเติมตัวโปรโมเตอร์ชนิด Ga_2O_3 TiO_2 และ ZrO_2 ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CuZn-BTC เพื่อส่งเสริมความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และส่งเสริมการก่อกำเนิดของตำแหน่งกัมมันต์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้คือชนิด CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr นำไปวัดคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิคดังนี้ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (PXRD) การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ (XPS) การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption) การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (FESEM) การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR) การวิเคราะห์พฤติกรรมการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (H_2 -TPD และ CO_2 -TPD) และการดูดซับของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (Dissociative Nitrous Oxide Adsorption Technique) นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ทั้งหมดเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมคือ CZB ต่อมาจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์ได้ มาทดลองการสังเคราะห์เมทานอลด้วยถึงปฏิกรณ์แบบแบทช์ (Batch slurry reactor) ที่อุณหภูมิ 140 – 340 °C และความดัน 30 bar ภายใต้การปั่นกวนที่ความเร็วรอบ 480 rpm โดยมีของเหลวตัวกลาง (Liquid media) คือ 2-บิวทานอล และเก็บตัวอย่างที่ได้ทุกๆ 8 hour ทั้งผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส จากนั้นจึงนำตัวอย่างทั้งสองไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID สำหรับของเหลวและ GC-TCD สำหรับแก๊ส โดยผลลัพธ์ของการศึกษานี้คาดว่า จะมีส่วนช่วยในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิ ต่ำ และการใช้ประโยชน์จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นวัตถุดิบที่มีค่าสำหรับการผลิตสารเคมีมูลค่าสูง ซึ่งในท้ายที่สุดแล้วจะช่วยสนับสนุนการเปลี่ยนผ่านไปสู่อุตสาหกรรมเคมีที่ยั่งยืนมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือ การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันมาศึกษาความสามารถในการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยแบ่งเป็นวัตถุประสงค์ย่อยได้ดังนี้

1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนในการสังเคราะห์และอุณหภูมิในกระบวนการไฟโรไลซิสที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Hetero-metallic MOFs ชนิด CZB

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนเหมาะสมของโปรโมเตอร์ชนิด Ga_2O_3 TiO_2 และ ZrO_2 และนำไปศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของสภาวะในการสังเคราะห์เมทานอล โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิต่างๆ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์เมทานอลในถังปฏิกรณ์แบบแบทช์ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกับเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอล

1.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB

ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยมวลของ ZIF-8 ต่อ Copper (II) nitrate trihydrate เป็นอัตราส่วนดังนี้ 1:1 3:1 6:1 1:3 และ 3:4 ตามลำดับ และนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของรูพรุน คุณสมบัติการรีดักชัน และความเป็นเบสหรือความสามารถในการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์

1.3.2 การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาอิทธิพลอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาที่อุณหภูมิดังนี้ 200 300 500 และ 700 °C และนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของรูพรุน ความสามารถในการรีดักชัน ความเป็นเบสหรือความสามารถในการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ และถ่ายรูปรูปร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 การศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยมวลของ Gallium nitrate dihydrate ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Tetrabutyl Orthotitanate ($\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Ti}$) และ Zirconyl (IV) nitrate hydrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ที่มีน้ำหนักเป็นผลรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate ดังนี้ 4 6 และ 8% จากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของรูพรุน นำไปทดสอบความสามารถในการรีดักชัน ความสามารถในการคายซับของไฮโดรเจน ความเป็นเบสหรือความสามารถในการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ และนำไปทดสอบความสามารถในการสังเคราะห์เมทานอล

1.3.4 การศึกษาอุณหภูมิในที่ที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์เมทานอล

ศึกษาอิทธิพลของสภาวะในการสังเคราะห์เมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี (Slurry reactor) ที่อุณหภูมิ 140-340 °C และศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion) และสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) รวมถึงความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ (Economical)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เข้าใจปัจจัยสำคัญในการสังเคราะห์และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CZB รวมถึงผลของการเติมโลหะหนักชนิดต่างๆ ต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตเมทานอล

1.4.2 ทราบสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์เมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบและปรับปรุงกระบวนการผลิตเมทานอลในระดับอุตสาหกรรม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตและลดต้นทุน

1.4.3 สร้างองค์ความรู้พื้นฐานสำหรับการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเมทานอลที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งจะช่วยลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกในภาคอุตสาหกรรมผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมี

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

สารที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเคมี หรือที่เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา มีบทบาทสำคัญในการลดระดับพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่กำหนดความเร็วของปฏิกิริยา การลดลงของพลังงานกระตุ้นนี้มีผลโดยตรงในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในการจำแนกประเภท ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากสามารถจัดกลุ่มได้เป็นสองหมวดหลัก ได้แก่

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เรียกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียวกัน (Homogeneous catalysis) โดยมักพบในรูปแบบของสารละลายที่มีองค์ประกอบทั้งหมดละลายรวมกัน ตัวอย่างของกระบวนการนี้ ได้แก่ การสังเคราะห์อัลดีไฮด์จากอัลคีนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชัน และการผลิตพลาสติกประเภทโพลีเอทิลีนและพอลิโพรพิลีนด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ข้อดีของวิธีนี้คือมักให้ค่าความจำเพาะเจาะจงของผลิตภัณฑ์สูง แต่มีข้อจำกัดสำคัญในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบภายหลังปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ (F. Liu et al., 2012)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysis) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของแข็ง และสารตั้งต้นอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ยกตัวอย่าง กระบวนการอัดด้วยไอน้ำ (Steam reforming process) เพื่อใช้สำหรับการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสำหรับการผลิตเมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของเราที่ใช้จะเป็นทองแดงที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งที่มีความทนทานต่ออุณหภูมิและความดัน ร่วมกับวัสดุรองรับ (Supporter) ที่เป็นเชิงคี่ในรูปแบบของโครงสร้างที่เป็นแท่งนาโน (Nanorod) และโปรโมเตอร์ (Promoter)

2.1.1 ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site)

เป็นองค์ประกอบหนึ่งที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารตั้งต้นจะถูกดูดซับบริเวณดังกล่าว และเกิดปฏิกิริยา ซึ่งตำแหน่งกัมมันต์มีอิทธิพลโดยตรงต่อการทำปฏิกิริยาและสัดส่วนการเลือกเกิด ยกตัวอย่าง โลหะทองแดงที่ถูกใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation reaction) สำหรับการผลิตเมทานอล (Behrens et al., 2012) และยังมีโลหะสำหรับกระบวนการดังกล่าว เช่น นิกเกิล (Ni) แพลตตินัม (Pt) และเซอร์โคเนียม (Zr) โดยทั่วไปตำแหน่งกัมมันต์ที่ถูกใช้

สำหรับการทำปฏิกิริยาต้องพิจารณาในหลายปัจจัยเช่น โครงสร้างของรูพรุน (Pores) ที่สามารถทำให้ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนสามารถแพร่ผ่านได้อย่างง่าย และหมู่ฟังก์ชันที่เอื้อต่อการทำ ปฏิกิริยานั้นๆ โดยพิจารณาถึงความสามารถในการผลิตเมทานอลในแง่ของความสามารถในการเกิดเมทานอลจากคาร์บอนไดออกไซด์และการเปลี่ยน (%Conversion) และสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) รวมถึงความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ (Economical)

2.1.2 วัสดุรองรับ (Supporter)

โปรโมเตอร์เป็นอีกหนึ่งส่วนประกอบสำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยส่งเสริมความสามารถในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (Matsubu et al., 2017) โดยเฉพาะในการผลิตเมทานอล โปรโมเตอร์ที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมินาออกไซด์ (Al_2O_3) แกลเลียมออกไซด์ (Ga_2O_3) เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) เมื่อใช้โปรโมเตอร์เหล่านี้ในปฏิกิริยา จะช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ (Undesired product) เนื่องจากลดการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ คุณสมบัติของโปรโมเตอร์ที่ช่วยส่งเสริมความสามารถในการสังเคราะห์สามารถระบุได้ดังนี้

- 2.1.2.1 มีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา เพื่อไม่ให้รบกวนปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น
- 2.1.2.2 มีความแข็งแรงในเชิงกายภาพ ทนต่อสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูง
- 2.1.2.3 มีพื้นที่และปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับที่เหมาะสม
- 2.1.2.4 มีความเสถียรต่อสภาวะต่างๆ ในระหว่างเกิดปฏิกิริยา
- 2.1.2.5 มีความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐกิจ

2.1.3 โปรโมเตอร์ (Promoter)

ส่วนเสริมประสิทธิภาพ หรือที่เรียกว่าโปรโมเตอร์ เป็นองค์ประกอบที่มีความสำคัญในการเพิ่มขีดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (Wang et al., 2018) สำหรับการผลิตเมทานอล มีการใช้สารประกอบออกไซด์หลายชนิดเป็นโปรโมเตอร์ อาทิ Al_2O_3 , Ga_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 และ TiO_2 คุณสมบัติสำคัญของโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมคือมีความเฉื่อยทางเคมีต่อปฏิกิริยาหลัก ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิดผลพลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ โปรโมเตอร์ที่มีประสิทธิภาพจะช่วยยกระดับความสามารถในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ โดยมีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

- 2.1.3.1 ช่วยลดขนาดของตำแหน่งก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้การกระจายตัวดีขึ้น
- 2.1.3.2 ส่งเสริมความเสถียรทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2.1.3.3 ลดโอกาสที่ตำแหน่งก่อกัมมันต์จะรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO₂ Hydrogenation)

ในด้านการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นเมทานอล ด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยเทคนิคสำหรับการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมี 3 วิธีการ คือ 1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ผสม (Mixed oxides) โดยการผสมโลหะออกไซด์ และวัสดุรองรับให้เข้ากันในสารละลาย และเมื่อกระบวนการสังเคราะห์ จะนำสารละลายที่ได้ไปให้แห้งและวัสดุของแข็งที่ได้ไปล้าง สุดท้ายจึงนำไปอบแห้งและเผาวัสดุดังกล่าวที่อุณหภูมิสูง เพื่อเปลี่ยนวัสดุดังกล่าวให้กลายเป็นโลหะออกไซด์ 2. การตกตะกอนของโซล (Sol gel) บนผิวหน้าและภายในรูพรุนของตัวรองรับ แต่อย่างไรก็ตามการเกิดนิวเคลียส และการเพิ่มขนาดของตะกอนอย่างรวดเร็วเป็นอีกปัจจัยที่ต้องควบคุม อันทำให้เกิดการจับตัวของโซลขนาดใหญ่ที่ผิวภายนอกเท่านั้น เนื่องจากความสามารถในการแพร่เข้าไปในรูพรุนลดลง ขณะที่วิธีการทำให้ 3. เอบซุ่ม (Impregnation) วัสดุรองรับคืออะลูมินา ซิลิกา หรือ ซีโอไลต์ และมี Metal precursor เป็นชนิดโลหะไนเตรต หรือโลหะคลอไรด์ โดยความหนืดของสารตัวทำละลาย อาจมีผลต่อการแพร่ของโลหะไปยังรูพรุนของตัวรองรับ สิ่งเหล่านี้ล้วนเป็นส่วนสำคัญที่มีผลกับปริมาณพื้นที่ผิว (21-126 m²/g) ของตำแหน่งพื้นที่ว่าง (Active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่สูงมากนัก อันที่สัมพันธ์กับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำกัด ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิ (220-270 °C) และแรงดัน (20-50 bar) สูงสำหรับการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล ขณะที่งานวิจัยเพิ่มเติมยังแสดงให้เห็นว่า การผลิตเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสมชนิดเดียวกันนั้น ทำให้ประสิทธิภาพในการละลายน้ำที่แตกต่างกันของสารประกอบโลหะไนเตรต (Nitrate) และสารประกอบโลหะอะซิเตต (Acetate) มีผลอย่างมากต่อค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (Tada et al., 2019)

2.3 โครงสร้างโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks: MOFs)

MOFs หรือ Metal-Organic Frameworks เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นโครงข่าย 3 มิติ ประกอบด้วยไอออนโลหะหรือคลัสเตอร์โลหะที่เชื่อมต่อกันด้วยตัวเชื่อมอินทรีย์ (Rungtaweeworanit et al., 2016) โดยตัวเชื่อมอินทรีย์จะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างไอออนโลหะและพันธะโคออร์ดิเนต ก่อให้เกิดเป็นโครงข่ายผลึกที่มีรูปแบบการกระจายตัว (Ding et al., 2019) คุณสมบัติเด่นของ MOFs คือพื้นที่ผิวและรูพรุนมีปริมาตรสูงมาก (มากกว่า 6000 m²/g และ 3.60 cm³/g) (Ding et al., 2019; Yin et al., 2018) เนื่องจากโครงสร้างนี้มีขนาดในระดับนาโนเมตร และประกอบด้วย secondary building units ขนาดเล็ก จึงทำให้สามารถออกแบบและเปลี่ยนขนาดโครงสร้างของรูพรุน รวมถึงหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ภายใน เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานเฉพาะด้านได้ โดยการ

เลือกชนิดของโลหะและตัวเชื่อมที่เหมาะสม (Ding et al., 2019; Liang et al., 2019; Rungtaweivoranit et al., 2016) สมบัตินี้ทำให้ MOFs เป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวดูดซับ ตัวเก็บกักแก๊ส โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับปฏิกิริยาที่ต้องการความจำเพาะสูงอย่างเช่นการสังเคราะห์เมทานอล (Ding et al., 2019; Rungtaweivoranit et al., 2016)

ในการสังเคราะห์ MOFs สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีอยู่ 2 แนวทางหลักๆ คือ แบบ bottom-up และ top-down (Rungtaweivoranit et al., 2016; Yin et al., 2018; G. Zhan and Zeng, 2017) วิธี bottom-up นั้นเป็นการนำ MOFs มากำหนดบทบาทหน้าที่โดยการเติมโลหะหรือออกไซด์ของโลหะเข้าไปในโครงสร้างของ MOF ที่สังเคราะห์ขึ้นมาก่อนแล้ว เช่นการใช้วิธี impregnation เพื่ออัดโลหะเข้าไปในรูพรุน ตามด้วยการเผาไหม้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามกระบวนการที่ออกแบบไว้ (Yin et al., 2018) วิธีนี้สังเคราะห์ได้ง่ายและตรงไปตรงมา แต่การกระจายตัวของโลหะนั้นไม่สามารถควบคุมได้ดีเท่าที่ควร (Hu et al., 2019; Yin et al., 2018) ส่วนวิธี top-down นั้น จะทำการเติมอนุภาคหรือไอออนโลหะเข้าไปพร้อมๆ กับการสังเคราะห์ MOFs ตั้งแต่เริ่มต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้วิธี solvothermal ที่มีการให้ความร้อนและความดันสูง โดยเริ่มจากผสมสารตั้งต้นอย่างของโลหะและตัวเชื่อมอินทรีย์ในตัวทำละลายที่เหมาะสม ทำให้โลหะและ MOFs เกิดผลึกร่วมกันอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้โลหะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีอันตรกิริยาที่ดีกับ MOFs ที่เกิดขึ้น (Rungtaweivoranit et al., 2016) วิธีนี้สังเคราะห์ได้ยากกว่า แต่สามารถกำหนดชนิด ปริมาณ ตำแหน่งของโลหะ และโครงสร้างของวัสดุได้ดีกว่า จึงเหมาะสมสำหรับใช้ในงานที่มีความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้สูง อย่างเช่นการสังเคราะห์เมทานอลจาก CO₂ (Chen et al., 2019; Hu et al., 2019) โดยพบว่าวิธี top-down ให้ผลการสังเคราะห์เมทานอลที่ดีกว่า แม้จะมีปริมาณโลหะน้อยกว่า แต่กลับมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (TOF) สูงกว่า เนื่องจากโลหะมีการกระจายบนพื้นผิวสูง และเกิดเป็นโครงสร้างพรุนรอบๆ ตัว ทำหน้าที่คล้ายกับวัสดุรองรับ (support) ช่วยเพิ่มการกระจายตัวและยืดอายุการใช้งาน (An et al., 2017; Chen et al., 2019; Rungtaweivoranit et al., 2016; Yin et al., 2018)

MOFs มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์เมทานอลจาก CO₂ ได้ดีกว่าวัสดุรองรับแบบเดิมอย่างซิลิกาหรืออะลูมินาหลายประการ โดยนอกจากจะสามารถออกแบบโครงสร้างพรุนให้มีขนาดเหมาะสมสำหรับกักเก็บอนุภาคโลหะและยับยั้งการเกิดเป็นก้อนแล้ว MOFs ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ CO₂ และ H₂ ได้เป็นอย่างดีอีกด้วย (Ding et al., 2019; Liang et al., 2019) เนื่องจาก MOFs มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับแก๊สสูงมาก และสามารถเพิ่มความจำเพาะในการดูดซับได้ด้วยการเลือกใช้ตัวเชื่อมที่มีความว่องไวต่อ CO₂ เช่น amino-functionalized MOFs หรือ NH₂-UiO-66 (Kobayashi et al., 2019) นอกจากนี้ MOFs ยังสามารถปรับแต่งให้มีหมู่ที่สามารถให้โปรตอน (เช่น P-OH, N-H) และรับโปรตอน (เช่น pyridine, NH₂) อยู่บนตัวเชื่อม ซึ่งจะเข้าไปมีส่วน

ช่วยในกระบวนการถ่ายโปรตอนและแตกพันธะของไฮโดรเจนระหว่างเกิดปฏิกิริยา (Gutterød et al., 2020; Ye and Johnson, 2016) ในกรณีของ Pt@UiO-67 พบว่าเกิดสารมีธัยนัต์ formate ซึ่งมีบทบาทสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลจาก CO₂ และไฮโดรเจน โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง defective Zr node (Gutterød et al., 2020) ที่มีหมู่ hydroxyl อยู่ ส่งผลให้อัตราการสังเคราะห์เมทานอลเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ การทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่าง Pt/UiO-67 และ Pt/SiO₂ แสดงให้เห็นว่า Pt/UiO-67 มีความสามารถในการผลิตเมทานอลสูงกว่าถึง 50 เท่าที่อุณหภูมิเพียง 150 °C (Gutterød et al., 2020) นอกจากนี้ การใช้โลหะเช่น Pd, Cu และ Zn ร่วมกับ MOFs มีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดอัลลอยระหว่างโลหะได้ง่าย ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ให้สูงขึ้น (X. Li et al., 2019; Rungtaweivoranit et al., 2016) ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ MOFs จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในปัจจุบัน เนื่องจากไม่เพียงแต่เพิ่มความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้น แต่ยังช่วยยกระดับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเคมี ส่งผลให้สามารถผลิตเมทานอลได้ในปริมาณมากขึ้นและมีความบริสุทธิ์

นอกจาก MOFs ทั่วไปแล้ว Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) ก็เป็นอีกหนึ่งกลุ่มของ MOFs ที่น่าสนใจ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ZIF-8 ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็น Zn²⁺ ที่เชื่อมต่อกันด้วยตัวเชื่อม 2-methylimidazolate (mIM) โครงสร้างของ ZIF-8 มีเสถียรภาพทางความร้อนและเคมีสูง มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงถึง 1300-1800 m²/g และ 0.6-0.7 cm³/g ตามลำดับ (Hu et al., 2019; X. Li et al., 2019; Yin et al., 2018) คุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ ZIF-8 เป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุรองรับอนุภาคโลหะเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี

การนำ ZIF-8 มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์เมทานอลจาก CO₂ สามารถทำได้โดยการเติมโลหะลงไปใน ZIF-8 โดยนิยมใช้ Cu เป็นหลัก เนื่องจากราคาไม่แพงและมีความว่องไวสูง ในการศึกษาของ Yin et al., (2018) ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd@ZIF-8 ผ่านกระบวนการ impregnation ตามด้วยการเผาไหม้ (pyrolysis) พบว่าวัสดุที่ได้มีอนุภาค Pd ขนาดเล็กกว่า 1 นาโนเมตรแทรกตัวและกระจายอยู่ภายในโครงสร้างของ ZIF-8 อย่างสม่ำเสมอ โดย Pd มีแนวโน้มที่จะเข้าไปเกาะกับบริเวณที่อุดมไปด้วย ZnO ซึ่งมีความเสถียรสูงและยังคงรูปร่างอยู่หลังจากถูกเผา การเกิด interface ระหว่าง Pd กับ ZnO เหล่านี้จะเข้าไปช่วยเพิ่มจุดที่ทำปฏิกิริยา (active site) ที่จำเป็นต่อการดูดซับและกระตุ้น CO₂ รวมถึงช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ให้เป็นเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยจากผลการทดลองพบว่า Pd@ZIF-8 ให้ค่า STY ของเมทานอลสูงถึง 450 mol•kg⁻¹•h⁻¹ ที่ 270 °C และ 4.5 MPa ซึ่งถือว่าสูงมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ

ในทำนองเดียวกัน Hu et al., (2019) ได้สังเคราะห์ Cu@ZIF-8 ผ่านการทำปฏิกิริยาของ Cu(NO₃)₂ กับ ZIF-8 ที่เตรียมไว้ก่อนโดยใช้ solvothermal synthesis ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ได้วัสดุ Cu@ZIF-8 ที่มีอนุภาค Cu ขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ภายในโครงสร้างของ ZIF-8 อย่างสม่ำเสมอ

จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 °C ในอากาศ จะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างผกผันของ ZnO ที่ห่อหุ้มอนุภาค Cu (ZnO/Cu) ซึ่งมี interface ระหว่าง Cu และ ZnO สูงมาก เอื้อต่อการดูดซับและเปลี่ยน CO₂ ให้เป็นเมทานอล จากการทดสอบพบว่า Cu@ZIF-8 ที่เตรียมจากวิธี solvothermal นี้สามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเมทานอลได้สูงถึง 29.16 mol•kg⁻¹•h⁻¹ ที่ 260 °C และ 4.5 MPa ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่นๆ ถึง 2 เท่า และมี TOF สูงถึง 46.8 ต่อชั่วโมง ที่สภาวะเดียวกัน แสดงให้เห็นศักยภาพอันโดดเด่นของ Cu@ZIF-8 ในการเร่งการสังเคราะห์เมทานอลจาก CO₂

จากงานวิจัยเหล่านี้จะเห็นได้ว่า ZIF-8 ร่วมกับโลหะอย่าง Cu นั้นเหมาะเป็นอย่างยิ่งสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูป CO₂ เป็นเมทานอล เนื่องจากสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับ CO₂ และเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันให้เร็วขึ้น รวมถึงช่วยป้องกันการจับตัวเป็นก้อนของอนุภาคโลหะ ทำให้มีความว่องไวและความคงทนสูง อย่างไรก็ตาม ยังมีความท้าทายอีกหลายประการในการนำไปประยุกต์ใช้จริง เช่น การสังเคราะห์ให้ได้ในปริมาณมาก การกำหนดองค์ประกอบและโครงสร้างที่เหมาะสม รวมถึงการวิเคราะห์และสร้างแบบจำลองที่สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงยังต้องมีการวิจัยและพัฒนาต่อไปเพื่อให้สามารถขยายขนาดและนำไปใช้งานจริงในอุตสาหกรรมการผลิตเมทานอลในอนาคต

2.4 โครงสร้างโลหะอินทรีย์ (MOFs) ในบทบาทตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับอนุภาคโลหะนาโนสำหรับงานเร่งปฏิกิริยา

โครงสร้างโลหะอินทรีย์มีคุณสมบัติหลายประการที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น มีพื้นที่ผิวสูงและความหนาแน่นของตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาสูง สามารถปรับแต่งโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันได้หลากหลาย สามารถควบคุมขนาดรูพรุนให้เหมาะสมกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (D. Yang and Gates, 2019) แต่การศึกษาวิจัยการใช้โครงสร้างโลหะอินทรีย์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังอยู่ในขั้นต้น ยังต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในด้านการเกิดปฏิกิริยาและการเคลื่อนที่ผ่านรูพรุน การระบุตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีความท้าทายในแง่ความคงทนและการนำกลับมาใช้ใหม่ เนื่องจากมีส่วนประกอบอินทรีย์ (organic linker) ที่อาจเสถียรภาพได้ง่าย

อย่างไรก็ตามโครงสร้างอินทรีย์ ได้ถูกนำไปศึกษาเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในหลากหลายปฏิกิริยา ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่มีการศึกษาแล้วได้แก่ ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) อีพอกซิเดชัน (Epoxidation) ไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) อัลคิลเลชัน (alkylation) การควบแน่น (Condensation) เป็นต้น โดยพบว่าโครงสร้างโลหะอินทรีย์เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการสังเคราะห์สารเคมีเฉพาะและสารไวแสง ในสภาวะที่ไม่รุนแรงหรืออุณหภูมิไม่สูงมากนัก

นอกจากการใช้โครงสร้างอินทรีย์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงแล้ว ยังมีการศึกษาการนำอนุภาคนาโนของโลหะ (Metal nanoparticles) (Dhakshinamoorthy and Garcia, 2012) เช่น Pd Au Ru Cu Pt Ni และ Ag มาฝังในโครงสร้างของโครงสร้างอินทรีย์ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการเตรียม Metal/MOF catalyst ทำได้หลายวิธี เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) การตกสะสม (deposition)

Metal/MOF catalysts แสดงประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น Pd/MIL-101 ให้ผลได้ดีในปฏิกิริยา coupling hydrogenation condensation indole synthesis และ Au/MIL-101 มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา aerobic oxidation ของแอลกอฮอล์ เป็นต้น โดยที่โครงสร้างโลหะอินทรีย์ ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคโลหะ ป้องกันการจับตัวเป็นก้อน (agglomeration) และทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง

ซึ่งการใช้ Metal/MOF catalysts ก็มีข้อจำกัดในเรื่องความเสถียรของโครงสร้างโลหะอินทรีย์ ในสภาวะของปฏิกิริยาบางชนิด เช่น การใช้ตัวทำละลาย การมีน้ำหรือผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรด-เบสเกิดขึ้น อาจส่งผลให้โครงสร้างของ MOF เสียหายได้

โดยสรุปแล้วโครงสร้างโลหะอินทรีย์และ Metal/MOF มีศักยภาพดีในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ยังคงมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาต่อไปโดยเฉพาะในเรื่องของความเสถียรและอายุการใช้งาน รวมถึงการออกแบบและปรับปรุงโครงสร้าง เพื่อให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ดียิ่งขึ้นในอนาคต

2.5 การเลือกใช้และคุณสมบัติของวัสดุชนิด Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)

เมทานอลมีความสำคัญอย่างยิ่งในภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตสารเคมีและเชื้อเพลิงหลากหลายชนิด ปัจจุบัน การผลิตเมทานอลส่วนใหญ่ทำได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากแหล่งต่างๆ เช่น ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และชีวมวล แต่แนวโน้มใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจมากขึ้นคือ การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบ เนื่องจากสามารถลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้ อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเมทานอลนั้นเป็นความท้าทาย เพราะต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง จากการศึกษาพบว่า ZIF-8 เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงในการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งหรือรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการนี้ เนื่องจากมีคุณสมบัติที่โดดเด่นในหลายด้าน

2.5.1 ZIF-8 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (Eßbach et al., 2019; Tran et al., 2011) ซึ่งจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ให้เปลี่ยนเป็นเมทานอลที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น

2.5.2 โครงสร้างของ ZIF-8 ประกอบด้วย Zn ที่เชื่อมต่อกับ imidazolate linker ในลักษณะเดียวกับ carbonic anhydrase enzyme ในธรรมชาติ จึงทำให้มีศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยา hydration ของ CO_2 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Y. Zhou et al., 2023) ขั้นตอนนี้จะเป็นขั้นตอนสำคัญที่จะทำให้ CO_2 เปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ง่ายขึ้น

2.5.3 ZIF-8 มีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูงและปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม (Dang et al., 2013; Eßbach et al., 2019; Y. Zhou et al., 2023) ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่พึงประสงค์อย่างยิ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำไปใช้จริงในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม

2.5.4 การประยุกต์ใช้ ZIF-8 เป็นตัวรองรับอนุภาค Zn ขนาดเล็กระดับอะตอมเดี่ยว (Single-atom Zn) จะช่วยเพิ่มจำนวนตำแหน่งที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันให้มีความจำเพาะเจาะจงสูง (C. Zhao et al., 2024) การใช้ Zn/ZIF-8 จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพสูงสำหรับการผลิตเมทานอลจาก CO_2

2.5.5 ZIF-8 มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ดูดซับแอลลกอฮอล์ได้ดีกว่าน้ำ (Eßbach et al., 2019) ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลที่ผลิตได้บริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้แยกเมทานอลออกจากน้ำได้ง่ายมากขึ้น

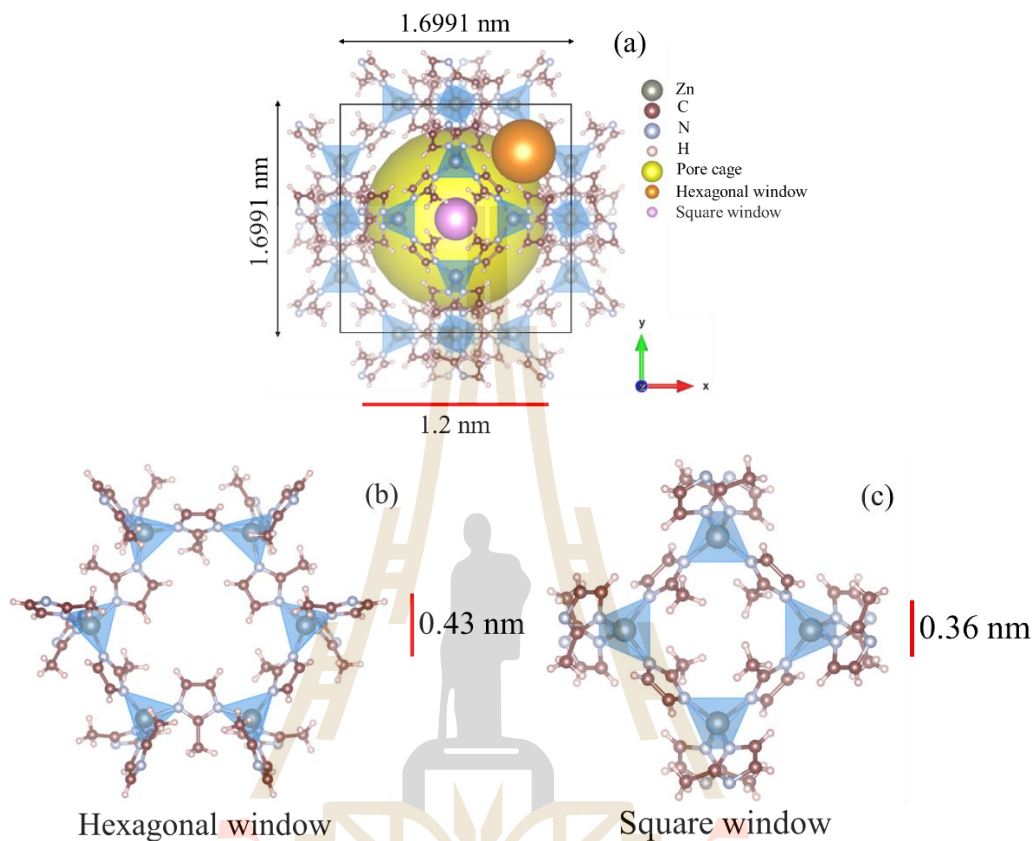
การประยุกต์ใช้ ZIF-8 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับสำหรับการผลิตเมทานอลจากการไฮโดรจิเนชันของ CO_2 มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจาก ZIF-8 มีคุณสมบัติหลายประการที่เหมาะสมกับปฏิกิริยานี้ เช่น พื้นผิวสูง โครงสร้างที่เอื้อต่อการเปลี่ยน CO_2 ให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น และสามารถปรับปรุงให้มีอะตอมเดี่ยวของ Zn ที่มีความว่องไวสูง ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยา อีกทั้งยังมีความเสถียร ทนทานต่อความร้อน และปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม หากสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาบน ZIF-8 ได้สำเร็จ ก็มีแนวโน้มสูงที่จะนำไปใช้ในการผลิตเมทานอลจาก CO_2 ในระดับอุตสาหกรรมด้วยประสิทธิภาพสูงในอนาคต

โครงสร้างของวัสดุ ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) แสดงให้เห็นถึงความซับซ้อนและความเป็นระเบียบของโครงข่ายโลหะ-อินทรีย์ (Metal-Organic Framework, MOF) โดยแสดงในรูปดังต่อไปนี้

รูปที่ 2.1(a) แสดงหน่วยเซลล์พื้นฐานของ ZIF-8 ซึ่งมีขนาด 1.6991 nm โครงสร้างประกอบด้วยไอออนสังกะสี (Zn) เชื่อมต่อกับตัวเชื่อม 2-Methylimidazole ผ่านอะตอมไนโตรเจน (N) สร้างเป็นโครงข่ายสามมิติที่มีรูพรุน โดยมีโพรง (pore cage) ขนาดใหญ่อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยหน้าต่างทรงหกเหลี่ยม (hexagonal window) และหน้าต่างทรงสี่เหลี่ยม (square window) ที่เชื่อมต่อกันระหว่างโพรง และมีโครงสร้างวัสดุโดยรวมเป็นทรงสี่เหลี่ยม

รูปที่ 2.1(b) แสดงรายละเอียดของหน้าต่างทรงหกเหลี่ยม ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.43 nm หน้าต่างนี้ประกอบด้วยหกยูนิทของ Zn-N4 เชื่อมต่อกันเป็นวง

รูปที่ 2.1(c) แสดงหน้าต่างทรงสี่เหลี่ยม ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.36 nm ประกอบด้วยสี่ยูนิตของ Zn-N4 เชื่อมต่อกันเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของวัสดุ ZIF-8

2.6 กลไกการสังเคราะห์โคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ไบเมทัลลิก CuZn-BTC ด้วยเทคนิค “Acidic etching-Self assembly” โดยใช้ ZIF-8 เป็นสารตั้งต้น

การเกิด CuZn-BTC จาก ZIF-8 เป็นกระบวนการที่เกิดจากการจัดเรียงตัวใหม่ของ ZIF-8 ที่เสื่อมสภาพไปอย่างต่อเนื่องในสภาวะกรดและการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล โดยหมู่ 2-Melm ใน ZIF-8 ถูกแทนที่ด้วยตัวเชื่อม Trimesic acid หรือ BTC และมีการเชื่อมโยงของ Zn^{2+} และ Cu^{2+} เข้าด้วยกันผ่านพันธะโคออร์ดิเนชันกับ BTC (C. Zhang et al., 2018) จนเกิดเป็นโครงสร้างโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์แบบไบเมทัลลิกขั้นในที่สุด โดยกลไกการสังเคราะห์แสดงในรูปที่ 2.2 และอธิบายรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.6.1 เริ่มต้นปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล การเติม $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ Cu^{2+} ก่อให้เกิดสภาวะกรด ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นกรดและการทำปฏิกิริยาไฮโดร

เทอร์มอล ทำให้ ZIF-8 ที่มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์เสื่อมสลายอย่างรวดเร็วกลายเป็น intermediate ของ ZIF-8 ที่มีรูปร่างไม่แน่นอน

2.6.2 ในขั้นตอนของการสลายตัวของ intermediate ของ ZIF-8 ที่มีความไวต่อปฏิกิริยาสูงจะถูกประกอบขึ้นใหม่ด้วย BTC และ Cu^{2+} เพื่อสร้าง framework ใหม่ และ CuZn-BTC ไบเมทัลลิกโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์จะถูกสังเคราะห์ขึ้น

2.6.3 ในระหว่างการเสื่อมสลายของ ZIF-8 2-Melm จะหลุดออกจากพื้นผิวของ ZIF-8 ทำให้ปริมาณของ low coordination Zn metal node บนพื้นผิวเพิ่มขึ้น การเสื่อมสลายของ ZIF-8 ที่มีรูปร่างลูกบาศก์กลายเป็น intermediate ของ ZIF-8 ที่มีรูปร่างไม่แน่นอนเป็นแผ่น (Platelet-like) ทำให้ low coordination Zn metal node บนพื้นผิวมีมากยิ่งขึ้น

2.6.4 การเพิ่มขึ้นของ low coordination Zn metal node ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดพันธะกับ BTC และ Cu^{2+} ทำให้เกิด CuZn-BTC ไบเมทัลลิกโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ได้

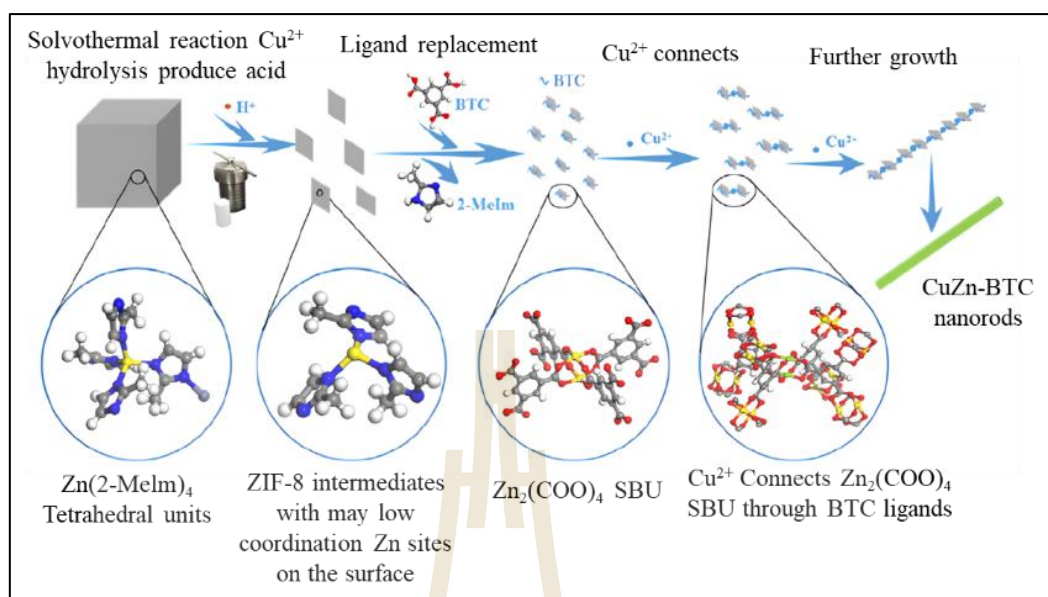
2.6.5 การมี low coordination Zn site ทำให้ intermediate ของ ZIF-8 มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงและกระตุ้นให้ BTC เข้ามาเชื่อมโยงพันธะกับ site เหล่านี้ ส่งผลให้ ZIF-8 ที่ค่อยๆ เสื่อมสลายไปนั้นไม่เสถียรมากขึ้นและเร่งให้กระบวนการเสื่อมสลายเกิดเร็วขึ้น มี 2-Melm ถูกปลดปล่อยออกมามากขึ้นและเกิด low coordination Zn site ที่เปิดให้เห็นมากขึ้น

2.6.6 Low coordination Zn site ที่มากขึ้นช่วยส่งเสริมให้ BTC เข้ามาแทรกตัวเข้าไปใน Zn-N bond หรือสร้างพันธะโคออร์ดิเนชันกับ low coordination Zn site ได้โดยตรง ในที่สุด BTC ก็จะมาแทนที่ 2-Melm อย่างสมบูรณ์ เปลี่ยน $\text{Zn}(2\text{-Melm})_4$ tetrahedral unit เป็น $\text{Zn}_2(\text{COO})_4$

2.6.7 เนื่องจาก ZIF-8 intermediate อยู่ในรูปของแผ่น ดังนั้นพื้นผิวของ platelet-like ZIF-8 intermediate จะมีจำนวน low coordination Zn site ที่มากกว่า ซึ่งช่วยส่งเสริมให้ BTC เกิดพันธะโคออร์ดิเนชันและแทนที่ 2-Melm อย่างสมบูรณ์ในทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิวได้ดีกว่า

2.6.8 $\text{Zn}_2(\text{COO})_4$ paddle wheel four connection SBUs จะถูกเชื่อมโยงต่อไปด้วย Cu^{2+} ผ่าน Cu-BTC linkage ตามแนวทิศทางนี้ และเชื่อมโยงโครงสร้างแบบแผ่นบางเข้าด้วยกันเป็นโครงสร้างแบบ nanorod ในที่สุด

2.6.9 Platelet-like ZIF-8 intermediate มีแนวโน้มที่จะเสื่อมสลายต่อไปตามแนวสัมผัสของพื้นผิว และการเลือกทิศทางของกระบวนการเจริญเติบโตและการเสื่อมสลายที่แตกต่างกันนี้ ก่อให้เกิด CuZn-BTC ไบเมทัลลิกโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์แท่งนาโน (Nanorod) ที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางค่อนข้างสูงในที่สุด



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดวัสดุ CuZn-BTC ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์แบบ Acidic etching-Self assembly (C. Zhang et al., 2018)

2.7 การเติมตัวโปรโมเตอร์ชนิดแกเลียม ไทเทเนียม และเซอร์โคเนียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา

การเติมตัวโปรโมเตอร์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยทั่วไปจะใช้โลหะทรานซิชันในรูปของออกไซด์ เช่น Ga_2O_3 , TiO_2 , ZrO , CeO_2 , In_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 และ Fe_2O_3 เป็นต้น โดยวัตถุประสงค์ในการเติมโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดังเดิมนั้นสามารถสรุปเป็นประเด็นสำคัญได้ดังนี้ (Santana et al., 2022; Xiao et al., 2015; L.-x. Zhang et al., 2011)

- 2.7.1 ช่วยส่งเสริมการแพร่กระจายของโลหะทองแดงบนพื้นผิว
- 2.7.2 ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะทองแดงที่พื้นผิว
- 2.7.3 ช่วยเพิ่มสถานะการเป็นเบสของวัสดุ
- 2.7.4 ช่วยปรับปรุงโครงสร้างบริเวณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2.7.5 ช่วยเสริมความเสถียรและคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากการเสริมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงกายภาพแล้ว ยังเสริมในเรื่องของความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่พื้นผิว เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสสำหรับไฮโดรเจน มีพื้นที่ผิวของออกซิเจนที่ว่างเพิ่มเติมอีกด้วย ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับเมทานอล และสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาเมทานอลอีกด้วย

2.8 การสังเคราะห์เมทานอลอุณหภูมิต่ำด้วยวิธีใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์: ผลของชนิดแอลกอฮอล์

การสังเคราะห์เมทานอลอุณหภูมิต่ำจากแก๊ส CO_2 และ H_2 ผ่านการไฮโดรจิเนชันแบบดั้งเดิมมีข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์ เนื่องจากนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 250-300 °C และความดัน 50-100 bar เพื่อเอาชนะขีดจำกัดทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ทำให้ได้การแปลงผันของ CO_2 ที่สภาวะสมดุลต่ำ

การใช้แอลกอฮอล์ช่วยในการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ (alcohol-assisted method) เป็นทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจ โดยคณะ (Meesattham and Kim-Lohsoontorn, 2022) รายงานว่าการใช้แอลกอฮอล์สามารถลดอุณหภูมิและความดันในกระบวนการได้อย่างมาก โดยแอลกอฮอล์จะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายเร่งปฏิกิริยา (catalytic solvent) ช่วยเปลี่ยนเส้นทางปฏิกิริยาไปเป็นขั้นตอนที่เกิดได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำโดยการสังเคราะห์เมทานอลเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนในวัฏภาคของเหลว ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนสำคัญหลายขั้นตอน ดังต่อไปนี้

2.8.1 ปฏิกิริยาออกเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) โดยคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ในสมการที่ 2.1

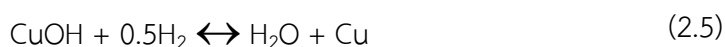
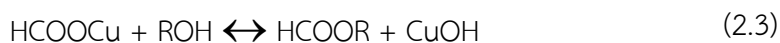
2.8.2 การสังเคราะห์กรดฟอร์มิกหรือสปีชีส์ฟอร์มเมต จากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ในสมการที่ 2.2

2.8.3 การเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ของกรดฟอร์มิกโดยแอลกอฮอล์ เกิดเป็นแอลคิลฟอร์มเมต ในสมการที่ 2.3

2.8.4 การไฮโดรจิเนชันของแอลคิลฟอร์มเมต เพื่อให้ได้เมทานอลและสร้างแอลกอฮอล์ขึ้นมาใหม่ในสมการที่ 2.4

2.8.5 การกระตุ้นพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (Cu reactivation) ในสมการที่ 2.5

โดยสมการเคมีที่แสดงถึงปฏิกิริยาที่กล่าวในแต่ละขั้นตอนแสดงดังต่อไปนี้



เมื่อใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะอุณหภูมิ 150°C ความดัน 50 bar เป็นเวลา 24 hour จะได้ผลผลิตเมทานอลที่สูงถึง 47.8% การแปลงผัน CO_2 63.93% และความ

เลือกเฉพาะต่อเมทานอล 67.54% อย่างไรก็ตาม เมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ คือการดีไฮเดรชันให้เป็นเอทิลอะซีเตต ซึ่งจะเกิดของผสมอะซีโโทรกับเมทานอล ทำให้การแยกผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก

ขนาดโมเลกุลและโครงสร้างของแอลกอฮอล์มีผลต่อประสิทธิภาพในการผลิตเมทานอล จากการศึกษาแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ เช่น เมทานอล 1-โพรพานอล 2-โพรพานอล 1-บิวทานอล 2-บิวทานอล ไอโซบิวทานอล เทอร์เชียรีบิวทานอล

ที่น่าสนใจคือ การใช้ 2-บิวทานอลในสภาวะวิกฤติยิ่งยวด (supercritical) สามารถเพิ่มการแปลงผัน CO₂ ถึง 48.1% ในขณะที่การใช้ 2-บิวทานอลยังให้ผลผลิตเมทานอลมากถึง (Methanol yield) 90.7% (P. Reubroycharoen et al., 2003) เผยให้เห็นว่าความสามารถของของไหลวิกฤติยิ่งยวดทั้งในแง่การส่งเสริมการถ่ายโอนมวลและความร้อน รวมถึงการเพิ่มอัตราของการเกิดปฏิกิริยาได้

โดยสรุปแล้ว วิธีการสังเคราะห์เมทานอลอุณหภูมิต่ำด้วยการใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายเร่งปฏิกิริยาถือเป็นอีกทางเลือกที่น่าจับตามอง เนื่องจากช่วยลดอุปสรรคทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เป็นข้อจำกัดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบดั้งเดิมได้ อย่างไรก็ตาม การเลือกใช้ชนิดของแอลกอฮอล์ให้เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญ โดยต้องพิจารณาทั้งในแง่ความเป็นไปได้ในการใช้งาน ผลพลอยได้ที่เกิดขึ้น และความคุ้มค่า ซึ่งส่วนนี้ยังจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมโดยละเอียดต่อไป

2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง

เป็นวิธีการหนึ่งที่มีแนวโน้มในการนำคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์และช่วยลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจก โดยเมทานอลที่ผลิตได้จะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเคมีและพลังงานทดแทน ซึ่งในปัจจุบันนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเมทานอลคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง Cu/ZnO/Al₂O₃ แต่ก็ยังมีความท้าทายเมื่อต้องปรับสถานะให้เหมาะสมกับการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือแก๊สที่เป็นของเสียจากโรงงาน (Syngas) ซึ่งมีความบริสุทธิ์ต่ำ (Schwiderowski et al., 2022)

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงสามารถเกิดขึ้นได้ตามสมการดังนี้ (Schwiderowski et al., 2022)



โดยจะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งทำให้การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำและความดันต่ำ แต่ในทางปฏิบัติพบว่าจำเป็นต้องใช้ความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแข่งขันอื่นๆ ขึ้นด้วย ดังนี้



เป็นปฏิกิริยา RWGS นี้จะทำให้เกิด CO เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ และยังก่อให้เกิดน้ำซึ่งไปยับยั้งการเกิดเมทานอล ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตเมทานอลคือ อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง สัดส่วน $\text{CO}:\text{CO}_2$ และ $\text{H}_2:\text{CO}_x$ ที่สูง (Schwiderowski et al., 2022)

จากการศึกษาของ (Murthy et al., 2021) พบว่าบนพื้นผิวทองแดงบัลค์ (Bulk Cu) จะเป็นตัวเร่งให้เกิดการเปลี่ยนแก๊ส CO_2 และ H_2 ให้กลายเป็นเมทานอลที่อุณหภูมิ 200-300 °C และความดันสูง (50-400 bar) โดยจะมีสารตัวกลางปฏิกิริยาที่เป็นไปได้คือ formate หรือ carboxyl ซึ่งยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจน และพื้นผิวทองแดงแบบ Cu(110) และ Cu(211) ที่มีลักษณะพื้นผิวไม่ราบเรียบจะทำให้มีความสามารถที่ดีกว่าแบบ Cu(111) ที่เป็นพื้นราบ แต่ก็ยังต้องพิจารณาปัจจัยอื่นๆ เช่น ความดัน อุณหภูมิ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

เกิดปฏิกิริยาบนอนุภาคทองแดงนาโน (Cu nanoparticles) พบว่าอนุภาคขนาด 8-40 nm ให้ผลผลิตเมทานอลที่ดีกว่าอนุภาคที่เล็กหรือใหญ่กว่า โดยขนาดอนุภาคจะมีผลต่อพื้นที่ผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยา หากอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 8 nm ปฏิกิริยา reverse water-gas shift อาจเกิดได้ง่ายกว่าทำให้ได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็น CO มากเกินไป ส่วนในกรณีของคลัสเตอร์นาโนทองแดง (Cu nanoclusters) นั้นคลัสเตอร์ Cu จะมีพลังงานกระตุ้นในการเปลี่ยน CO_2 เป็น formate ต่ำกว่าพื้นผิว Cu(111) และคลัสเตอร์ที่มีจำนวนอะตอมก็จะประสิทธิภาพมากกว่าเพราะว่ามีช่องว่าง HOMO-LUMO ที่แคบกว่า (Murthy et al., 2021)

นอกจากนี้ ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงนั้นการเติมสารโปรโมเตอร์ (promoters) เช่น ZnO ZrO₂ และ Al₂O₃ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยปรับความว่องไวของพื้นผิว ความเสถียรภาพและการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ รวมถึงการใช้สารรองรับ (supports) เช่น ซิลิกาและคาร์บอนเพื่อเพิ่มความทนทานต่อความร้อนและการกระจายตัวของพื้นที่ผิว แต่จากการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น พลาเดียม อินเดียม ทองคำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ ที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าภายใต้สภาวะที่ใช้ในอุตสาหกรรม ส่วนหนึ่งเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางเลือกอื่นให้ผลผลิตที่อุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งสภาวะดังกล่าวไม่เหมาะสมเชิงอุณหพลศาสตร์ (Schwiderowski et al., 2022)

อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอุตสาหกรรม Cu/ZnO/Al₂O₃ ในการเกิดปฏิกิริยาจากแก๊ส CO_2 บริสุทธิ์หรือแก๊สเสียจากโรงงานยังพบปัญหาด้านความเสถียรภาพในสภาวะที่มีไอน้ำสูง ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็วและมีการจับกลุ่มของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (sintering) แต่จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ ยังสามารถทำงานได้ดีในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงพลวัตของส่วนผสมในแก๊สป้อน (dynamic operation) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับระบบที่มีไฮโดรเจนจากพลังงานหมุนเวียนที่มีความผันผวนได้ นอกจากนี้การศึกษาด้านการเสื่อมสภาพจากสาร

ปนเปื้อน (catalyst poisons) ในแก๊สเสียจากโรงงาน ยังมีความจำเป็นเพื่อที่จะสามารถออกแบบระบบบำบัดแก๊สที่เหมาะสมและยังสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาวนาน โดยพบว่าสารไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ แต่สารประกอบไนโตรเจนและออกซิเจนให้ผลในทางลบ (Kiener et al., 2003)

สรุปได้ว่าถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ยังมีขีดจำกัดบางอย่าง เมื่อเทียบกับความสามารถโดยรวม สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเมทานอลได้ทั้งในเชิงวิชาการและอุตสาหกรรม โดยได้รับการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเติมสารโปรโมเตอร์และสารรองรับ ซึ่งทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและสามารถนำไปใช้งานได้จริงในอุตสาหกรรมที่ต้องเผชิญกับความผันผวนของวัตถุดิบและความท้าทายอื่นๆ ในอนาคต โดยการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีความจำเป็นต่อไป

2.10 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

ในโครงการวิจัยนี้มีการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น ดังต่อไปนี้

2.10.1 การวิเคราะห์การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption isotherm)

กระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส N_2 บนพื้นผิวและในรูพรุนของวัสดุ ในขั้นแรกโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนจะถูกดูดซับที่พื้นผิวของวัสดุ จากนั้นโมเลกุลจะแพร่กระจายไปยังส่วนต่างๆ ของพื้นผิวจนกระทั่งเกิดเป็นชั้นฟิล์มเดี่ยว เมื่อกระบวนการดำเนินต่อไป ชั้นฟิล์มจะเพิ่มจำนวนเป็นหลายชั้น จนกระทั่งพื้นผิวและรูพรุนของวัสดุเต็มไปด้วยโมเลกุลไนโตรเจน ขั้นตอนการวิเคราะห์นี้ใช้เครื่องมือที่แสดงในรูปที่ 2.3 ผลการทดลองจะถูกนำมาคำนวณด้วยเทคนิค BET หรือ Brunauer Emmett Teller เพื่อหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) การกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) และปริมาตรรวมของรูพรุนในวัสดุ (Total pore volume)



รูปที่ 2.3 เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุร่วน Micromeritics 3Flex

ซึ่งจากกระบวนการของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (v) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) ที่เพิ่มขึ้นได้ ซึ่งสมการดังต่อไปนี้

$$\frac{P/P^0}{v[1 - (P/P^0)]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P^0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.8)$$

สมการนี้เป็นสมการความสัมพันธ์ของ BET โดยตัวแปรต่างๆ ดังนี้

v คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (P/P^0)

v_m คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

P คือ ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการทดลอง (mmHg)

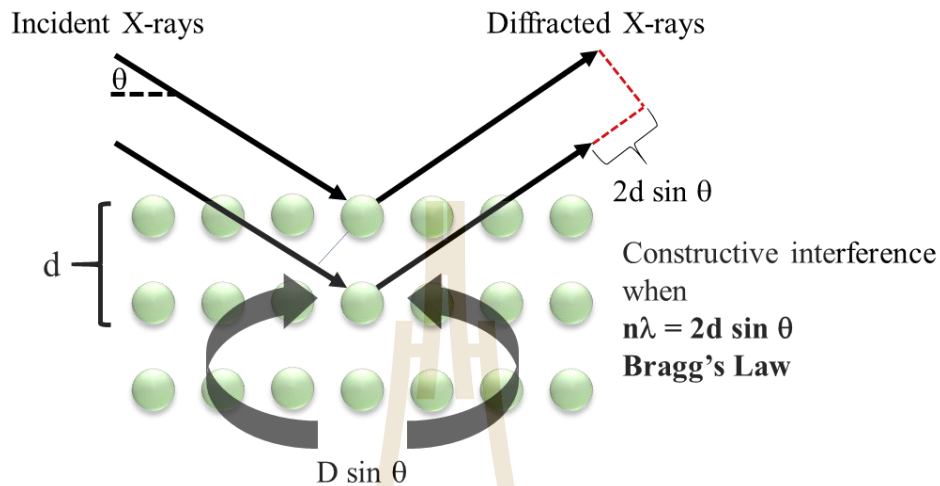
P^0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (mmHg)

C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

2.10.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก ที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงของคุณภาพและปริมาณ โดยองค์ประกอบและโครงสร้างของผลึกนั้น จะมีองศาในการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกันออกไป โดยข้อมูลที่ตรวจวัดได้นั้นเมื่อผ่านการแปรผลแล้วจะสามารถบอกได้ว่า เอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกนั้นเป็นอย่างไร และมีปริมาณเท่าไร โดยเทคนิคดังกล่าวนี้มีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดผงนาโน ซึ่งผลที่

ได้รับจะแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของผลึกประกอบด้วยอนุภาคชนิดใดบ้าง มีปริมาณเท่าไร และมีขนาดของอนุภาคเป็นอย่างไร แสดงให้เห็นดังภาพที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และระยะห่างระหว่างระนาบ และมุมตกกระทบของผลึก สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg's Equation โดยตัวแปรต่างๆ ดังนี้
 n คือ เลขจำนวนเต็มซึ่งเรียกว่าอันดับของการสะท้อน (Order of reflection)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก
 θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ที่ใช้กระทำกับระนาบ

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะศึกษาอนุภาคที่ประกอบอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ทองแดง และสังกะสี รวมถึงสามารถคำนวณขนาดของอนุภาคที่สนใจได้ด้วยสมการ Scherrer equation อีกด้วย โดยสมการดังกล่าวแสดงดังต่อไปนี้

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2.10)$$

โดยตัวแปรต่างๆ ที่แสดงในสมการดังนี้

$k = 0.95-0.98$ (Shape factor)

$\lambda = 0.154 \text{ nm}$ (X-ray wavelength)

β_{hkl} = half-width of the diffraction band (FWHM) (radians)

θ_{hkl} = Bragg-diffraction angle (Peak position in radians)

2.10.3 การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

XPS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุโดยอาศัยหลักการปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) เมื่อพื้นผิวของวัสดุถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูง อิเล็กตรอนจากระดับชั้นใน (Core level) ของอะตอมที่ผิววัสดุจะถูกกลืนรังสีเอกซ์และหลุดออกมาในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งจะถูกรวบรวมและบันทึกสเปกตรัมที่ได้ สเปกตรัม XPS จะบ่งบอกถึงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของธาตุและสถานะเคมีของอะตอมบนพื้นผิววัสดุ ประโยชน์ของ XPS:

2.10.3.1 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Elemental composition) บนพื้นผิววัสดุได้อย่างแม่นยำ

2.10.3.2 ระบุสถานะเคมี (Chemical state) ของธาตุที่พบบนพื้นผิววัสดุ เช่น ระดับออกซิเดชัน พันธะเคมี เป็นต้น

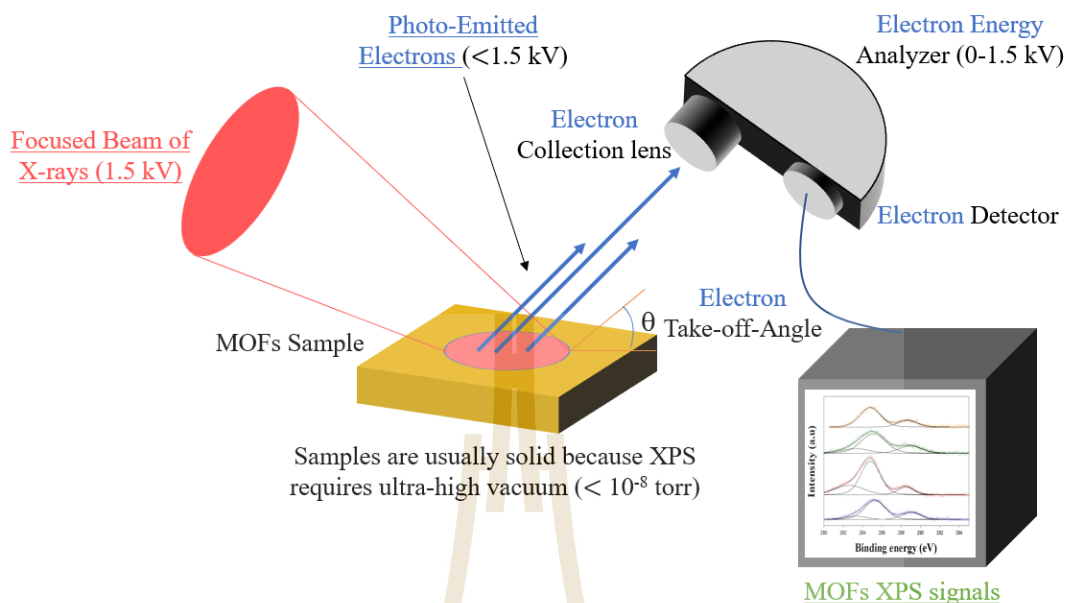
2.10.3.3 วิเคราะห์ปริมาณเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ขององค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวได้

2.10.3.4 ให้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) บนพื้นผิววัสดุ

2.10.3.5 เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive technique) สามารถนำตัวอย่างกลับมาวิเคราะห์ซ้ำได้

2.10.3.6 วิเคราะห์พื้นผิวที่มีความลึกประมาณ 1-10 nm ทำให้เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาพื้นผิวและชั้นฟิล์มบางของวัสดุ

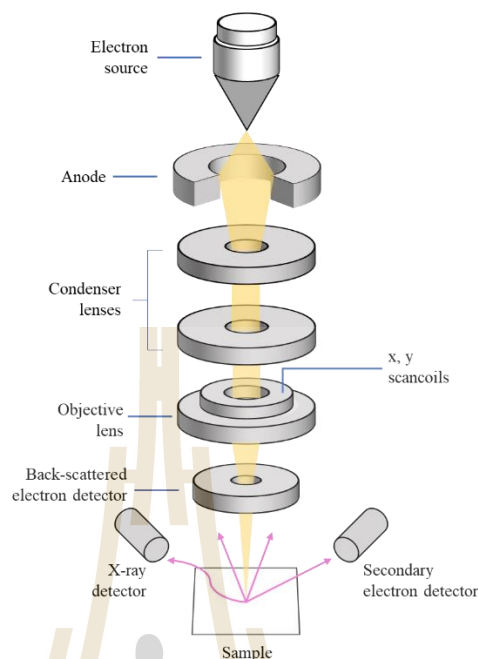
XPS จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานวิจัยและพัฒนาวัสดุในหลากหลายสาขา เช่น วิทยาศาสตร์พื้นผิว เคมีวัสดุ วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น เพื่อช่วยให้เข้าใจสมบัติและคุณลักษณะของวัสดุในระดับอะตอมและโมเลกุลได้อย่างลึกซึ้ง โดยหลักการทำงานของเครื่องมือแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพและหลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS

2.10.4 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

เป็นเทคนิคที่ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดหนึ่งถ่ายภาพชิ้นงานโดยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงถูกปล่อยออกจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) กระจายลงบนพื้นผิวของตัวอย่าง และอะตอมต่างๆ บนพื้นผิวจะปล่อยสัญญาณกลับมาที่ตัวตรวจจับและนำผลที่ได้ขึ้นไปประมวลผล และให้ข้อมูลเป็นภาพสีขาวดำที่ที่แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นที่ผิว และองค์ประกอบพื้นที่ผิว โดยการควบคุมอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Objective lens) ในการควบคุมทิศทางในการถ่ายภาพ แสดงดังรูปที่ 2.6

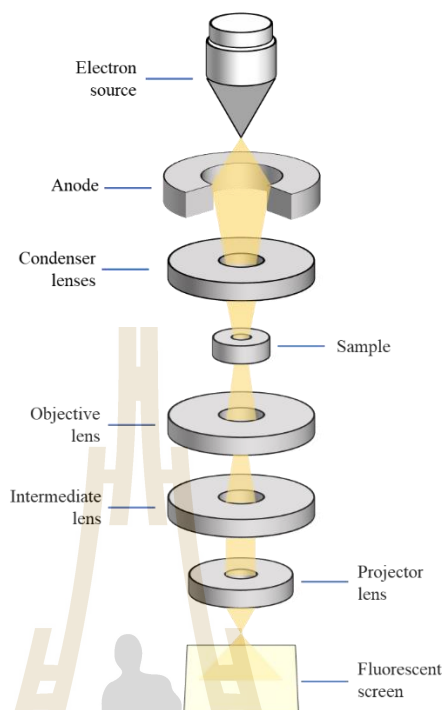


รูปที่ 2.6 แผนภาพและหลักการของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค SEM เพื่อใช้ในการศึกษาโครงสร้างของวัสดุว่ามีลักษณะที่ได้หลังจากผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยเป็นอย่างไร รวมถึงยังใช้เทคนิคอื่นๆ มาประกอบรวม เช่น เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) ที่สามารถบอกได้ว่าบนวัสดุที่ศึกษานั้นมีองค์ประกอบของธาตุชนิดใดบาง เช่น ทองแดง สังกะสี หรือออกซิเจน เพื่อนำผลดังกล่าวมาวิเคราะห์และอธิบายในประเด็นของการกระจายตัวของอนุภาค รวมถึงขนาดของวัสดุที่ศึกษา

2.10.5 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (Transmission electron microscopy, TEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM) ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างภายในของวัสดุ ลักษณะพื้นผิว และตรวจจับอนุภาคต่างๆ เนื่องจาก TEM มีกำลังขยายสูงและให้ภาพที่มีความละเอียดมากกว่าเครื่องมืออื่นๆ ที่คล้ายกัน ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับ TEM นั้นคล้ายคลึงกับการเตรียมสำหรับ SEM โดยตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์จะต้องเคลือบด้วยสารนำไฟฟ้า เช่น ทองหรือคาร์บอน เพื่อป้องกันการสะสมประจุและเตรียมในรูปแบบฟิล์มบางระดับไมโครเมตร เพื่อให้สัญญาณอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านตัวอย่างไปยังตัวตรวจจับได้ แสดงดังในรูปที่



รูปที่ 2.7 แผนภาพและหลักการของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)

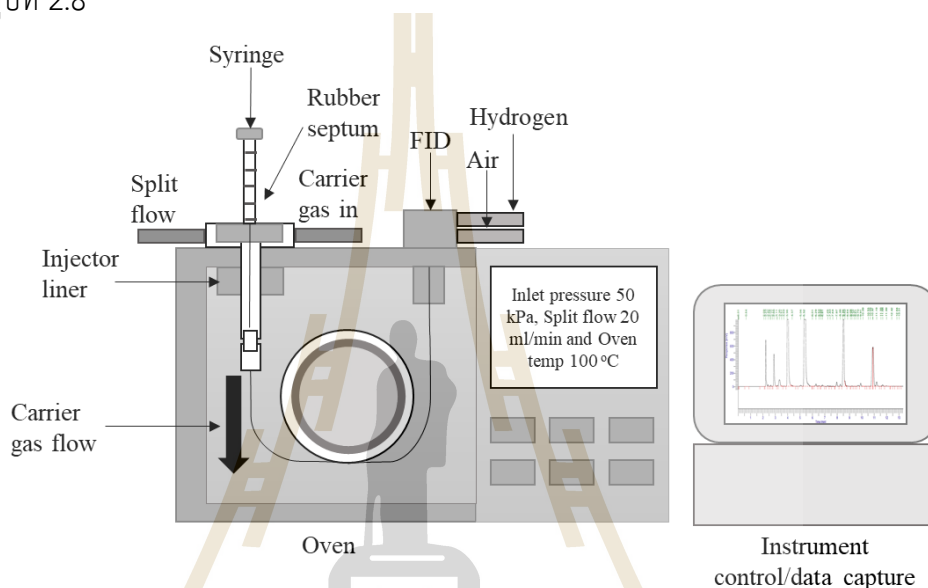
โดยหลักการในเบื้องต้น คือเมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนที่มาจากกำเนิดถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า ต่อมาถึงผ่านเลนส์รวมรังสี (Condenser lens) ทำให้กลุ่มของอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนและสามารถควบคุมขนาดได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนดังกล่าวจะทะลุผ่านตัวอย่างที่มีขนาดบางมากๆ จากนั้นจึงถูกแปรผลด้วยตัวตรวจจับและแสดงภาพถ่ายที่ได้ออกมาที่จอรับ และโครงงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค TEM เพื่อศึกษาโครงสร้างความโปร่งของวัสดุ เพื่อให้สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นเป็นโครงสร้างแบบท่อหรือแท่งนาโน

2.10.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) เป็นวิธีที่ใช้ในการแยกสารประกอบในสถานะแก๊ส โดยอาศัยความแตกต่างในคุณสมบัติการละลายและการดูดซับของสารแต่ละชนิด ผลการวิเคราะห์สามารถแปลผลได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ จะใช้เวลาที่สารเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ (Retention time, RT) เพื่อระบุชนิดของสาร ส่วนการวิเคราะห์เชิงปริมาณจะใช้พื้นที่ใต้กราฟ (Area under curve) ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณของสาร

ในงานวิจัยนี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองแบ่งเป็น 2 เฟส คือของเหลวและแก๊ส โดยการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะใช้เทคนิค GC-FID (Flame Ionization Detector, FID) ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและมีความไวสูง หลักการทำงานของ FID อาศัยการแตกตัวของสารเป็น

ประจุภายใต้ความร้อน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เข้าสู่อิเล็กโทรดกลางเปลวไฟ ทำให้เหมาะสำหรับการแยกสารประกอบอินทรีย์หลายชนิด ผลลัพธ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของเปอร์เซ็นต์ สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สจะใช้เทคนิค GC-TCD (Thermal Conductivity Detector, TCD) ซึ่งใช้หลักการที่ความแตกต่างของสภาพการนำความร้อนระหว่างแก๊สพาหะ (Carrier gas) และสารตัวอย่างจะเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วส่งไปยังเครื่องวัด เทคนิคนี้เหมาะสำหรับสารประกอบที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แผนภาพและหลักการทำงานของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatography

2.10.7 การรีดิวซ์อันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (Temperature programmed reduction, TPR)

การรีดิวซ์อันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง หรือ TPR เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีเชิงความร้อนที่ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวอย่างภายใต้บรรยากาศแก๊สรีดิวซ์ เช่น ไฮโดรเจน เมื่อให้ความร้อนกับระบบ โดยปกติจะใช้ตัวอย่างในรูปออกไซด์ของโลหะ และติดตามการเปลี่ยนแปลงของตัวอย่างในขณะที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง

TPR เริ่มโดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างในอัตราคงที่ภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ผสมกับแก๊สฮีเลียมหรือไนโตรเจนที่ไหลด้วยอัตราคงที่ ในระหว่างที่ให้ความร้อน จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันระหว่างไฮโดรเจนกับออกไซด์ของโลหะ ซึ่งจะได้โลหะไอออน ในขณะเดียวกันปริมาณไฮโดรเจนที่เหลือและความเข้มข้นของน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจจับความนำทางความร้อน (Thermal Conductivity Detector, TCD)

เมื่อวัดความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จะได้กราฟ TPR ซึ่งจะแสดงพีคของการใช้ไฮโดรเจน ตามระดับอุณหภูมิต่างๆ ตำแหน่งของพีคจะบ่งบอกถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้ออกไซด์ของโลหะถูกรีดิวซ์ โดยพื้นที่ใต้พีคเป็นสัดส่วนกับปริมาณออกซิเจนที่ถูกกำจัดออกไปและปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกบริโภคในระหว่างปฏิกิริยา ดังนั้น TPR จึงเป็นเทคนิคที่ดีสำหรับการศึกษา reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับอุณหภูมิที่เหมาะสมในการรีดิวซ์ ภาวะออกซิเดชันของโลหะ รวมถึงความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับ

ในงานวิจัยนี้ จะใช้เทคนิค TPR ในการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แก่ CuZn-BTC, CuZnGa-BTC, CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC โดยจะศึกษาว่าการเติมโลหะกาเลียม ไทเทเนียม หรือเซอร์โคเนียมลงไปในระบบทองแดง-สังกะสีนั้น มีผลต่อความสามารถในการถูกรีดิวซ์ (reducibility) อย่างไร การวิเคราะห์โปรไฟล์ TPR ของตัวอย่างเหล่านี้ จะข้อมูลเกี่ยวกับคุณสมบัติในการรีดิวซ์ ซึ่งจะนำไปสู่การปรับปรุงการเตรียมและการปรับสภาวะให้เหมาะสมกับกระบวนการต่างๆ ได้ดียิ่งขึ้น

2.10.8 การคายซับของแก๊สไฮโดรเจนอันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (Temperature programmed desorption of Hydrogen, H₂-TPD)

การคายซับของแก๊สไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ โดยก่อนเริ่มต้นการวิเคราะห์จะมีกระบวนการเตรียมตัวอย่างให้พร้อมทั้งการไล่ความชื้นในตัวอย่างและรีดิวซ์ตัวอย่างเพื่อทำให้โลหะออกไซด์กลายเป็นโลหะไอออน เพื่อให้พร้อมสำหรับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และให้ความร้อนแก่ระบบเพิ่มขึ้น ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่นอาร์กอนหรือฮีเลียม เพื่อศึกษาการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนต่อไป ซึ่งเป็นกระบวนการวิเคราะห์ความเป็นกรดของพื้นผิวของตัวอย่าง โดยดูจากอุณหภูมิต่างๆ ที่มีการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนออกมา สามารถแบ่งออกได้เป็นช่วงคือ กรดอ่อน (อุณหภูมิต่ำ) กรดกลาง และกรดแก่ (อุณหภูมิสูง) ซึ่งสัญญาณที่ปล่อยออกมาสามารถใช้เครื่องมือตรวจจับ TCD ได้ โดยเครื่องมือที่ใช้แสดงในรูปที่ 2.7

การวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการปลดปล่อยไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพื่อประเมินคุณสมบัติความเป็นกรดของพื้นผิว นอกจากนี้ อุณหภูมิที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ครอบคลุมช่วง 40 – 800 °C ซึ่งรวมถึงช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลที่ 170 – 340 °C ซึ่งสามารถอธิบายได้เบื้องต้นว่าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลนี้อยู่ในช่วงของกรดอ่อนและกรดกลาง โดยการวิเคราะห์พื้นที่ใต้กราฟจากการทดลองสามารถบอกได้ว่าถ้าจุดยอดพีคอยู่ที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่าอนุภาคทองแดงมีการกระจายตัวที่ดีและมีพื้นที่ผิวมาก ซึ่งส่งผลให้มีประสิทธิภาพสูงในการสังเคราะห์เมทานอล

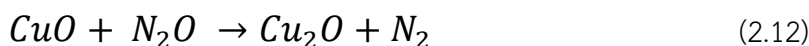
2.10.9 การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง (Temperature programmed desorption of Carbon dioxide, CO₂-TPD)

การคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยก่อนเริ่มต้นการวิเคราะห์จะมีกระบวนการเตรียมตัวอย่างให้พร้อมทั้งการไล่ความชื้นในตัวอย่างและรีดิวซ์ตัวอย่างเพื่อให้โลหะออกไซด์กลายเป็นโลหะไอออน เพื่อให้พร้อมสำหรับการดูดซับแก๊ส CO₂ และดำเนินการให้ความร้อนกับระบบเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่นอาร์กอนหรือฮีเลียม เพื่อศึกษาการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป ซึ่งเป็นกระบวนการวิเคราะห์ความเป็นเบสของพื้นผิวของตัวอย่าง โดยดูจากอุณหภูมิต่างๆ ที่มีการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา สามารถแบ่งออกได้เป็นช่วงคือ เบสอ่อน (อุณหภูมิต่ำ) เบสกลาง และเบสแก่ (อุณหภูมิสูง) ซึ่งสัญญาณที่ปล่อยออกมาจากการคายซับของแก๊ส CO₂ นั้นสามารถใช้เครื่องมือตรวจจับ (Thermal conductive detector: TCD) ได้

โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อศึกษาคุณสมบัติความเป็นเบสของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในการวิเคราะห์นี้ใช้อุณหภูมิที่ศึกษาในช่วง 40 – 800 °C อุณหภูมิดังกล่าวยังครอบคลุมถึงช่วงการสังเคราะห์เมทานอล ที่อยู่ในช่วง 170 – 340 °C อีกด้วย จึงสามารถอธิบายในเบื้องต้นจากความสัมพันธ์นี้ได้ว่า ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์เมทานอลนั้นอยู่ในช่วงของเบสอ่อน และเบสกลาง เมื่อพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ยังสามารถบอกได้อีกว่าถ้าในบริเวณดังกล่าวจุดยอดของพีคอยู่ที่อุณหภูมิต่ำ อนุภาคของทองแดงนั้นจะมีการกระจายตัวเป็นอย่างดี และมีพื้นที่ผิวปริมาณมาก จึงส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เมทานอลอีกด้วย

2.10.10 Dissociative Nitrous (N₂O) Adsorption Technique

การดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์ (Dissociative Nitrous Oxide Adsorption) คือเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาพื้นที่ผิวของวัสดุ โดยเฉพาะการศึกษาตำแหน่งกัมมันต์ และปริมาณพื้นที่ผิวที่ของตำแหน่งกัมมันต์ โดยงานวิจัยนี้คือทองแดง (Cu) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการวิเคราะห์อธิบายดังสมการเคมีต่อไปนี้



โดยการกระจายตัวของทองแดง (Dispersion of Copper, D_{Cu}) ซึ่งแสดงในอัตราส่วนระหว่างจำนวนพื้นที่ผิวของโลหะทองแดงต่อจำนวนของทองแดง และพื้นที่ผิวของทองแดงต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (Copper Surface Area, S_{Cu}) สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.14 และ 2.15

$$D_{Cu}(\%) = 100 \times \frac{2Y}{X} \quad (2.14)$$

$$S_{Cu}(m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{2 \times Y \times N_{av}}{x \times M_{Cu} \times 1.4 \times 10^{19}} \quad (2.15)$$

$$S_{Cu}(m^2 \cdot g^{-1}) = 1353 \times \frac{Y}{X} \quad (2.16)$$

เมื่อ N_{av} คือ เลขอาโวกาโดร เท่ากับ $6.02 \times 10^{23} \text{ atoms} \cdot \text{mol}^{-1}$

M_{Cu} คือ น้ำหนักอะตอมของคอปเปอร์ (63.456 g/mol)

M_{Cu} คือ อะตอมของทองแดงต่อตารางเมตร เท่ากับ $1.47 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{mol}^{-2}$

โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR H_2 -TPD CO_2 -TPD และการดูดซับ N_2O แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 เครื่อง Metal dispersion analyzer BELCAT รุ่น Basic

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การดำเนินงานวิจัยนี้เพื่อการศึกษาการสังเคราะห์เมทานอล โดยใช้วัสดุประเภทแท่งนาโน (Nanorod) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สังเคราะห์ด้วยวัสดุประเภทโครงข่ายอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks) ชนิด ZIF-8 และเติมคอปเปอร์ไนเตรต ไตไฮเดรตกับ Trimesic acid ลงไป ด้วยเทคนิค Acidic etching-Self assembly ในตอนแรกศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรต ไตไฮเดรต เมื่อได้อัตราส่วนที่เหมาะสมจึงศึกษาถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเติมโปรโมเตอร์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา สุดท้ายนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมาศึกษาถึงอิทธิพลของโปรโมเตอร์แต่ละชนิด ซึ่งวัสดุอุปกรณ์และวิธีการดำเนินการวิจัยมีดังต่อไปนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 สารเคมี

- 3.1.1.1 เมทานอล (Methanol Lab scan AR grade 99.9%)
- 3.1.1.2 เอทานอล (Ethanol Qrec AR grade 99.9%)
- 3.1.1.3 ซิงค์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98.0%)
- 3.1.1.4 2-Methylimidazole 99.0%
- 3.1.1.5 คอปเปอร์ไนเตรต ไตไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, RPE)
- 3.1.1.6 Trimesic acid 99.0%
- 3.1.1.7 แกลเลียมไนเตรต ไตไฮเดรต ($Ga(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, RPE)
- 3.1.1.8 Tetrabutyl Orthotitanate ($C_{16}H_{36}O_4Ti$, 99.0%)
- 3.1.1.9 Zirconyl (IV) nitrate hydrate ($Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O$, 99.0%)

3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.2.1 ชุดเครื่องบดแกรนิต (Granite mortar)
- 3.1.2.2 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)
- 3.1.2.3 ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
- 3.1.2.4 หม้อนึ่งความดัน (Autoclave)

- 3.1.2.5 เตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อ (Tube Furnace)
- 3.1.2.6 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง
- 3.1.2.7 เครื่องปั่นกวนสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.1.2.8 กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnels)
- 3.1.2.9 ปัมสุญญากาศ (Vacuum Pump)
- 3.1.2.10 เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)
- 3.1.2.11 เครื่องอัลตราโซนิก (Sonicator)

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.3.1 เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (รุ่น Micromeritics ASAP 2020)
- 3.1.3.2 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก (รุ่น D2 Phaser)
- 3.1.3.3 การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)
- 3.1.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope รุ่น JEOL/JSM-6010LV)
- 3.1.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy รุ่น Tecnai G2 20 TWIN)
- 3.1.3.6 เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติการรีดักชันและพฤติกรรมการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน (Metal dispersion analyzer, BELCAT รุ่น Basic)

3.1.4 เครื่องมือที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

- 3.1.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี (Slurry reactor, Parr series 4590 micro)
- 3.1.4.2 ตัวควบคุมเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี (Reactor controller, 4848 reactor)

3.1.5 เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณของเมทานอลที่สังเคราะห์ได้

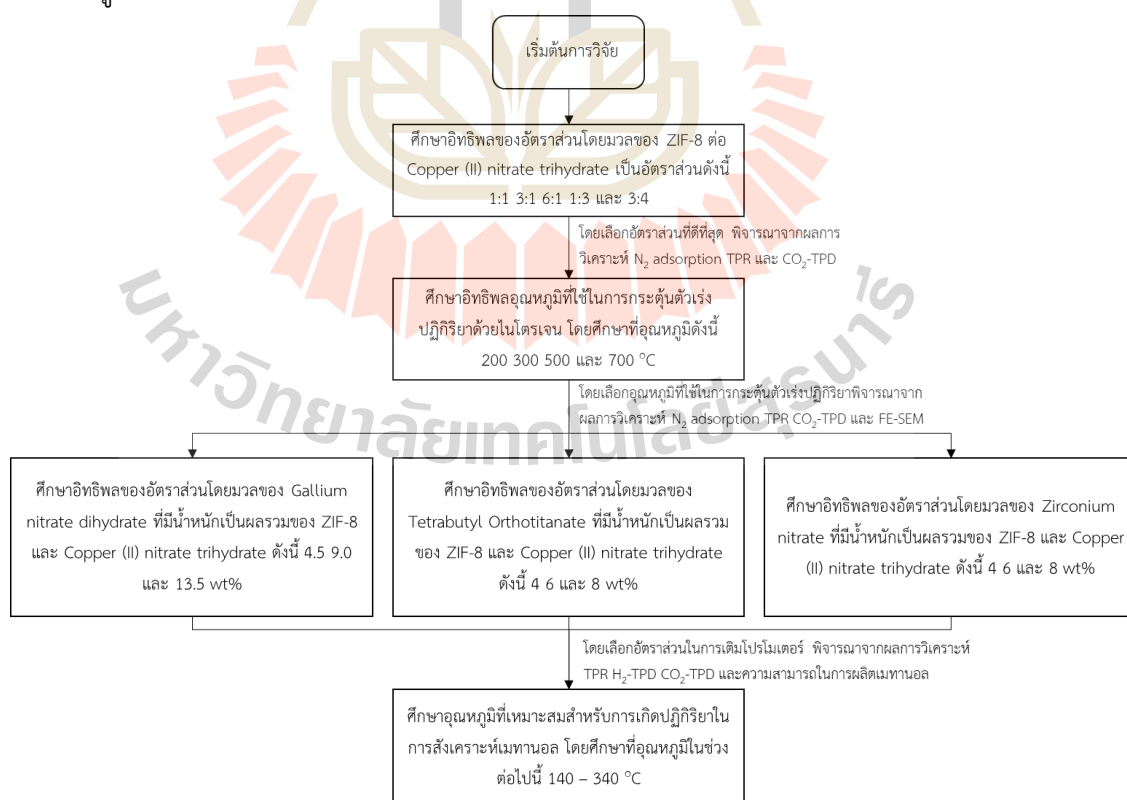
- 3.1.5.1 เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC-FID รุ่น Clarus 500) สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว
- 3.1.5.2 เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC-TCD รุ่น Agilent technologies 7890A) สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแก๊ส

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 6 ส่วน ซึ่งมีแผนดำเนินงานวิจัยดังนี้

1. ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยมวลของ ZIF-8 ต่อ Copper (II) nitrate trihydrate เป็นอัตราส่วนดังนี้ 1:1 3:1 6:1 1:3 และ 3:4
2. ศึกษาอิทธิพลอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาที่อุณหภูมิดังนี้ 200 300 500 และ 700 °C
3. ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยมวลของ Gallium nitrate dihydrate ที่มีน้ำหนักเป็นผลรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate ดังนี้ 4.5 9.0 และ 13.5 wt%
4. ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยมวลของ Tetrabutyl Orthotitanate ที่มีน้ำหนักเป็นผลรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate ดังนี้ 4 6 และ 8 wt%
5. ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยมวลของ Zirconium nitrate ที่มีน้ำหนักเป็นผลรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate ดังนี้ 4 6 และ 8 wt%
6. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล โดยศึกษาที่อุณหภูมิในช่วงต่อไปนี้ 140 – 340 °C

โดยภาพรวมของการวิธีการดำเนินงานวิจัย ซึ่งแสดงถึงขั้นตอนต่างๆ ในการดำเนินการนั้น แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ภาพรวมการดำเนินการวิจัยทั้งหมด

3.2.1 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks) ชนิด

ZIF-8

การสังเคราะห์วัสดุชนิด ZIF-8 ซึ่งเป็นวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เพื่อใช้เป็นตัวตั้งต้นในการเกิดแท่งนาโน (Nanorod) ซึ่งแผนภาพการสังเคราะห์นั้นแสดงในรูปที่ 3.2 และอธิบายขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ได้ดังต่อไปนี้

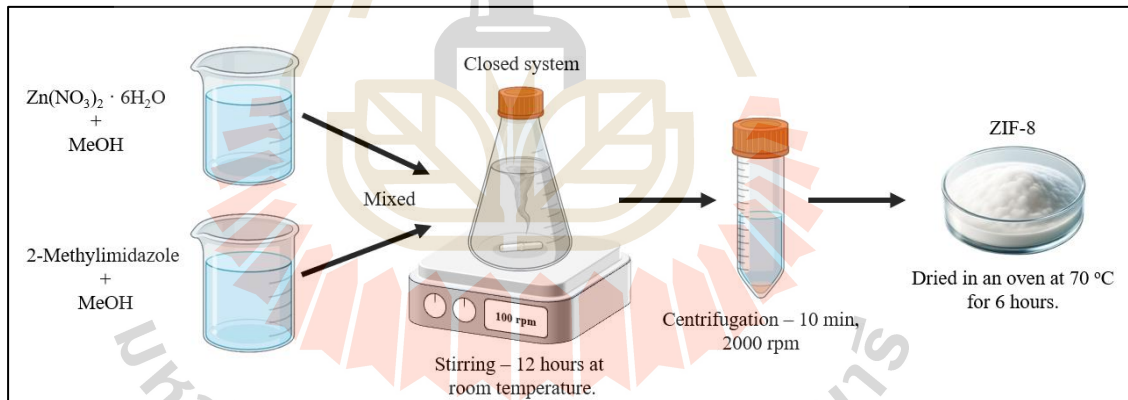
3.2.1.1 ชั่ง Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 810 mg ละลายด้วยเมทานอล 40 mL

3.2.1.2 ชั่ง 2-Methylimidazole ปริมาณ 526 mg ละลายด้วยเมทานอล 40 mL

3.2.1.3 นำสารทั้งสองชนิดที่ละลายเป็นอย่างดีแล้ว ผสมลงในปิกเกอร์ขนาด 250 mL และปั่นกวนร่วมกันเป็นเวลา 12 hour ที่อุณหภูมิห้อง

3.2.1.4 เมื่อเสร็จกระบวนการปั่นกวน จะเกิดสารละลายสีขาวขุ่น นำสารละลายดังกล่าวไปแยกด้วยการเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 1500 rpm เป็นเวลา 15 min และล้างด้วยเมทานอล 15 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง

3.2.1.5 นำสารละลายที่ได้อบแห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 6 hour และตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวเผาด้วยอุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 4 hour



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุ ZIF-8

3.2.2 การสังเคราะห์ตั้งเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) และศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate

เมื่อสังเคราะห์วัสดุชนิด ZIF-8 สำเร็จ เพื่อใช้เป็นตัวตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ CZB โดยในระหว่างกระบวนการมีการให้ความร้อนในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล ภายใต้สภาวะที่สังเคราะห์อาศัยคุณสมบัติความเป็นกรด จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ Cu^{2+} เพื่อทำลายพันธะของ ZIF-8 และก่อให้เกิดเป็นวัสดุแท่งนาโน วิธีนี้เรียกว่า Acidic etching-Self

assembly ซึ่งแผนภาพการสังเคราะห์นั้นแสดงในรูปที่ 3.3 และอธิบายขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ได้ดังต่อไปนี้

3.2.2.1 ชั่ง ZIF-8 ที่ได้จากการสังเคราะห์ข้างต้นปริมาณ 475 mg ละลายด้วยเมทานอลปริมาตร 10 mL และนำไปผสมให้เข้ากันอย่างดี โดยใช้เครื่องล้างความถี่สูง (Sonication bath)

3.2.2.2 ชั่งสาร ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ด้วยอัตราส่วน 1:1 3:1 6:1 1:3 และ 3:4 ตามลำดับ ละลายในน้ำกลั่น 7 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว ซึ่งปริมาณของสารทั้งสองชนิดแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนของ Copper (II) nitrate trihydrate/ZIF-8 ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

Ratio of Copper (II) nitrate trihydrate/ZIF-8	Copper (ii) nitrate trihydrate (mg)	ZIF-8 (mg)
CZB 1 : 1	500.1	475.3
CZB 3 : 1	1500.3	475.3
CZB 1 : 3	500.1	1425.8
CZB 1 : 6	500.1	2851.6
CZB 4 : 3	500.1	633.7

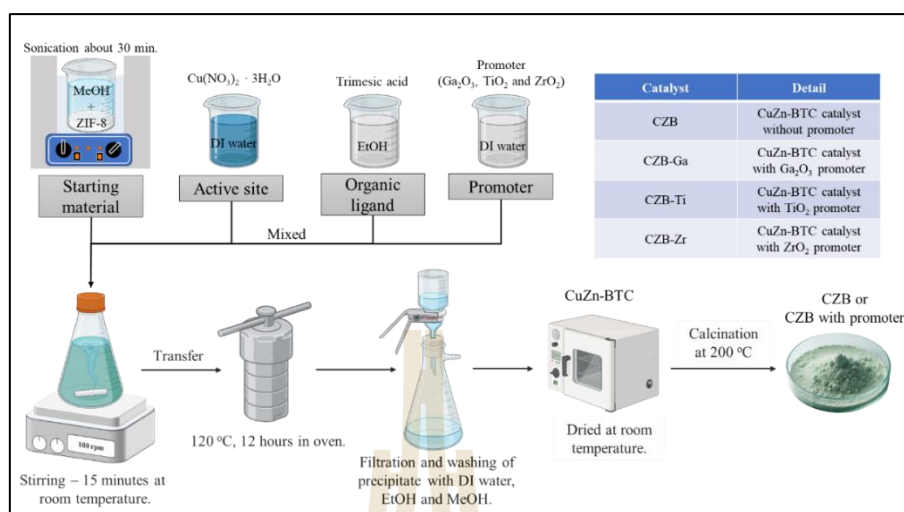
3.2.2.3 ชั่ง Trimesic acid ปริมาณ 241.54 mg ละลายกับเอทานอล 6.91 mL และผสมให้เข้าด้วยแท่งแก้ว

3.2.2.4 นำสารทั้งสามชนิดข้างต้นผสมให้เข้ากันด้วยการปั่นกวนร่วมกันเป็นเวลา 15 min เพื่อให้สารดังกล่าวผสมการโดยสมบูรณ์

3.2.2.5 นำสารละลายที่ได้จากการปั่นกวน ถ่ายโอนใส่ใน Teflon-lined autoclave และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 hour

3.2.2.6 นำของสารละลายสีเขียวที่ได้ไปกรอง และล้างด้วยน้ำกลั่น เอทานอล และเมทานอล อย่างละ 3 ครั้ง โดยใช้สารละลาย 15 ml ตามลำดับ จากนั้นปล่อยให้แห้งด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง

3.2.2.7 นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 200 °C และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนชนิด CZB และเติมด้วยโปรโมเตอร์

3.2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ga ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal)

หลังจากการสังเคราะห์ CZB เป็นวัสดุแท่งนาโนสำเร็จ จึงได้เริ่มดำเนินการเติมตัวโปรโมเตอร์ชนิด Ga₂O₃ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมคุณสมบัติทางกายภาพและเคมี โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.3.1 ชั่ง ZIF-8 ที่ได้จากการสังเคราะห์ข้างต้นปริมาณ 475.3 mg ละลายด้วยเมทานอลปริมาณ 10 mL และนำไปผสมให้เข้ากันอย่างดี โดยใช้เครื่องล้างความถี่สูง (Sonication bath)

3.2.3.2 ชั่ง Copper (II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) ปริมาณ 500 mg ละลายในน้ำกลั่น 7 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว

3.2.3.3 ชั่ง Trimesic acid ปริมาณ 241.5 mg ละลายในเอทานอล 7 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว

3.2.3.4 ชั่ง Gallium nitrate dihydrate (Ga(NO₃)₃ · 2H₂O) ด้วยอัตราส่วนของน้ำหนักรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) เป็น 4.5 9.0 และ 13.5% ผสมในน้ำกลั่น 5 mL

3.2.3.5 นำสารทั้งสี่ชนิดข้างต้นผสมให้เข้ากันด้วยการปั่นกวนร่วมกันเป็นเวลา 15 min เพื่อให้สารดังกล่าวผสมการโดยสมบูรณ์

3.2.3.6 นำสารละลายที่ได้จากการปั่นกวน ถ่ายโอนใส่ใน Teflon-lined autoclave และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 hour

3.2.3.7 นำของสารละลายสีเขียวที่ได้ไปกรอง และล้างด้วยน้ำกลั่น เอทานอล และเมทานอล อย่างละ 3 ครั้ง โดยใช้สารละลาย 15 ml ตามลำดับ จากนั้นปล่อยให้แห้งด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง

3.2.3.8 นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 200 °C และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น

3.2.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal)

หลังจากการสังเคราะห์ CZB เป็นวัสดุแห่งนาโนสำเร็จ จึงได้เริ่มดำเนินการเติมตัวโปรโมเตอร์ชนิด TiO_2 ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมคุณสมบัติทางกายภาพและเคมี โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.4.1 ชั่ง ZIF-8 ที่ได้จากการสังเคราะห์ข้างต้นปริมาณ 475.3 mg ละลายด้วยเมทานอลปริมาณ 10 mL และนำไปผสมให้เข้ากันอย่างดี โดยใช้เครื่องล้างความถี่สูง (Sonication bath)

3.2.4.2 ชั่ง Copper (II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 500 mg ละลายในน้ำกลั่น 6.85 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว

3.2.4.3 ชั่ง Trimesic acid ปริมาณ 241.5 mg ละลายในเอทานอล 7 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว

3.2.4.4 ชั่ง Tetrabutyl Orthotitanate ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) ด้วยอัตราส่วนของน้ำหนักรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เป็น 4 และ 8.0% ผสมในน้ำกลั่น 5 mL

3.2.4.5 นำสารทั้งสี่ชนิดข้างต้นผสมให้เข้ากันด้วยการปั่นกวนร่วมกันเป็นเวลา 15 min เพื่อให้สารดังกล่าวผสมการโดยสมบูรณ์

3.2.4.6 นำสารละลายที่ได้จากการปั่นกวน ถ่ายโอนใส่ใน Teflon-lined autoclave และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 hour

3.2.4.7 นำของสารละลายสีเขียวที่ได้ไปกรอง และล้างด้วยน้ำกลั่น เอทานอล และเมทานอล อย่างละ 3 ครั้ง โดยใช้สารละลาย 15 ml ตามลำดับ จากนั้นปล่อยให้แห้งด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง

3.2.4.8 นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 200 °C และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น

3.2.5 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Zr ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal)

หลังจากการสังเคราะห์ CZB เป็นวัสดุแห้งนาโนสำเร็จ จึงได้เริ่มดำเนินการเติมตัวโปรโมเตอร์ชนิด ZrO_2 ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมคุณสมบัติทางกายภาพและเคมี โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.5.1 ชั่ง ZIF-8 ที่ได้จากการสังเคราะห์ข้างต้นปริมาณ 475 mg ละลายด้วยเมทานอลปริมาณ 10 mL และนำไปผสมให้เข้ากันได้ดี โดยใช้เครื่องล้างความถี่สูง (Sonication bath)

3.2.5.2 ชั่ง Copper (II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) ปริมาณ 500 mg ละลายในน้ำกลั่น 6.85 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว

3.2.5.3 ชั่ง Trimesic acid ปริมาณ 241.5 mg ละลายในเอทานอล 7 mL และกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว

3.2.5.4 ชั่ง Zirconyl (IV) nitrate hydrate ($Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O$) ด้วยอัตราส่วนของน้ำหนักรวมของ ZIF-8 และ Copper (II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) เป็น 4 6 และ 8% ผสมในน้ำกลั่น 5 mL

3.2.5.5 นำสารทั้งสองชนิดข้างต้นผสมให้เข้ากันด้วยการปั่นกวนร่วมกันเป็นเวลา 15 min เพื่อให้สารดังกล่าวผสมการโดยสมบูรณ์

3.2.5.6 นำสารละลายที่ได้จากการปั่นกวน ถ่ายโอนใส่ใน Teflon-lined autoclave และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 hour

3.2.5.7 นำของสารละลายสีเขียวที่ได้ไปกรอง และล้างด้วยน้ำกลั่น เอทานอล และเมทานอล อย่างละ 3 ครั้ง โดยใช้สารละลาย 15 ml ตามลำดับ จากนั้นปล่อยให้แห้งด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง

3.2.5.8 นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น

3.2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก

วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ถึงชนิดของสารประกอบ รูปร่าง และโครงสร้างของผลึกของวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ออกมาได้ โดยใช้รังสีเอ็กซ์ (X-ray) สามารถบอกได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ

3.2.6.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้บรรจุใส่ที่ยึด (Holder) สำหรับใส่ตัวอย่าง และเกลี่ยพื้นผิวตัวอย่างให้เรียบ

3.2.6.2 นำที่ยึด (Holder) ที่บรรจุตัวอย่างเรียบร้อยแล้วใส่ในเครื่องมือวัด XRD โดยศึกษาที่ 2θ เท่ากับ 5 – 80 องศา และ Step size เท่ากับ 0.02° จากนั้นนำผลที่ได้มาศึกษาวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างต่อไป

3.2.7 การศึกษาการพหุติกรมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน (Micromeritics ASAP2020) การวิเคราะห์ระบบจะทำการศึกษาพหุติกรมและปริมาณการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน ที่สภาวะคงที่ (Equilibrium) โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

3.2.7.1 บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ลงใน Sample Tube บันทึกน้ำหนักก่อนทำการเข้ากระบวนการเตรียมตัวอย่าง โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 30 min และเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 120°C เป็นเวลา 360 min ภายใต้สุญญากาศ เพื่อไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนต่างๆ ออกจากตัวอย่าง

3.2.7.2 ศึกษาพหุติกรมการดูดซับของไนโตรเจน โดยศึกษาที่ค่า P/P_0 อยู่ในช่วง 0.001 ถึง 0.995 โดยที่ค่า P_0 คือค่าความอิ่มตัวของสาร ที่อุณหภูมิ -196°C เมื่อการวิเคราะห์เสร็จสิ้น จะได้ผลไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณของรูพรุนต่อไป

3.2.8 ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ทำงานภายใต้สภาวะสุญญากาศสูงสามารถรองรับการถ่ายภาพตัวอย่างที่มีความละเอียดสูงได้เป็นอย่างดี ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

3.2.8.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการวิเคราะห์มาเก็บในตู้ดูดความชื้น (Desiccator) ก่อนวิเคราะห์ 1 วัน เพื่อลดการสะสมประจุ (Charging effect) อันส่งผลต่อการบันทึกภาพ

3.2.8.2 นำตัวเร่งปฏิกิริยามาติดบนแท่นติดตัวอย่างที่มี (Carbon tape) อยู่ ปิดด้วยแปรงเบาๆ จนทั่ว และสุดท้ายเป่าผงส่วนเกินที่เหลือด้วยที่เป่าลม (Blower) เพื่อป้องกันการปนเปื้อนภายในกล้องจุลทรรศน์

3.2.8.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ติดบนแท่นตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว ฉาบด้วยโลหะแพลตทินัม (Pt) ด้วยความหนาพอดี จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาติดตั้งในเครื่องมือ เพื่อศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อไป

3.2.9 การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed Reduction: TPR)

การศึกษาพฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed Reduction: TPR) เป็นเทคนิคที่ให้ความร้อนกับตัวอย่างภายใต้การไหลของแก๊ส 5% H_2 /Ar แล้วให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ เทคนิคนี้ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรีดิวซ์ได้มากแค่ไหนภายใต้การไหลของไฮโดรเจน โดยใช้เครื่องมือ Bel-Cat รุ่น Basic มีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

3.2.9.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 g บรรจุใส่ในหลอดทดลอง (U tube)

3.2.9.2 เมื่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ขั้นตอนแรกคือการไล่ความชื้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 120 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C /min เป็นเวลา 1 hour ภายใต้การไหลของอาร์กอน 30 mL/min

3.2.9.3 เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จจะเริ่มกระบวนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H_2 /Ar (5% vol/ 95% vol, 30 mL/min) โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C /min

3.2.10 การวิเคราะห์พฤติกรรมการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed desorption: H_2 -TPD และ CO_2 -TPD)

H_2 -TPD และ CO_2 -TPD เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการคายซับทางเคมีของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการศึกษาความเป็นกรดและเบสบนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังนี้

3.2.10.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 g บรรจุใส่ในหลอดทดลอง (U tube)

3.2.10.2 เมื่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ขั้นตอนแรกคือการไล่ความชื้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 120 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C /min เป็นเวลา 1 hour ภายใต้การไหลของอาร์กอน 30 mL/min

3.2.10.3 เมื่อเตรียมตัวอย่างเสร็จจะเริ่มกระบวนการรีดิวซ์ตัวอย่างด้วย H_2 /Ar (5% vol/ 95% vol, 30 mL/min) เพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 350 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C /min เป็นเวลา 90 min และรอให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้องภายใต้การไหลของฮีเลียม (30 mL/min)

3.2.10.4 ต่อมาทำให้ตัวอย่างอิมตัวภายใต้การไหลของ H_2 /Ar (5% vol/ 95% vol, 30 mL/min) สำหรับการวัด H_2 -TPD และคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ (30 mL/min) ในการวัด CO_2 -TPD เป็นระยะเวลา 4 hour และไล่แก๊สที่คงเหลืออยู่ในระบบด้วยฮีเลียมเป็นเวลา 1 hour (30 mL/min)

3.2.10.5 จากนั้นจึงเริ่มกระบวนการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 800 °C และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 10 min ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C /min ภายใต้การไหลของฮีเลียม (30 mL/min)

3.2.11 การดูดซับของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (Dissociative Nitrous Oxide Adsorption Technique)

การดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์ (Dissociative Nitrous Oxide Adsorption) คือ เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายของทองแดง

3.2.11.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 100 mg บรรจุใส่ในหลอดทดลอง (U tube)

3.2.11.2 เมื่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ขั้นตอนแรกคือการไล่ความชื้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 120 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C /min เป็นเวลา 1 hour ภายใต้การไหลของอาร์กอน 30 mL/min

3.2.11.3 เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จจะเริ่มกระบวนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วย H₂/Ar (5% vol/ 95% vol, 30 mL/min) โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 300 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C /min เป็นเวลา 1 hour

3.2.11.4 ต่อมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันทองแดงด้วย N₂O/He (10% vol/ 90% vol) ที่อุณหภูมิ 60 °C ภายใต้การอัตราการไหล 50 mL/min เป็นเวลา 1 hour เมื่อครบเวลารอให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง

3.2.11.5 และเริ่มกระบวนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนขั้นตอนที่ 2 อีกครั้ง โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแสดงในสมการที่ 2.11 – 2.13 และการคำนวณการกระจายตัวของทองแดง การหาพื้นที่ผิวของทองแดง และขนาดของอนุภาคสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.14 – 2.18

3.2.12 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการ O₂ Passivation

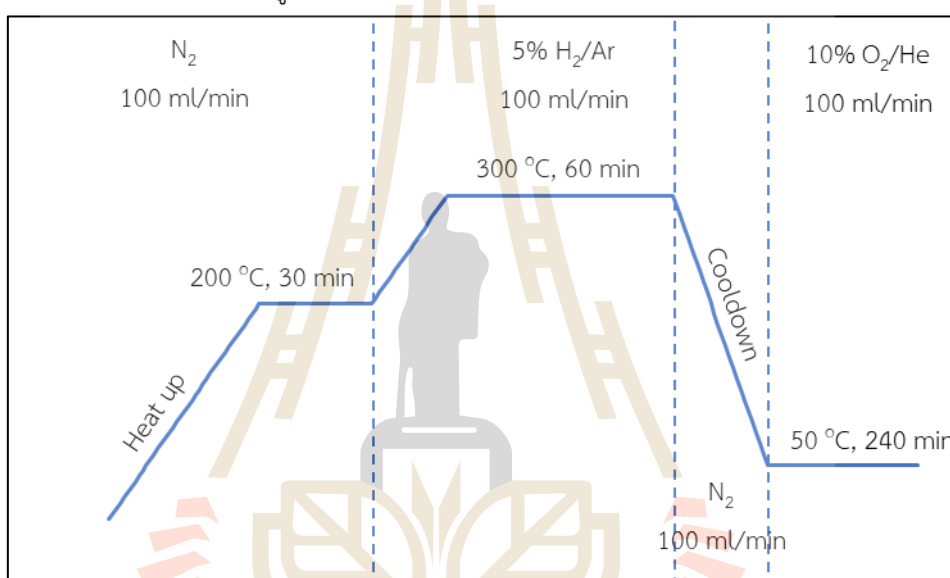
รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนความเข้มข้นต่ำเพื่อเปลี่ยนสภาพของ CuO ให้เป็น Cu²⁺ และทำการ O₂ Passivation ด้วยออกซิเจนความเข้มข้นต่ำ เพื่อปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งมีผลต่อการถ่ายโอนและกักเก็บโมเลกุลของสารตั้งต้นนั้นรวมถึงความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ก่อนนำไปใช้ในการผลิตเมทานอล

3.2.12.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.7 g บรรจุใส่ในเตาเผา และให้ความร้อนไปที่ 200 °C ภายใต้การไหลของไนโตรเจน (100 mL/min) เป็นเวลา 30 min

3.2.12.2 เพิ่มอุณหภูมิจาก 200 เป็น 300 °C ภายใต้การไหลของ H₂/Ar (5% vol/95% vol, 100 mL/min) เป็นเวลา 1 hour และปล่อยให้ระบบเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิ 50 °C ภายใต้การไหลของไนโตรเจน (100 mL/min)

3.2.12.3 เมื่ออุณหภูมิลดลงเหลือ 50 °C จึงเริ่มกระบวนการ passivation โดยปล่อยให้ O₂/He (5% vol/95% vol, 100 mL/min) ไหลผ่านตัวอย่าง เป็นเวลา 4 hour จากนั้นบรรจุใส่ขวดและเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น

โดยกระบวนการรีดิวซ์และ O₂ passivation สามารถสร้างแผนภาพโดยภาพรวมของกระบวนการได้โดยแสดงในรูปที่ 3.4



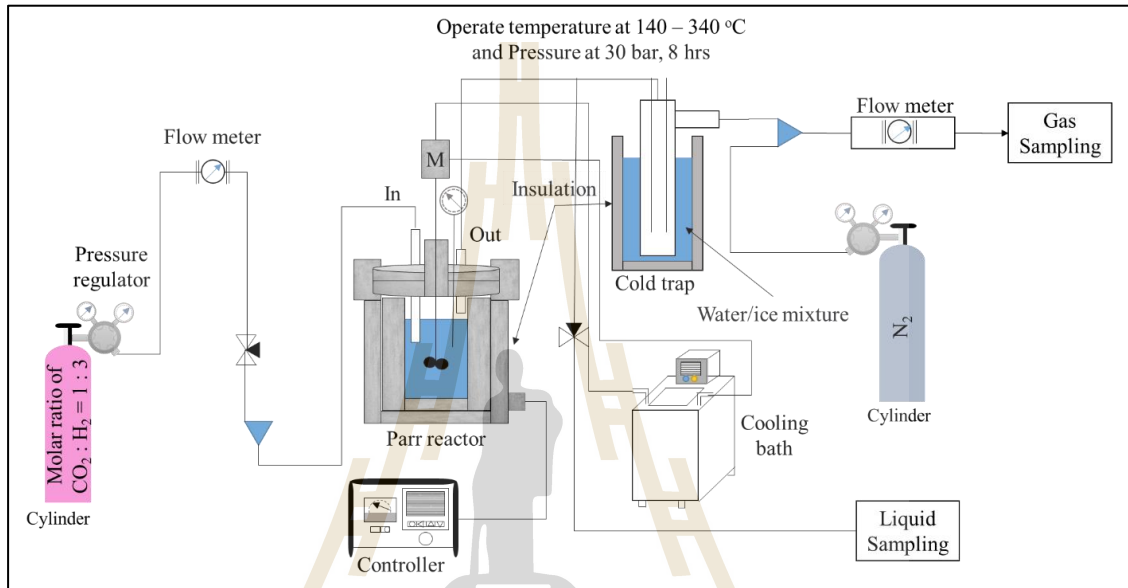
รูปที่ 3.4 ขั้นตอนในการรีดิวซ์และเคลือบผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (O₂ Passivation)

3.2.13 การทดสอบประสิทธิภาพในการผลิตเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี (Slurry reactor)

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบด้วยเครื่อง Mechanically Agitated Slurry Reactor ซึ่งเป็นท่อทรงกระบอกแบบเหล็กสแตนเลส (Stainless-steel) (63 มิลลิเมตร, 250 mL) ในการทดสอบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 50 mg และใช้บิวทานอลซึ่งเป็น ตัวกลางของเหลว (Liquid media) ในปริมาณ 100 mL โดยแก๊สที่เป็นสารตั้งต้นคือแก๊สผสมมีอัตราส่วนของแก๊ส CO₂ และ H₂ เป็น 1 ต่อ 3 ต่อปริมาตร

หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนเรียบร้อยแล้ว จะทำการทดสอบประสิทธิภาพโดยการศึกษาค่าของอุณหภูมิ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID (Perkin Elmer Clarus500) ที่ใช้คอลัมน์ชนิด Elite-WAX (polyethylene glycol) ที่มีความยาว 30 เมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มม. และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สพา สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สจะถูกรีเคราห์ด้วยเทคนิค GC-TCD (Agilent 7820A) ที่ใช้คอลัมน์ชนิด HP-PLOT Molesieve Columns ที่มีความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.53 มม. และความหนาของฟิล์ม 12 ไมโครเมตร โดยใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สพา เครื่องมือและระบบที่ใช้ในการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาจะแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรี (Slurry reactor)

บทที่ 4

การวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล

ในบทนี้คือการวิเคราะห์และอภิปรายผลการศึกษา โดยแบ่งออกเป็นทั้งหมดสี่ประเด็นได้แก่ ประเด็นที่หนึ่งการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรต ไทไฮเดรต สำหรับใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ประเด็นที่สองการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาวัสดุตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ประเด็นที่สามการศึกษาอัตราส่วนของโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับเติมในตัวเร่งปฏิกิริยา และประเด็นสุดท้ายคือการศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์แต่ละชนิด ซึ่งแสดงดังต่อไปนี้

4.1 การศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุชนิด ZIF-8

การศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุชนิด ZIF-8 เนื่องจากคุณสมบัติเด่นหลายประการ เพื่อให้การประยุกต์ใช้งาน ZIF-8 เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องสังเคราะห์ ZIF-8 ให้มีความบริสุทธิ์และมีคุณสมบัติตรงตามที่ต้องการ ในส่วนนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์ ZIF-8 ด้วยกระบวนการที่เหมาะสม และทำการวิเคราะห์เพื่อยืนยันคุณลักษณะสำคัญต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับด้วยไนโตรเจนเพื่อศึกษาพื้นที่ผิวและความพรุน การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกและความบริสุทธิ์ รวมถึงการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) เพื่อสังเกตสัญญาณวิทยาและองค์ประกอบของวัสดุ การศึกษานี้จะแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการสังเคราะห์ ZIF-8 ที่มีคุณภาพสูง ซึ่งจะเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการนำไปใช้งานต่อไป

4.1.1 ไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน และการกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุชนิด ZIF-8

ผลการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนของตัวอย่าง ZIF-8 ในรูปที่ 4.1(a และ b) แสดงให้เห็นลักษณะสำคัญหลายประการที่ยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ ZIF-8 ที่มีคุณภาพสูง

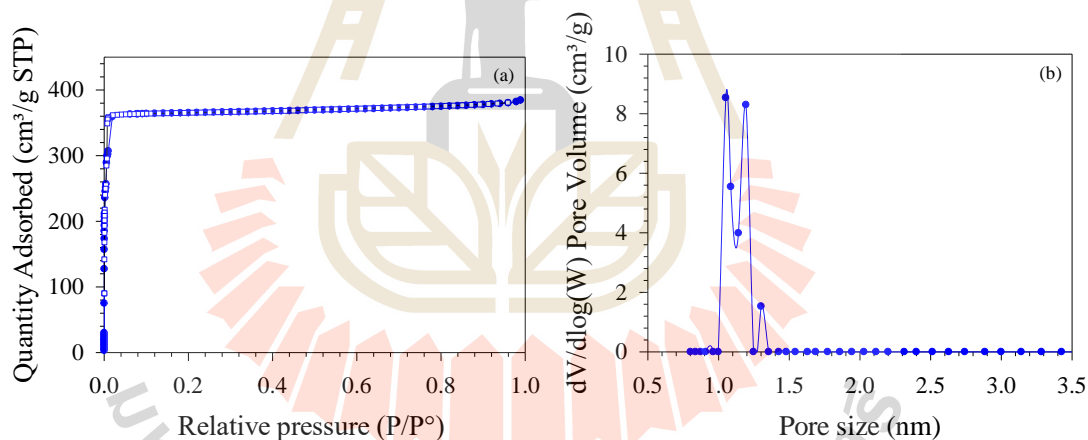
ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับของ N_2 แสดงลักษณะแบบ Type I ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดไมโคร โดยปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ($p/p^0 < 0.1$) และเข้าสู่ภาวะอิ่มตัวที่ความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นไป ($p/p^0 > 0.9$) แสดงถึงการเติมเต็มรูพรุนขนาดไมโครอย่างสมบูรณ์

รูปแบบการกระจายตัวของ ZIF-8 มีรูพรุนขนาดเล็กกว่า 2 nm เป็นส่วนใหญ่ โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 1.1-1.2 nm ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของวัสดุ ZIF-8

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ที่วัดได้ 1439 m²/g และปริมาตรรูพรุนรวม 0.59 cm³/g แสดงถึงความพรุนสูงของวัสดุ ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่รายงานในวรรณกรรมสำหรับ ZIF-8 ที่มีความบริสุทธิ์สูง (He et al., 2014; López-Domínguez et al., 2017)

และยังเห็นได้ว่าไม่มี hysteresis loop ระหว่างเส้นการดูดซับและการคายซับซึ่งว่า ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างรูพรุนที่สม่ำเสมอและมีขนาดเล็กมาก โดยไม่มีรูพรุนขนาดกลางหรือรูพรุนที่มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ อันเนื่องมาจากการเจือปนของวัสดุอื่นๆ ที่ไม่ได้ถูกทำความสะอาดไปจนหมด ลักษณะนี้สอดคล้องกับโครงสร้างที่เป็นอุดมคติของ ZIF-8 และแสดงให้เห็นว่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนสามารถผันกลับได้อย่างสมบูรณ์

ผลการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนทั้งหมดนี้ยืนยันว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างและสมบัติความพรุนตรงตามลักษณะของ ZIF-8 ที่มีความบริสุทธิ์และคุณภาพสูง ทำให้เห็นว่าวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ในการผลิต ZIF-8 ที่มีคุณสมบัติตามต้องการ ซึ่งสามารถยืนยันเพิ่มเติมได้ด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDS ดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.1 (a) ไอโซเทอมการดูดซับของไนโตรเจนที่ -196 °C และ (b) การกระจายตัวของรูพรุนของ ZIF-8

4.1.2 วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) ของวัสดุ ZIF-8

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ZIF-8 ในรูปที่ 4.2 ที่สังเคราะห์ได้แสดงพิกที่ชัดเจนและคมชัด ซึ่งบ่งชี้ถึงความเป็นผลึกสูงของตัวอย่าง โดยตำแหน่งของพิกทั้งหมดสอดคล้องกับรูปแบบที่จำลอง (Simulation) ขึ้นอย่างดีเยี่ยม แสดงถึงความบริสุทธิ์สูงของเฟสผลึก ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้

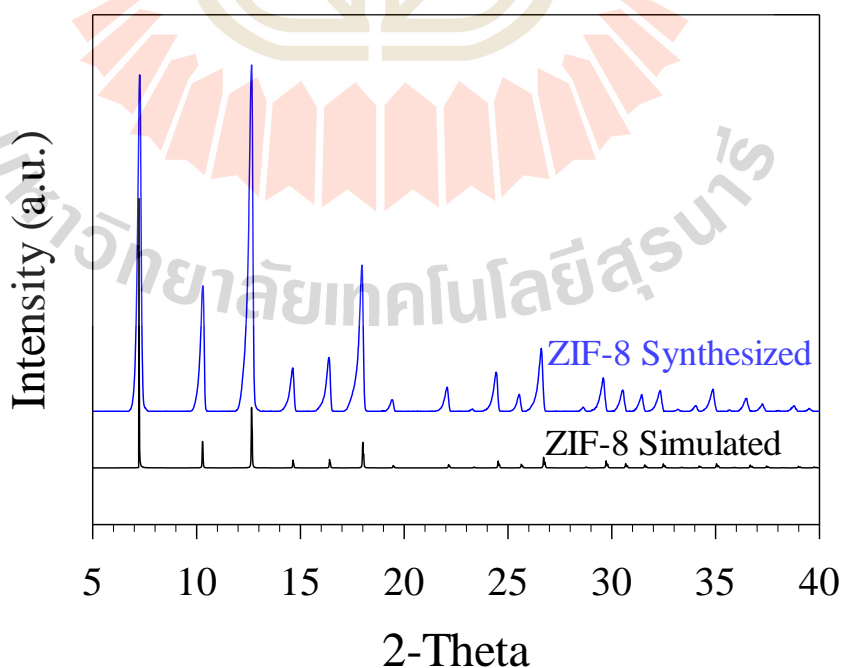
พีคหลักที่สำคัญปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.52° 10.53° 12.90° 14.86° 16.60° 18.21° 22.21° 24.66° และ 26.82° ซึ่งสามารถกำหนดดัชนีมิลเลอร์ได้เป็น (011) (002) (112) (002) (013) (222) (114) (233) และ (134) ตามลำดับ (Kaur et al., 2017; Si et al., 2018) ตำแหน่งและความเข้มสัมพัทธ์ของพีคเหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกของ ZIF-8

ความเข้มของพีคที่สูงโดยเฉพาะที่มุม 2θ ต่ำๆ แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นระเบียบสูงของโครงสร้างผลึกในระยะยาว นอกจากนี้ ไม่พบพีคอื่นๆ ที่ไม่สามารถระบุได้ ซึ่งยืนยันว่าไม่มีเฟสเจือปนหรือสารตั้งต้นตกค้างในตัวอย่าง

การที่พีคทุกตำแหน่งในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ตรงกับรูปแบบที่จำลองขึ้นอย่างสมบูรณ์ แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของ ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้มีความสมบูรณ์สูง ไม่มีความบกพร่องของโครงสร้างที่สำคัญ

XRD นี้สอดคล้องและสนับสนุนผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับไนโตรเจนก่อนหน้านี้ในรูปที่ 4.1(a และ b) ยืนยันว่าวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้สามารถผลิต ZIF-8 ที่มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ มีความบริสุทธิ์สูง และมีคุณสมบัติตรงตามทฤษฎี ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้ได้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและการกระจายขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอดังที่พบในการวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับของไนโตรเจน

โดยสรุป ผลการวิเคราะห์ XRD นี้ให้หลักฐานเชิงโครงสร้างที่แข็งแกร่งเพิ่มเติม ยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ ZIF-8 ที่มีคุณภาพสูงและมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป



รูปที่ 4.2 XRD pattern ของวัสดุชนิด ZIF-8

4.1.3 ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และการกระจายตัวของธาตุต่างๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS

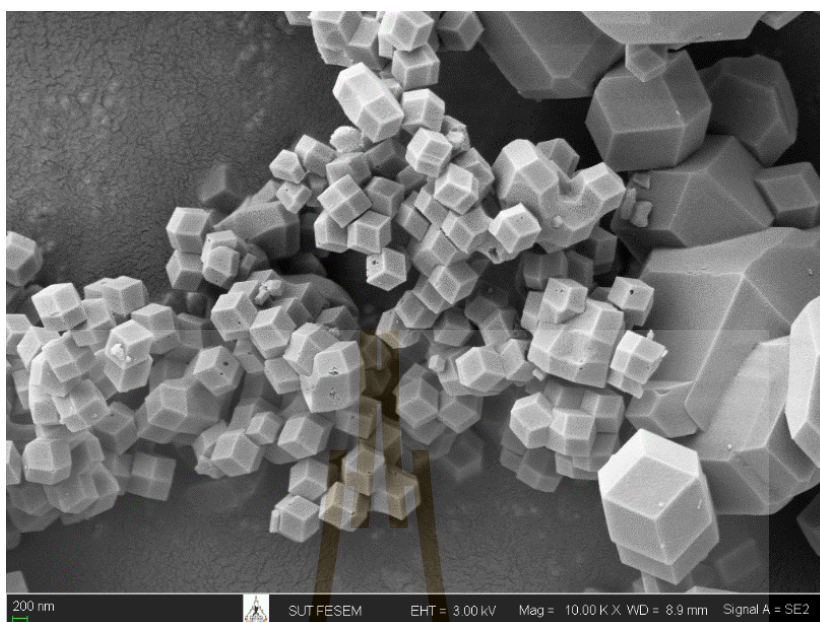
ภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกทรงสี่เหลี่ยมที่มีเหลี่ยมมุมชัดเจน ซึ่งเป็นลักษณะของผลึก ZIF-8 อนุภาคมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ และกระจายตัวดี ไม่เกิดการจับตัวเป็นก้อนใหญ่ แสดงถึงการควบคุมการเติบโตของผลึกที่ดีในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์

การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแสดงให้เห็นว่า ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (D_0) อยู่ที่ 713 nm โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (σ_{SD}) เท่ากับ 1.5 nm เห็นได้ว่าขนาดของอนุภาคนั้นกระจายตัวในช่วงแคบๆ โดยส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 200-400 nm ซึ่งสอดคล้องกับขนาดที่สังเกตได้จากภาพ SEM

ขนาดอนุภาคในระดับไมโครเมตรนี้เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานหลายด้าน เช่น การดูดซับแก๊สและการกักเก็บสารโมเลกุลขนาดเล็ก รวมถึงการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและช่องว่างระหว่างอนุภาคที่เพียงพอสำหรับการแพร่ของโมเลกุลเป้าหมาย

ความสม่ำเสมอของรูปร่างและขนาดอนุภาคที่สังเกตได้จากทั้งภาพ SEM และกราฟการกระจายตัว ซึ่งการวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 4.2 ที่แสดงถึงความเป็นผลึกสูงและความบริสุทธิ์ของเฟส ZIF-8 นอกจากนี้ ยังสนับสนุนผลการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนที่แสดงถึงความพรุนสูงและรูพรุนที่สม่ำเสมอ ในรูปที่ 4.1 (a และ b)

จาก SEM และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนี้ให้หลักฐานเชิงสนับสนุนวิธานที่สำคัญ ยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ ZIF-8 ที่มีคุณภาพสูง มีความสม่ำเสมอของขนาดและรูปร่าง ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ต่อไป ผลการวิเคราะห์ทั้งหมดสอดคล้องกันเป็นอย่างดีแสดงให้เห็นถึงความน่าเชื่อถือ โดยทั้งหมดนี้ทำให้เห็นภาพรวมของคุณสมบัติของ ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของวัสดุชนิด ZIF-8

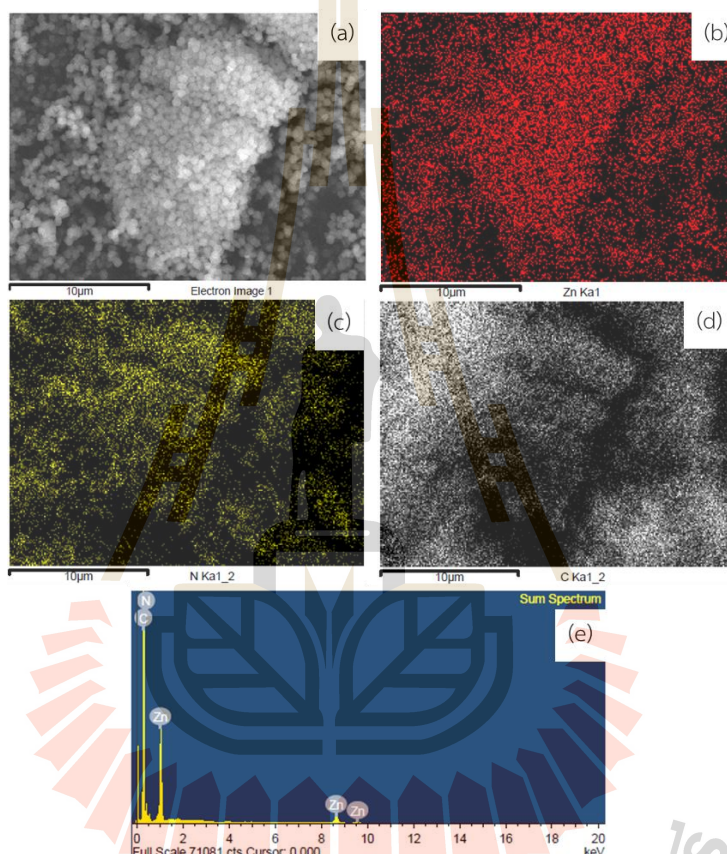
ภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 4.4(a) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของ ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้ อนุภาคมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนของผลึกขนาดเล็กที่เกาะกันอย่างหลวมๆ สังเกตได้ว่าอนุภาคแต่ละอนุภาคมีขนาดประมาณ 200-400 นาโนเมตร

การกระจายตัวของธาตุสังกะสี ในรูปที่ 4.4(b) แสดงให้เห็นการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณที่วิเคราะห์ ความเข้มของสัญญาณที่สูงและสม่ำเสมอซึ่งถึงปริมาณสังกะสีที่สูงและการกระจายตัวที่ดีในโครงสร้าง ZIF-8 สิ่งนี้สำคัญมากเนื่องจากสังกะสีเป็นศูนย์กลางโลหะที่สำคัญในการเชื่อมต่อตัวเชื่อม 2-Methylimidazole ที่เป็นตัวเชื่อมในการสร้างโครงข่าย 3 มิติของ ZIF-8

แผนที่ธาตุไนโตรเจน ในรูปที่ 4.4(c) และคาร์บอน ในรูปที่ 4.4(d) แสดงการกระจายตัวที่สอดคล้องกับสังกะสี ยืนยันการก่อตัวของโครงสร้าง ZIF-8 ที่สมบูรณ์ ความเข้มของสัญญาณไนโตรเจนที่สูงเป็นพิเศษบ่งชี้ถึงการเชื่อมต่อที่ดีระหว่างไอออนสังกะสีและหมู่ 2-Methylimidazole ผ่านพันธะ Zn-N ส่วนการกระจายตัวของคาร์บอนที่สม่ำเสมอแสดงถึงความสมบูรณ์ของโครงสร้างตัวเชื่อมอินทรีย์

สเปกตรัม EDS ในรูปที่ 4.4(e) ให้ข้อมูลเชิงปริมาณเกี่ยวกับองค์ประกอบธาตุของ ZIF-8 พิกที่โดดเด่นของสังกะสี ไนโตรเจน และคาร์บอนยืนยันความบริสุทธิ์ของวัสดุ อัตราส่วนความเข้มของพีกสอดคล้องกับสูตรโมเลกุลทางทฤษฎีของ ZIF-8 ($Zn(C_4H_5N_2)_2$) การปรากฏของพีกออกซิเจนเล็กน้อยอาจบ่งชี้ถึงการดูดซับน้ำหรือออกซิเจนที่พื้นผิว ซึ่งเป็นเรื่องปกติสำหรับวัสดุที่มีความพรุนสูง ตัวอย่างเช่น ZIF-8

ผลการวิเคราะห์ SEM-EDS นี้ให้ข้อมูลเชิงลึกที่สำคัญเกี่ยวกับโครงสร้างระดับนาโน และองค์ประกอบทางเคมีของ ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้ ยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง มีการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ และมีโครงสร้างระดับโมเลกุลที่สมบูรณ์ ข้อมูลนี้เสริมและสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ ทำให้เห็นภาพรวมของคุณสมบัติของ ZIF-8 ที่สังเคราะห์ได้อย่างครอบคลุมและลึกซึ้งยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นองค์ความรู้ในการนำวัสดุดังกล่าวที่สามารถสังเคราะห์ได้ นำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป



รูปที่ 4.4 (a) ภาพ SEM ของวัสดุชนิด ZIF-8 (b-d) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ และ (e) สเปกตรัมรวม

4.2 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรต ไตไฮเดรต

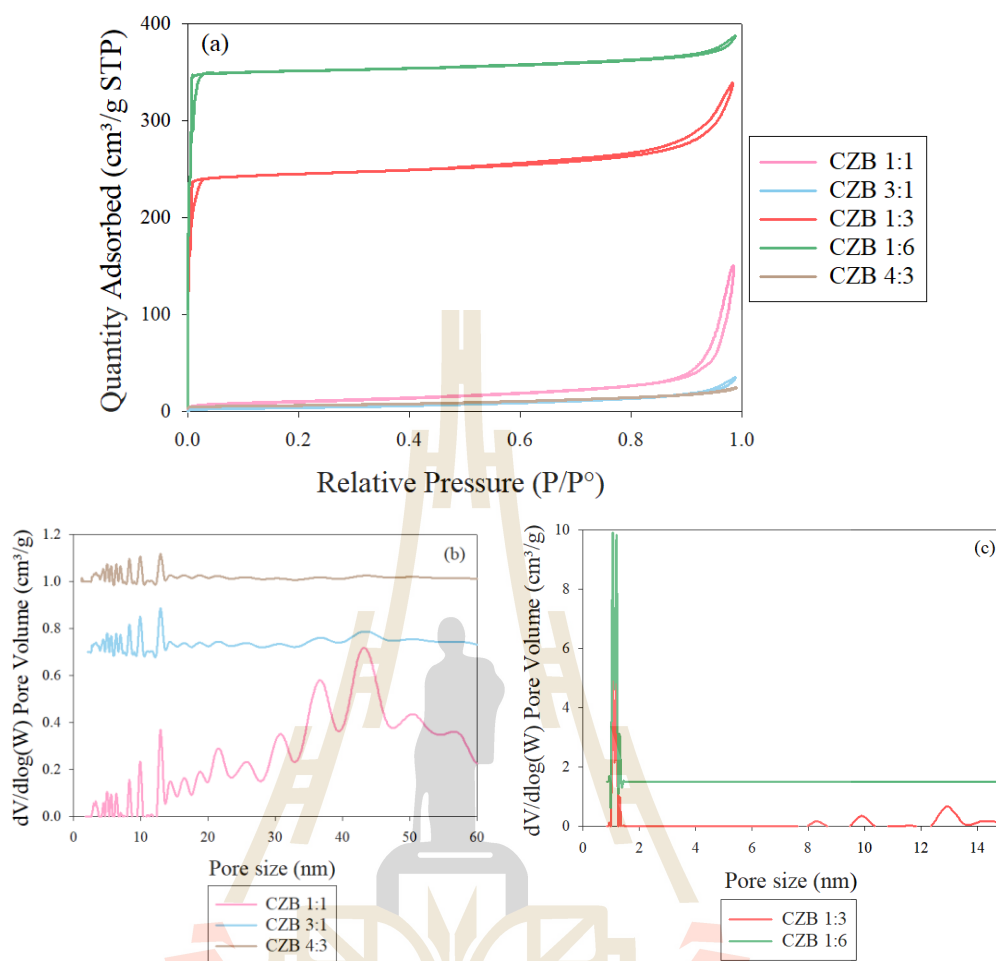
4.2.1 ไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน และการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรต ไตไฮเดรตต่างกัน

เมื่อพิจารณาไอโซเทอมของการดูดซับของไนโตรเจน แสดงในรูปที่ 4.5(a) พบว่าตัวอย่าง CZB 1:3 และ 1:6 ที่มีสัดส่วน ZIF-8 สูงกว่า มีลักษณะการดูดซับเป็นแบบที่ 1 ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งบ่งชี้ถึงวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดไมโคร (microporous) โดยมีการดูดซับสูงที่ความดันต่ำ ($P/P_0 < 0.1$) และที่ความดันมากขึ้นจึงมีการดูดซับเล็กน้อย (Bahadur et al., 2015)

ขณะที่ตัวอย่างที่มีสัดส่วน ZIF-8 ต่ำกว่าหรือใกล้เคียงกับคอปเปอร์ไนเตรต ไทไฮเดรต (CZB 1:1 3:1 และ 4:3) มีลักษณะการดูดซับเป็นแบบที่ 3 ซึ่งที่ความดันต่ำไม่มีการดูดซับมากพอ แต่มีการดูดซับเพิ่มขึ้นที่ความดันสูง บ่งชี้ถึงวัสดุมีโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) หรือขนาดใหญ่ (microporous) (Calzaferri et al., 2021) ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของรูพรุน แสดงในรูปที่ 4.5(c) สอดคล้องกับลักษณะไอโซเทอม โดยตัวอย่าง CZB 1:3 และ 1:6 มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนหลักอยู่ในช่วงขนาดเล็ก (< 2 nm) ขณะที่ตัวอย่างอื่นๆ มีขนาดรูพรุนกว้างกว่าในช่วงขนาดกลาง (2-50 nm) และขนาดใหญ่ (> 50 nm) ในตารางแสดงที่ 4.1 มีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนของ ZIF-8 ลดลง โดย CZB 1:6 มีค่าสูงสุด ($1422 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$) ใกล้เคียงกับ MOFs เริ่มต้นอย่าง ZIF-8 แสดงในรูปที่ 4.5 แสดงถึงการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนด้วยเทคนิค BET ได้พื้นที่ผิวเท่ากับ $1439 \text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งยังสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ใกล้เคียง (Panchariya et al., 2018) ในขณะที่ CZB 4:3 ที่มีสัดส่วน Cu สูงสุด มีค่าต่ำที่สุด ($21 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$)

จากข้อมูลข้างต้นเห็นได้ว่า การเพิ่มสัดส่วนของ ZIF-8 มีผลให้วัสดุ CZB ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีโครงสร้างรูพรุนและคุณสมบัติใกล้เคียงกับ ZIF-8 มากขึ้น ในทางกลับกันการเพิ่มสัดส่วนของคอปเปอร์ไนเตรต ไทไฮเดรตมากเกินไป อาจทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคทองแดง ที่ไม่เกิดโครงสร้างผลึก ส่งผลให้วัสดุมีความพรุนต่ำและพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ามาจากการรวมตัวของอนุภาคไปอุดตันบริเวณรูพรุนต่างๆของวัสดุ (Xu et al., 2011; Y. Zhang et al., 2013) ผลการทดลองชี้ให้เห็นความสำคัญของการควบคุมสัดส่วนระหว่าง ZIF-8 และ Cu precursor ให้เหมาะสม เพื่อให้ได้วัสดุ CZB วัสดุตามที่ออกแบบไว้ ทั้งนี้หากสัดส่วนของ ZIF-8 สูงเกินไป อาจไม่สามารถแทนที่ด้วย BTC ได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่ถ้าสัดส่วนของ Cu สูงเกินไป ก็อาจเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ได้

การควบคุมสัดส่วนระหว่าง ZIF-8 และ Cu precursor ให้เหมาะสมจึงจำเป็นต่อการสังเคราะห์วัสดุ CZB ที่มีโครงสร้างผลึกและความพรุนตามที่ต้องการ เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง ในการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น นอกจากจะต้องพิจารณาถึงโครงสร้างและความพรุนของวัสดุแล้ว ยังจำเป็นต้องพิจารณาถึงกลไกการเร่งปฏิกิริยาและบทบาทของตำแหน่งกัมมันต์ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย (L. Zhao et al., 2024) ซึ่งหากสามารถศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวขั้นสูงอื่นๆ ร่วมด้วย เช่น TPR และ CO_2 chemisorption จะช่วยให้สามารถเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับประสิทธิภาพเชิงกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนและลึกซึ้งยิ่งขึ้น อันจะเป็นประโยชน์อย่างมากต่อการพัฒนาและปรับปรุงวัสดุชนิด CZB ให้มีความสามารถสูงสุดสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต



รูปที่ 4.5 (a) ไอโซเทอมการดูดซับของไนโตรเจนที่ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (b-c) การกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่างทั้งหมด

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

Catalyst	Surface area (m ² /g) ^a	Pore volume (cm ³ /g) ^a	Pore size (nm) ^a
CZB 1:1	33.67	0.12	55.47
CZB 3:1	12.38	0.04	90.58
CZB 1:3	988.47	0.47	1.92
CZB 1:6	1,422.30	0.58	1.32
CZB 4:3	21.94	0.03	96.76

^a ทดสอบด้วย N₂ adsorption-desorption ที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.2.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมการณ์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรต ไทไฮเดรตต่างกัน (Temperature Programmed Reduction: TPR)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่มีอัตราส่วน Cu:Zn แตกต่างกัน แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ (H_2 consumption) แสดงลำดับต่อไปนี้ CZB 3:1 > CZB 1:1 > CZB 1:3 > CZB 4:3 > CZB 1:6 โดยตัวอย่างที่มีสัดส่วนของ Cu สูงกว่าอย่าง CZB 3:1 และ 1:1 มีค่า H_2 consumption สูงที่สุด (109.12 และ 105.92 mmol H_2 /g ตามลำดับ) ในขณะที่ CZB 1:6 ที่มีสัดส่วนของ ZIF-8 สูงสุด มีค่าต่ำที่สุดเพียง 12.53 mmol H_2 /g

ค่าปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ที่สูง สามารถบ่งชี้ได้ว่าตัวอย่างมีปริมาณ CuO ที่สามารถรีดิวซ์ได้มากกว่า ซึ่งแสดงถึงปริมาณอนุภาค Cu ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (T. Qi et al., 2021; Sun et al., 2020) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของ Cu precursor ในขั้นตอนการสังเคราะห์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณ Cu active site สูงขึ้น จะเห็นได้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของ ZIF-8 อาจส่งผลให้ Cu มีปริมาณไม่มากพอ ทำให้ไม่สามารถแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้ CZB 1:6 มีปริมาณ CuO ที่พร้อมรีดิวซ์ได้น้อยที่สุด

จากรูปที่ 4.6 TPR profile พบว่ามีพีคหลักที่อุณหภูมิประมาณ 200-350°C ซึ่งประกอบด้วยพีคย่อย 2 พีค โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำกว่าเกิดจากการรีดักชันของ CuO เป็น Cu ตามสมการ $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ ส่วนพีคที่อุณหภูมิสูงกว่าเกิดจากการรีดักชันของ Cu_2O เป็น Cu ตามสมการ $Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O$ ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าในการรีดิวซ์ เนื่องจาก Cu_2O มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า CuO (J. Y. Kim et al., 2003)

จากวัสดุ CZB 3:1 และ CZB 1:1 พบว่าทั้งสองตัวอย่างมีปริมาณ Cu ที่สูง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการรีดิวซ์ที่ดีเยี่ยมของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ การที่มีช่วงอุณหภูมิการรีดิวซ์ที่กว้าง (190 – 360°C) สะท้อนถึงกลไกการรีดิวซ์ที่หลากหลายและซับซ้อนของอนุภาค Copper ซึ่งรวมถึงการรีดิวซ์อนุภาคที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวและภายในโครงสร้างของตัวรองรับ ตลอดจนการรวมตัวกันของอนุภาค Copper เป็นคลัสเตอร์ขนาดใหญ่ ความหลากหลายของกลไกเหล่านี้ส่งผลให้จำเป็นต้องใช้ช่วงอุณหภูมิที่กว้างในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้สมบูรณ์

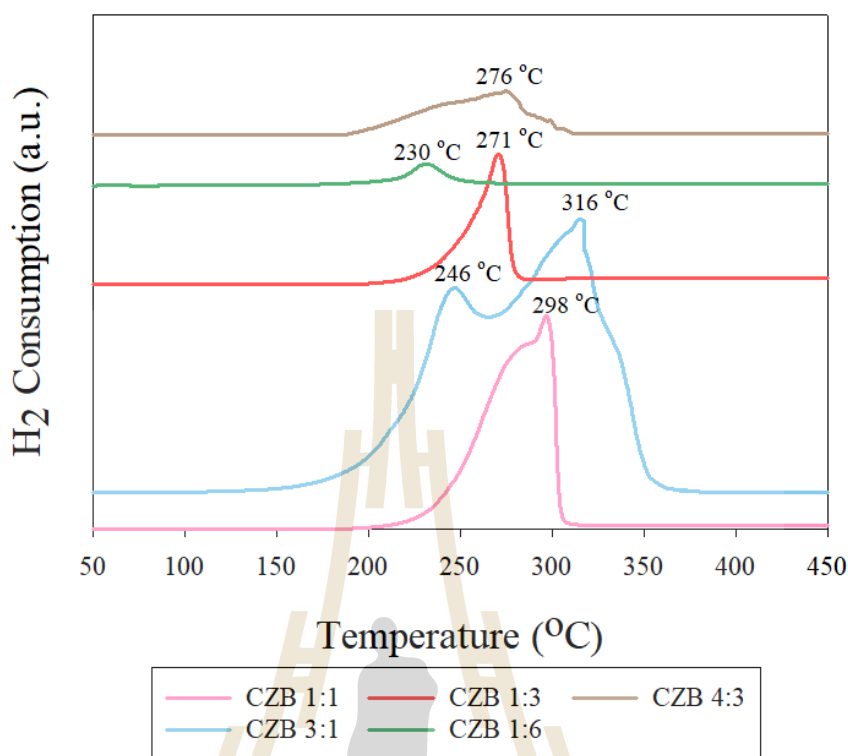
สิ่งที่น่าสนใจคือ อุณหภูมิของพีคสูงสุด (T_{max}) มีค่าแตกต่างกันในแต่ละตัวอย่าง โดยเฉพาะ CZB 1:6 ที่มี T_{max} ต่ำที่สุดที่ 230°C ซึ่งอาจเกิดจากอนุภาค CuO ในตัวอย่างนี้มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดี จึงสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำกว่า (Sun et al., 2020) ทั้งนี้เป็นผลจากการมีสัดส่วนของ ZIF-8 ที่สูงกว่า ซึ่งช่วยยับยั้งการเติบโตและการเกาะกลุ่มของอนุภาค CuO ระหว่างการสังเคราะห์และการเผาแคลไซน์ ในขณะที่ตัวอย่างที่เหลือซึ่งมีสัดส่วนของ Cu สูงกว่า จะมี T_{max} ที่

อุณหภูมิสูงกว่า 270°C ซึ่งบ่งชี้ว่าอนุภาค CuO มีแนวโน้มที่จะมีขนาดใหญ่ขึ้นและเกาะกลุ่มกันมากขึ้น ส่งผลให้อนุภาคเหล่านี้รีดิวซ์ได้ยากขึ้นและต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้น

เมื่อนำผลการวิเคราะห์ TPR มาพิจารณาร่วมกับผลการวิเคราะห์ N_2 adsorption-desorption isotherm และ pore size distribution ดังผลการวิเคราะห์ในรูปที่ 4.5(a-c) แสดงว่ามีความสอดคล้องกัน โดยตัวอย่าง CZB 1:6 ที่มีสัดส่วนของ ZIF-8 สูงสุด จะมีความพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สุด ในขณะที่เดียวกันก็มีการกระจายตัวของอนุภาค CuO ที่ดีที่สุดด้วย แต่อาจมีปริมาณ CuO โดยรวมน้อยเกินไป ส่งผลให้มีค่า H_2 consumption ต่ำสุด ในทางกลับกัน CZB 3:1 ที่มีสัดส่วนของ Cu สูงสุด แม้จะมีค่า H_2 consumption สูงสุด แต่อาจเกิดกลุ่มของอนุภาค CuO ได้ง่าย ซึ่งสอดคล้องกับการมีความพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าตัวอย่างอื่นๆ

ดังนั้น การเลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง ZIF-8 กับ Cu เป็นสิ่งที่ต้องตัดสินใจ โดยต้องคำนึงถึงทั้งปริมาณ Cu active site และการกระจายตัวของอนุภาค CuO ซึ่งจากข้อมูลที่มีตัวอย่าง CZB 1:3 ดูเหมือนจะให้สมดุลที่ดีที่สุด เนื่องจากมีค่า H_2 consumption ค่อนข้างสูง แต่ยังสามารถรักษาความพรุนและการกระจายตัวของ CuO ในระดับที่ดี (Pintar et al., 2005)

อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาให้ลึกซึ้งขึ้น ตัวอย่าง CZB 1:1 ก็มีข้อดีที่น่าสนใจเช่นกัน เนื่องจากให้ค่า H_2 consumption สูงกว่า CZB 3:1 บอกได้ว่าอนุภาค CuO ใน CZB 1:1 น่าจะมีการกระจายตัวที่ดีกว่า และง่ายต่อการรีดิวซ์มากกว่า นอกจากนี้ การที่ CZB 1:1 มีสัดส่วนของ Cu และ Zn เท่ากัน อาจช่วยให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค Cu กับ ZnO ได้อย่างเหมาะสม ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะในกรณีที่ต้องการ active site ที่เป็น Cu-ZnO interface (C. Zhang et al., 2018)



รูปที่ 4.6 TPR ของ CZB 1:1 CZB 3:1 CZB 1:3 CZB 1:6 และ CZB 4:3

4.2.3 การวิเคราะห์พฤติกรรมคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ ZIF-8 และคอปเปอร์ไนเตรต ไตไฮเดรตต่างกัน (Temperature Programmed desorption: CO₂-TPD)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO₂ Temperature Programmed Desorption (CO₂-TPD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่มีอัตราส่วน Cu:Zn แตกต่างกัน พบว่าตัวอย่างส่วนใหญ่มีพิศการคายซับ CO₂ เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 300-600°C ซึ่งบ่งชี้ถึงการมีบริเวณเบสแรง (strong basic sites) เป็นหลัก แสดงในรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.2 โดยสามารถเรียงลำดับปริมาณ CO₂ ที่คายซับในช่วงบริเวณเบสแรง (300-600°C) ได้ดังนี้ CZB 1:1 (3.16 mmol/g) > CZB 1:3 (2.01 mmol/g) > CZB 4:3 (1.65 mmol/g) > CZB 1:6 (1.07 mmol/g) > CZB 3:1 (0.64 mmol/g)

เป็นที่น่าสังเกตว่า CZB 1:1 มีปริมาณเบสแก่สูงที่สุดในขณะที่ CZB 3:1 ซึ่งมีสัดส่วนของ Cu สูงที่สุด กลับมีปริมาณต่ำมาก ทั้งนี้อาจเนื่องจากเมื่อมีปริมาณ Cu มากเกินไป อนุภาคของ Cu อาจเกาะกลุ่มและบดบังรูพรุนบางส่วน ทำให้บริเวณที่ CO₂ สามารถเข้าไปดูดซับได้มีจำกัด ซึ่งแสดงในผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับไนโตรเจน ในรูปที่ 4.5(a-c)

ในทางกลับกัน ตัวอย่างทุกชนิดมีพิศการคายซับในช่วงอุณหภูมิต่ำ 50-150°C ซึ่งแสดงถึงบริเวณเบสอ่อน ในปริมาณที่น้อยมาก (0.002-0.06 mmol/g) แต่อย่างไรก็ตามบริเวณเบส

อ่อนเหล่านี้ไม่ได้มีผลมากนักต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation (Gao, Li, Zhao, et al., 2013) ซึ่งเป็นเกิดการดูดซับที่อ่อนแอและสามารถคายซับ เป็นแก๊ส CO_2 ได้ง่าย จึงเป็นการยากให้การผลิตเมทานอลต่อไป

ฉะนั้นบริเวณเบสกลาง (ช่วงอุณหภูมิ 150-250°C) และบริเวณเบสแก่ ต่างหากที่มีบทบาทสำคัญต่อการเร่งปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation โดย CO_2 ที่ดูดซับบนบริเวณเหล่านี้ จะค่อยๆ เปลี่ยนรูปไปเป็นสารตัวกลางต่างๆ ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบลำดับขั้น เช่น formate (HCOO), dioxomethylene (H_2COO), formic acid (H_2COOH) และ formaldehyde (H_2CO) (Onishi and Himeda, 2022) และเกิดเป็นเมทานอลต่อไป

อย่างไรก็ตาม บริเวณเบสกลางบางครั้งอาจไม่เหมาะสมนัก เนื่องจาก formaldehyde (H_2CO) ที่ถูกดูดซับบนบริเวณนี้ มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไปเป็น CO ได้มากกว่าที่จะถูกไฮโดรจิเนตต่อไปเป็นเมทานอล ทั้งนี้เป็นผลมาจากพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ของ H_2CO ที่ถูกดูดซับบนบริเวณ medium basic sites นั้นมีเสถียรภาพค่อนข้างสูง ทำให้ไม่เป็นผลดีกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอย่างต่อเนื่อง ดังนั้น หากตัวเร่งปฏิกิริยามีบริเวณเบสกลางในสัดส่วนที่สูง ก็มีโอกาที่จะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอย่าง CO ได้มากขึ้น (Gao, Li, Zhan, et al., 2013; Toyir et al., 2001)

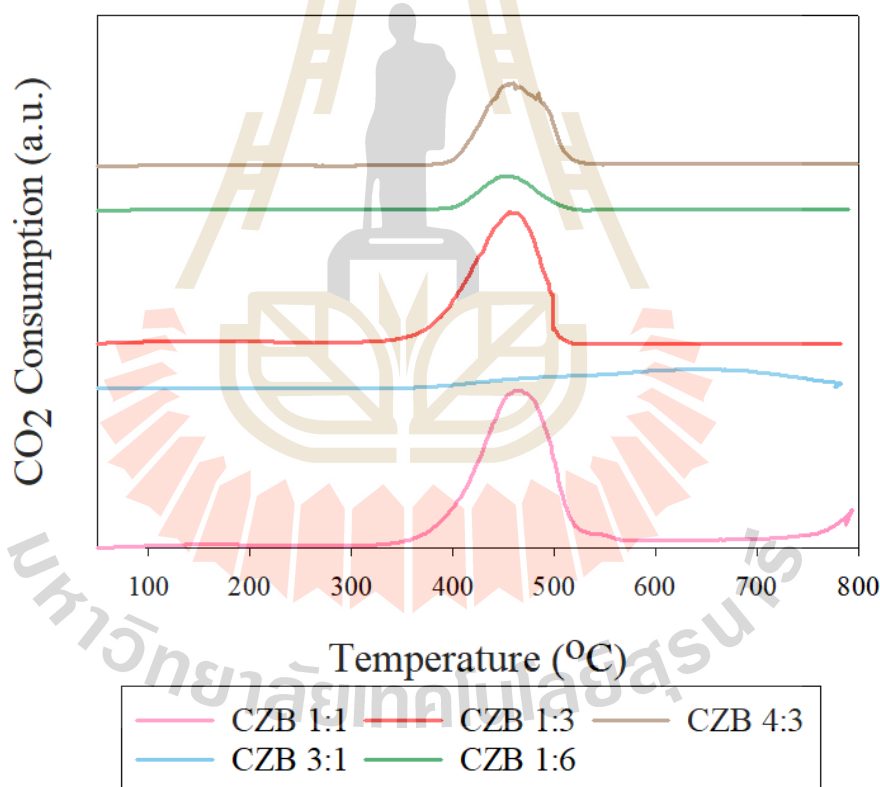
ในขณะที่ บริเวณเบสแก่กลับมีบทบาทสำคัญในการกระตุ้นพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ของ H_2CO ที่ถูกดูดซับ ให้สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับไฮโดรเจนได้ง่ายขึ้น เพื่อเปลี่ยนไปเป็นเมทานอล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ดังนั้น การมีสัดส่วนของบริเวณเบสแก่ที่สูง จึงมีประโยชน์ต่อการส่งเสริมการเกิดเมทานอลอย่างจำเพาะเจาะจง และช่วยเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมได้ (Gao, Li, Zhao, et al., 2013)

เมื่อนำผลการวิเคราะห์ CO_2 -TPD มาพิจารณาร่วมกับผลการทดลองก่อนหน้า ได้แก่ การดูดซับไนโตรเจน (N_2 adsorption) และ temperature programmed reduction (TPR) จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB 1:1 มีความโดดเด่นทั้งในด้านของความพรุน การกระจายตัวที่ดีของ CuO รวมถึงปริมาณ strong basic sites ที่สูงที่สุด โดยในผลการทดลองการดูดซับไนโตรเจน พบว่า CZB 1:1 มีความพรุน BET surface area และ pore volume ที่ค่อนข้างสูง ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งจะช่วยให้ตัวทำปฏิกิริยาสามารถเข้าถึงตำแหน่งกัมมันต์ได้มาก

นอกจากนี้ เมื่อนำผลการวิเคราะห์ CO_2 -TPD มาพิจารณาร่วมกับผลการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค TPR ดังแสดงในรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB 1:1 มีปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ (H_2 consumption) สูงถึง 105.92 mmol H_2 /g ซึ่งมากกว่าตัวอย่างอื่นๆ ยกเว้น CZB 3:1 ในขณะที่เดียวกัน CZB 1:1 ก็มีอุณหภูมิของพีคสูงสุด (T_{max}) อยู่ที่ประมาณ 270 °C ซึ่งต่ำกว่า CZB 3:1 และใกล้เคียงกับตัวอย่างที่เหลือ ข้อมูลนี้บ่งชี้ว่าอนุภาค CuO ใน CZB 1:1 นั้นมี

การกระจายตัวที่ดี และสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ง่าย แม้ว่าจะมีปริมาณ CuO โดยรวมน้อยกว่า CZB 3:1 ก็ตาม ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการมีสัดส่วนของ ZIF-8 ที่เหมาะสม ซึ่งช่วยในการกระจายอนุภาค CuO และป้องกันการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นสิ่งที่พบใน CZB 3:1 ที่มีปริมาณ Cu สูงเกินไป การมีทั้งปริมาณ CuO active site ที่เพียงพอ และการกระจายตัวที่ดี จึงน่าจะ เป็นข้อได้เปรียบสำคัญของ CZB 1:1 นอกเหนือจากการมีปริมาณบริเวณเบสแก่ที่สูงที่สุด

ดังนั้น จากข้อมูลทั้งหมด สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่มีอัตราส่วน Cu:Zn เท่ากับ 1:1 มีแนวโน้มที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในบรรดาตัวอย่างทั้งหมด เนื่องจากมันมีคุณสมบัติที่ดีครบถ้วนในหลายด้าน ทั้งโครงสร้างรูพรุนที่ดี การกระจายตัวที่สม่ำเสมอของอนุภาค CuO และมีปริมาณบริเวณเบสแก่สูงสุด ซึ่งปัจจัยเหล่านี้น่าจะส่งผลให้ CZB 1:1 สามารถเร่งปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation ให้เกิดเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพและมีความจำเพาะเจาะจงสูง



รูปที่ 4.7 CO_2 -TPD ของ CZB 1: CZB 3:1 CZB 1:3 CZB 1:6 และ CZB 3:4

ตารางที่ 4.2 ปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนของตัวอย่างที่อัตราส่วนต่างๆ กัน

Catalyst	Carbon dioxide consumption (mmol CO ₂ /g catalyst)	
	Weak basic (50-300 °C)	Strong basic (300-600 °C)
CZB 1:1	0.02	3.16
CZB 3:1	0.002	0.64
CZB 1:3	0.06	2.01
CZB 1:6	0.02	1.07
CZB 4:3	0.03	1.65

4.3 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาวัสดุตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาวัสดุตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน 150 mL/min ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 200 300 500 และ 700 °C จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยการศึกษาการพหุคูณ การดูดซับแก๊สไนโตรเจน การวิเคราะห์พฤติกรรมการรัดกั้น การศึกษาพฤติกรรมการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และถ่ายภาพโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น ซึ่งแสดงดังต่อไปนี้

4.3.1 ไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน และการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน

เมื่อพิจารณาจากไอโซเทอมของการดูดซับของไนโตรเจน แสดงในรูปที่ 4.4(a) พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ มีลักษณะการดูดซับเป็นแบบที่ 4 ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งบ่งบอกถึงวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) และมี capillary condensation เกิดขึ้น โดย hysteresis loop แสดงถึงการมีรูพรุนแบบ slit-like pores (Fila et al., 2019) เมื่ออุณหภูมิของการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณการดูดซับของไนโตรเจนมีแนวโน้มสูงขึ้น โดยเฉพาะตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่ 500°C และ 700°C แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการดูดซับที่สูงมาก เนื่องจากเกิดการเติบโตของรูพรุนมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.3

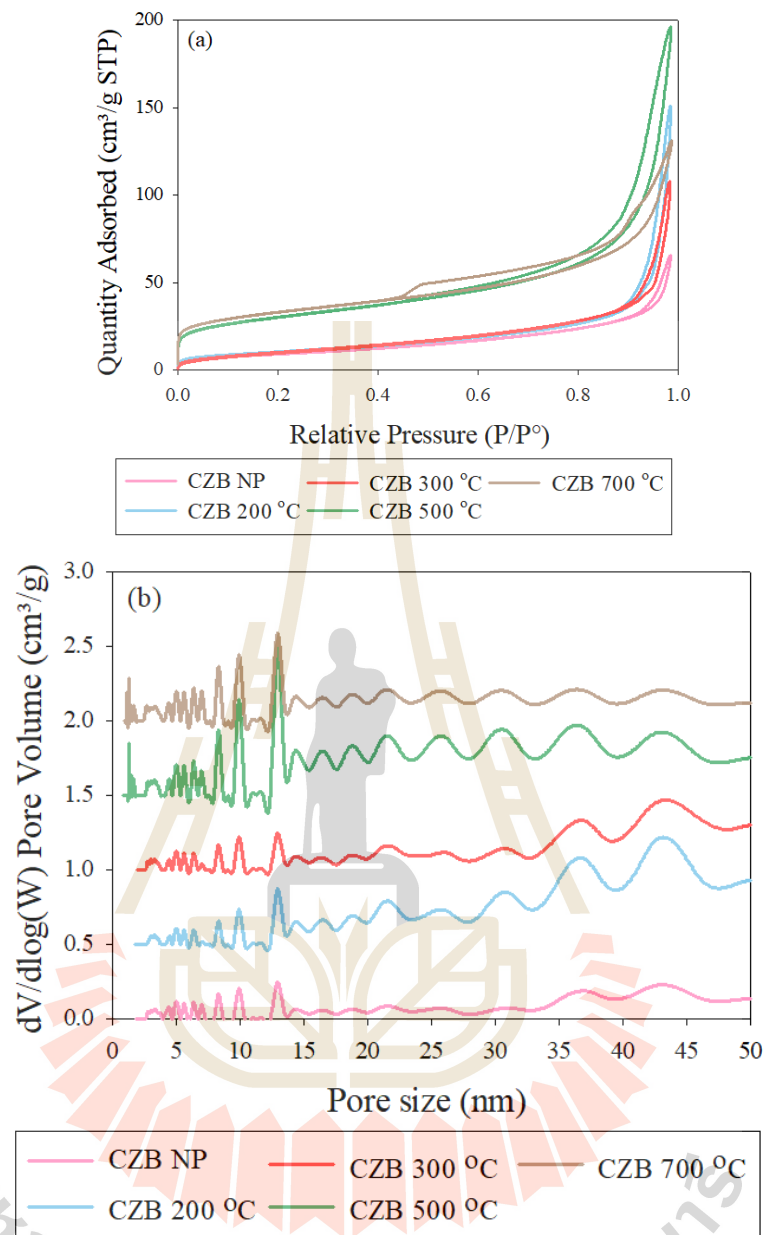
การที่ปริมาณการดูดซับของไนโตรเจนเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นนั้นสามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากการที่โครงสร้างที่เป็นระเบียบของวัสดุ CZB ถูกทำลายลงบางส่วนที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดช่องว่างและรูพรุนที่เข้าถึงได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม จากตารางที่ 4.3 แม้การเพิ่มขึ้นของปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวจะช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาในแง่ของการเพิ่มพื้นที่สัมผัส แต่ก็ได้ไม่ได้หมายความว่าผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเสมอไป เนื่องจากยังมีปัจจัยอื่นๆ

เช่น การกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์ บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งต้องนำมาพิจารณาประกอบกันด้วย

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของรูพรุน แสดงในรูปที่ 4.8(b) พบว่าเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น การกระจายขนาดของรูพรุนมีช่วงที่กว้างขึ้น และมีขนาดเฉลี่ยของรูพรุนที่ใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) ก็เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะที่ 500°C ($101.47 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.237 \text{ cm}^3/\text{g}$) และ 700°C ($113.49 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.164 \text{ cm}^3/\text{g}$) ซึ่งมีค่าสูงเป็นพิเศษ อันเนื่องมาจากการในกระบวนการไพโรไลซิสเมื่อให้ความร้อนสูงมากพอจะเกิดการเติบโตของรูพรุน ทั้งนี้เป็นผลมาจากการสลายตัวของสารอินทรีย์และการระเหยของสารระเหยง่าย (volatile matter) ออกจากโครงสร้างของวัสดุ ทำให้เกิดช่องว่างภายในเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ที่อุณหภูมิสูงยังอาจเกิดการรวมตัวของรูพรุนขนาดเล็กเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น (pore coalescence) ส่งผลให้มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้นและมีขนาดเฉลี่ยที่ใหญ่ขึ้นดังที่สังเกตได้ (Gunaseelan et al., 2023; Gurusamy et al., 2021)

อย่างไรก็ตาม การมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงมากเกินไปก็อาจส่งผลเสียได้ หากขนาดรูพรุนใหญ่เกินไปอาจทำให้ความหนาแน่นของตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวลดลง และหากขนาดรูพรุนเล็กเกินไปก็อาจเป็นอุปสรรคต่อการแพร่เข้าออกของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ การออกแบบโครงสร้างรูพรุนจึงต้องพิจารณาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในการผลิตเมทานอล

สรุปได้ว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ทำให้เกิดการพัฒนาโครงสร้างรูพรุนของ CZB มากขึ้น ทั้งในแง่ของการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน รวมถึงการมีการกระจายขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้น ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระดับจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการไพโรไลซิส



รูปที่ 4.8 (a) ไอโซเทอมการดูดซับของไนโตรเจนที่ -196°C และ (b) การกระจายตัวของรูพรุนของตัวอย่างทั้งหมด

ตารางที่ 4.3 คุณสมบัติของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

Catalyst	Surface area (m ² /g) ^a	Pore volume (cm ³ /g) ^a	Pore size (nm) ^a
CZB NP	30.66	0.06	60.43
CZB 200 °C	33.67	0.12	55.47
CZB 300 °C	30.29	0.09	56.84
CZB 500 °C	101.47	0.24	18.64
CZB 700 °C	113.49	0.16	16.72

^a ทดสอบด้วย N₂ adsorption-desorption ที่อุณหภูมิ -196 °C

4.3.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน Temperature Programmed Reduction (TPR)

จากผลการทดลอง Temperature Programmed Reduction (TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ (H₂ consumption) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้น โดยเฉพาะที่ 700 °C ซึ่งมีปริมาณการใช้ไฮโดรเจนสูงถึง 190.54 mmolH₂/g ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการไพโรไลซิสที่ 300 °C มีการใช้ไฮโดรเจนต่ำที่สุดเพียง 43.13 mmolH₂/g (Gervasini and Bennici, 2005)

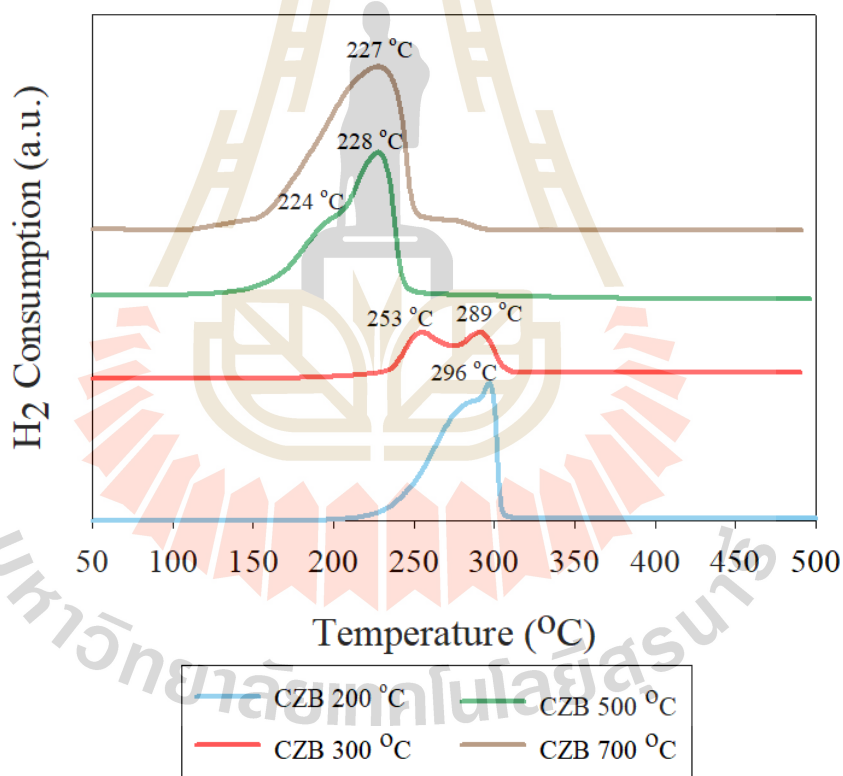
เมื่อทำการพิจารณาลักษณะของพีคการรีดิวซ์ พบว่าตัวอย่างที่ถูกไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมีพีคการรีดิวซ์ที่เด่นชัดและแคบกว่าตัวอย่างที่ถูกไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ อุณหภูมิสูงสุดของพีค (T_{max}) ของตัวอย่างที่ถูกไพโรไลซิสที่ 700 °C อยู่ที่ 227 °C ซึ่งต่ำกว่าตัวอย่างอื่นๆ ที่มี T_{max} อยู่ในช่วง 228-296 °C นั้นแสดงให้เห็นว่าการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงช่วยให้ CuO บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น หรือมีความไวในการรีดิวซ์ที่สูงขึ้น

การปรากฏดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า การไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงช่วยให้อนุภาค CuO กระจายตัวบนพื้นผิวได้ดีขึ้น ส่งผลให้มีจำนวนจุดทำปฏิกิริยา Cu เพิ่มขึ้น ซึ่งพร้อมสำหรับการรีดิวซ์และการปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนในรูปที่ 4.8(a และ b) พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงมีค่าเพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ตาม การที่จะเข้าใจกลไกการเร่งปฏิกิริยาได้อย่างถ่องแท้ นั้น จำเป็นต้องพิจารณาผลการทดลองอื่นๆ ประกอบด้วย โดยเฉพาะการวิเคราะห์การดูดซับ-คายซับ CO₂ ด้วยเทคนิค CO₂-TPD เพื่อช่วยอธิบายความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามที่รายงานโดย (F. Arena et al., 2013) กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO เป็นแบบ dual-site Langmuir-Hinshelwood (F. Arena et al., 2013)

โดยไฮโดรเจน (H_2) ถูกดูดซับและแตกตัวบนพื้นผิวของโลหะคอปเปอร์ (Cu) กลายเป็นไฮโดรเจนอะตอม (H^*) ขณะที่คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ถูกดูดซับและกระตุ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นเบส เช่น ZnO , ZrO_2 หรือ CeO_2 จากนั้น CO_2 ที่ถูกกระตุ้นจะทำปฏิกิริยากับ H^* (F. Arena et al., 2013) ที่อยู่บนพื้นผิวของ Cu ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่บริเวณรอยต่อระหว่าง Cu กับออกไซด์ (metal-oxide interface) เกิดเป็นสารชนิดกึ่งกลาง (intermediate) เช่น ฟอर्मेट (formate) หรือคาร์บอกซิเลต (carboxylate) ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อไปจนกลายเป็นเมทานอลในที่สุด

ดังนั้น การนำผลการทดลอง TPR และ CO_2 -TPD มาวิเคราะห์ร่วมกัน จะช่วยให้เข้าใจถึงบทบาทและความสัมพันธ์ของ active Cu site และตัวรองรับที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO_2 เป็นเมทานอลได้ดียิ่งขึ้น และสามารถอธิบายผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างครอบคลุมยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.9 TPR ของ CZB ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 200 300 500 และ 700 °C

4.3.3 การวิเคราะห์พฤติกรรมคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน (Temperature Programmed desorption: CO₂-TPD)

จากการพิจารณาผลการทดลอง CO₂-TPD แสดงในรูปที่ 4.10 รวมถึงในตารางที่ 4.4 และ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ร่วมกัน พบว่ามีความสัมพันธ์ที่น่าสนใจและส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอล ดังนี้

เมื่อพิจารณาผล CO₂-TPD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ 200-300 °C มีความสามารถในการคายซับ CO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 °C ซึ่งเป็นบริเวณเบสแก่ (3.16 และ 3.53 mmolCO₂/g ตามลำดับ) ได้ดีกว่าตัวอย่างที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง 500-700 °C ที่แทบไม่แสดงการคายซับ CO₂ ในช่วงนี้เลย (0.25 และ 0.11 mmolCO₂/g ตามลำดับ) (Xu et al., 2011)

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับ CO₂ ได้ดีถือเป็นคุณสมบัติที่สำคัญสำหรับปฏิกิริยานี้ เนื่องจาก CO₂ เป็นสารตั้งต้นหลักที่จำเป็นในการเปลี่ยนเป็นเมทานอล อย่างไรก็ตาม ผลการทดลอง TPR ที่แสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมีแนวโน้มที่จะใช้ไฮโดรเจนในการรีดิวซ์มากขึ้น และมีอุณหภูมิพีคสูงสุดในการรีดิวซ์ต่ำลง ซึ่งชี้ให้เห็นถึงปริมาณ Cu active site ที่เพิ่มขึ้นและมีความไวในการรีดิวซ์ที่สูงขึ้น

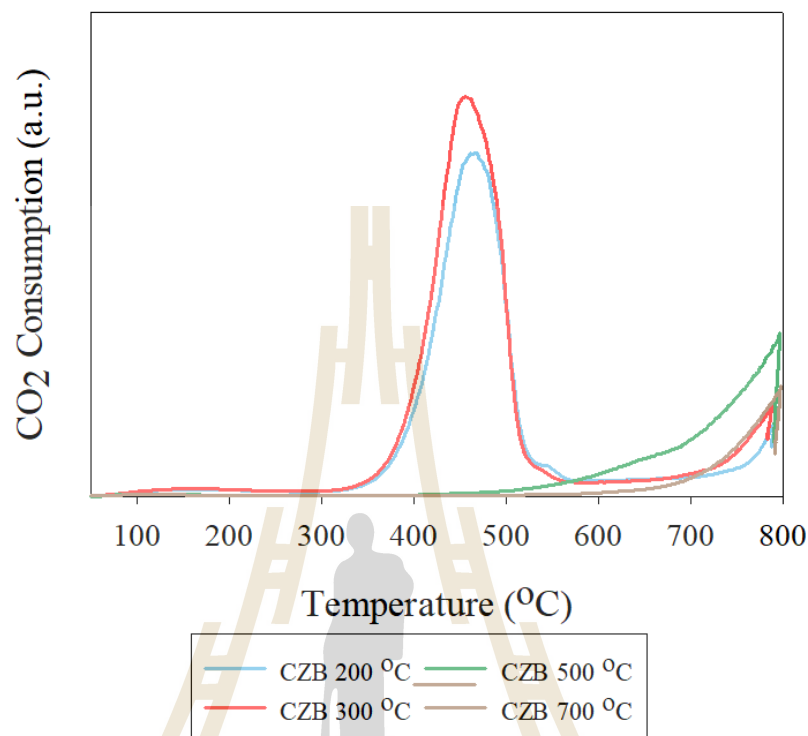
การไม่สอดคล้องกันที่เกิดขึ้นนี้ สะท้อนให้เห็นความจำเป็นในการสร้างสมดุลระหว่างความสามารถในการดูดซับ CO₂ และปริมาณ Cu active site ให้เหมาะสม เพื่อให้สอดคล้องกับกลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบ dual-site Langmuir-Hinshelwood ที่ต้องอาศัยทั้งตำแหน่งดูดซับ CO₂ และตำแหน่ง Cu ที่ว่องไวต่อการรีดิวซ์ (Poto et al., 2022) ในการทำงานร่วมกัน

จากผลการทดลองทั้งสอง สามารถสรุปได้ว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ 200-300 °C ให้ผลลัพธ์ที่ดีกว่าในแง่ของการดูดซับ CO₂ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา แม้ว่าจะให้ปริมาณ Cu ที่ถูกรีดิวซ์ได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงก็ตาม

ทั้งนี้ เนื่องจากการมีความสามารถในการดูดซับ CO₂ ที่ดี มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยามากกว่า เพราะเป็นขั้นตอนสำคัญในการเปลี่ยน CO₂ ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ อย่างไรก็ตามการปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติที่สมดุลทั้งในแง่ของการดูดซับ CO₂ และการมี Cu ในรูปที่ active สำหรับการรีดิวซ์ ยังคงเป็นสิ่งที่ท้าทายและต้องศึกษาต่อไป

การปรับเปลี่ยนสถานะในกระบวนการไพโรไลซิส หรือปรับสัดส่วนขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงการประยุกต์ใช้โปรโมเตอร์ หรือตัวรองรับชนิดอื่นๆ อาจเป็นแนวทางในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสมบัติเหมาะสมตามหลักการของกลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบ dual-site

Langmuir-Hinshelwood มากขึ้น เพื่อนำไปสู่การพัฒนากระบวนการผลิตเมทานอลจาก CO_2 ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น



รูปที่ 4.10 CO_2 -TPD ของ CZB ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 200 300 500 และ 700 °C

ตารางที่ 4.4 ปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนของตัวอย่างที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่างๆ

Catalyst	Carbon dioxide consumption (mmol CO_2 /g catalyst)	
	Weak basic (50-300 °C)	Strong basic (300-600 °C)
CZB 200 °C	0.022	3.16
CZB 300 °C	0.069	3.53
CZB 500 °C	0.027	0.25
CZB 700 °C	0.017	0.11

4.3.4 ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

การศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าอุณหภูมิในการเผามีผลอย่างมากต่อลักษณะโครงสร้างระดับจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่อุณหภูมิการเผาต่ำ 200-300 °C โครงสร้างเดิมที่เป็นแท่งนาโนยังคงรูปร่างไว้ได้ดี ใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเผา แสดงในรูปที่ 4.11(a-c) เมื่อเพิ่ม

อุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ จนถึง 500°C และ 700°C แสดงในรูปที่ 4.11(d-e) พบว่าโครงสร้างแท่งนาโนเริ่มเกิดการแตกสลายและถูกทำลายไปในที่สุด พร้อมกับเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค การแตกสลายของโครงสร้างเกิดจากการสลายตัวของสารเชื่อมอินทรีย์ Trimesic acid ที่เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างแท่งนาโน เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูง

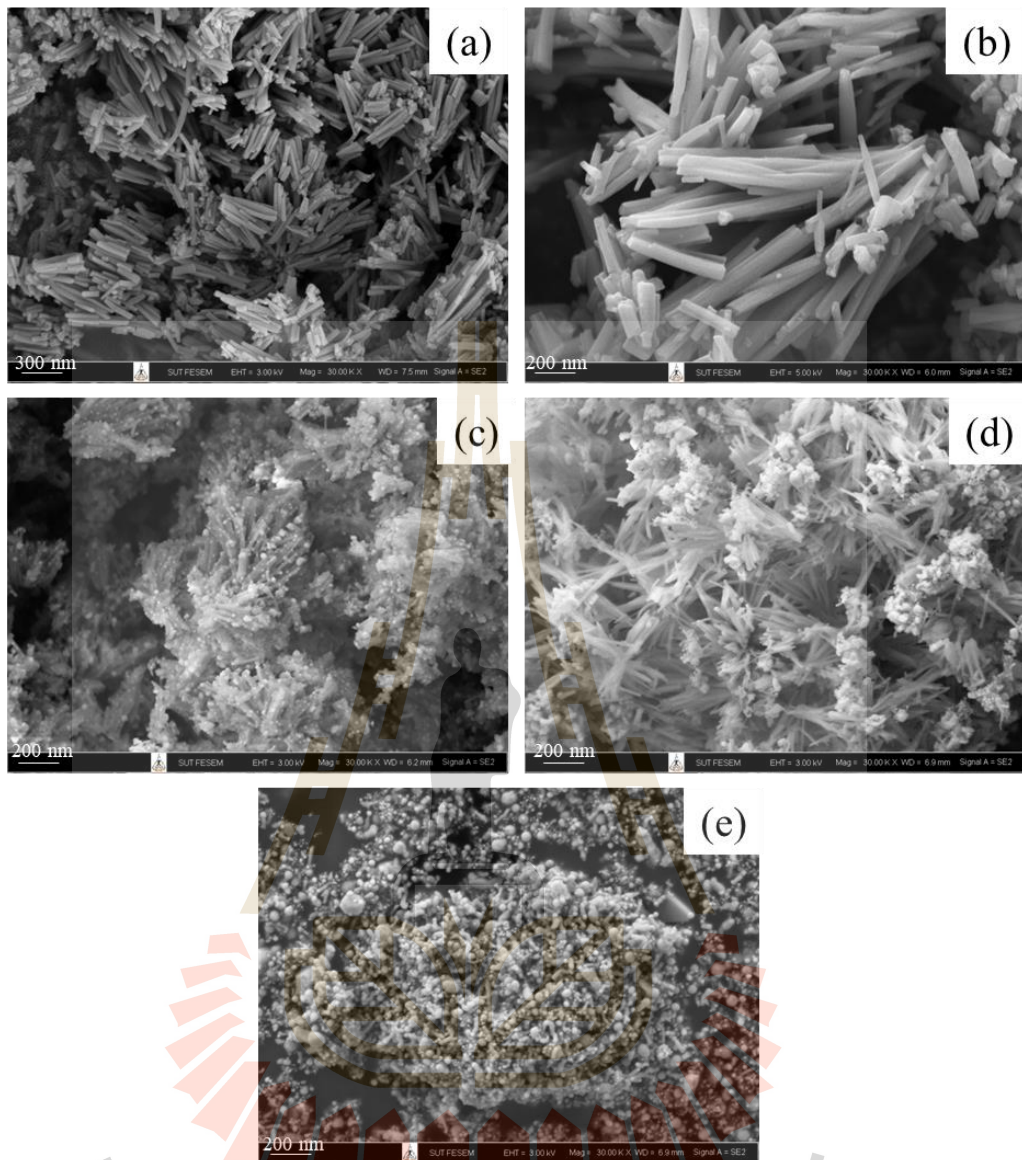
เมื่อนำผล FE-SEM มาวิเคราะห์ร่วมกับผลการทดลองอื่นๆ สามารถเชื่อมโยงความสัมพันธ์ได้ดังนี้ ตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำ 200-300 °C ที่ยังคงโครงสร้างแท่งนาโนไว้ได้ดี มีแนวโน้มที่จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะ แสดงในรูปที่ 4.8 และความสามารถในการดูดซับ CO₂ แสดงในรูปที่ 4.10 ที่สูงกว่าตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากโครงสร้างแท่งนาโนที่เป็นระเบียบช่วยส่งเสริมพื้นที่ผิวและบริเวณที่สามารถดูดซับ CO₂ ได้

อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิสูง แม้จะมีโครงสร้างที่แตกสลายและมีพื้นที่ผิว ความสามารถในการดูดซับ CO₂ ที่ต่ำกว่า แต่กลับมีแนวโน้มปริมาณและความว่องไวของ Cu active site ที่สูงกว่า เนื่องจากการแตกสลายของโครงสร้างอาจช่วยให้ Cu สามารถกระจายตัวและถูกรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น

เมื่อนำการวิเคราะห์ทั้งหมดพิจารณาเข้าด้วยกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200°C มีแนวโน้มที่จะให้ผลดีที่สุด เนื่องจากยังคงรักษาโครงสร้างแท่งนาโนที่เป็นระเบียบไว้ได้ดี ประสิทธิภาพ CO₂ ที่สูง ในขณะที่เดียวกันก็เริ่มเกิดการกระจายตัวของ Cu โดยไม่ถูกทำลายโครงสร้างมากเกินไป

ดังนั้น จึงน่าจะเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสร้างสมดุลที่ดีระหว่างความสามารถในการดูดซับ CO₂ และการมีตำแหน่งกัมมันต์ทองแดงในปริมาณที่เหมาะสม เพื่อส่งเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอล ตามหลักการของกลไกปฏิกิริยาแบบ dual-site Langmuir-Hinshelwood ที่ต้องอาศัยความสมดุลของทั้งสองปัจจัย

งานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่า อุณหภูมิในกระบวนการเผามีอิทธิพลสำคัญต่อตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่งผลกระทบต่อ การปรับเปลี่ยนโครงสร้างในระดับไมโคร รวมถึงคุณลักษณะทางกายภาพและเคมี ซึ่งปัจจัยเหล่านี้เป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 30,000 เท่าของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ (a) ไม่ผ่านกระบวนการไฟโรไลซิส (b) 200 (c) 300 (d) 500 และ 700 °C

4.4 การศึกษาอัตราส่วนของโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับเติมในตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของตัวส่งเสริมประสิทธิภาพ ได้แก่ Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 โดยทำการทดลองเติม Ga_2O_3 ในปริมาณ 4.5%, 9.0% และ 13.5% ขณะที่ TiO_2 และ ZrO_2 ถูกเติมในปริมาณ 4.0%, 6.0% และ 8.0% ตามลำดับ หลังจากนั้น ได้ดำเนินการวิเคราะห์ผลโดยการตรวจสอบลักษณะการรีดักชัน พร้อมทั้งศึกษาการดูดซับและคายซับของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ ยังได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยผลการทดลองจะถูกนำเสนอในลำดับถัดไป

4.4.1 การวิเคราะห์พฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ โปรโมเตอร์ต่างกัน (Temperature Programmed Reduction: TPR)

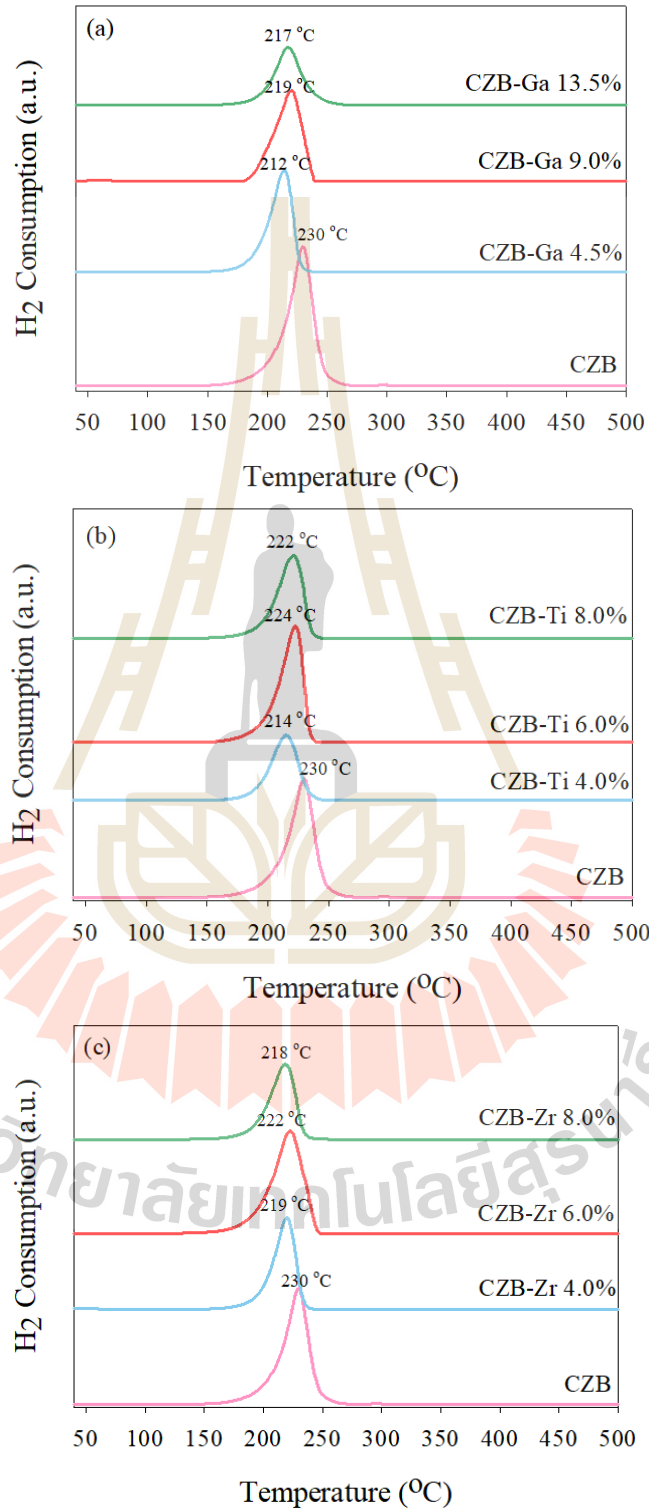
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่มีการเติมโปรโมเตอร์ชนิด Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ในปริมาณที่ต่างกักัน แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงอิทธิพลของโปรโมเตอร์ต่อสมบัติการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมโปรโมเตอร์ทุกชนิดส่งผลให้อุณหภูมิการรีดักชันสูงสุด (T_{max}) ของ CZB มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้เติมโปรโมเตอร์ (CZB) ซึ่งบ่งชี้ว่าโปรโมเตอร์ช่วยเพิ่มความว่องไวในการรีดักชันให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ โปรโมเตอร์ยังมีบทบาทสำคัญในการกระจายตัวและลดขนาดอนุภาคของ Cu และ Zn บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Guo et al., 2011; Xaba et al., 2021; R.-x. Zhou et al., 1999) ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่ง T_{max} และค่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนแสดงในตารางที่ 4.5

เมื่อพิจารณาผลของการเติม Ga_2O_3 ในปริมาณ 4.5-13.5 wt% (รูปที่ 4.12a) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Ga_2O_3 ปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการรีดักชันมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 20.84 mmol H_2/g ที่ 4.5 wt% เหลือเพียง 14.30 mmol H_2/g ที่ 13.5 wt% แสดงให้เห็นว่าการเติม Ga_2O_3 ในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการบดบังหรือปกคลุมบางส่วนของอนุภาค Cu ที่เป็นตำแหน่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active site) ดังนั้น ปริมาณที่เหมาะสมของ Ga_2O_3 ที่ควรเติมลงใน CZB คือ 4.5 wt% ซึ่งให้ทั้งความว่องไวในการรีดักชันและการกระจายตัวของ Cu ที่ดี

ในกรณีของการเติม TiO_2 และ ZrO_2 ที่ปริมาณ 4.0-8.0 wt% (รูปที่ 4.12b และ c) พบว่าแนวโน้มของอิทธิพลต่อสมบัติการรีดักชันแตกต่างจากกรณีของ Ga_2O_3 กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 และ ZrO_2 ถึงระดับหนึ่ง ปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นสูงสุดแล้วจึงลดลงเมื่อเติมโปรโมเตอร์ในปริมาณที่มากขึ้น โดย TiO_2 ให้ปริมาณการใช้ไฮโดรเจนสูงสุด 28.44 mmol H_2/g ที่ 6.0 wt% ส่วน ZrO_2 ให้ค่าสูงถึง 34.50 mmol H_2/g ที่ปริมาณ 6.0 wt% เช่นกัน ซึ่งสูงกว่าเมื่อเติมที่ 8.0 wt% ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าปริมาณที่เหมาะสมของ TiO_2 และ ZrO_2 ที่ควรเติมลงใน CZB คือ 6.0 wt% ซึ่งให้การกระจายตัวของ Cu ที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับปริมาณอื่นๆ

จากข้อมูล TPR ทั้งหมด สามารถสรุปได้ว่าการเลือกชนิดและปริมาณของโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมเป็นปัจจัยสำคัญที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติการรีดักชันและเพิ่มการกระจายตัวของ Cu บนตัวเร่งปฏิกิริยา CZB โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือการเติม Ga_2O_3 4.5 wt% TiO_2 6.0 wt% และ ZrO_2 6.0 wt% ลงใน CZB ซึ่งน่าจะช่วยให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการรีดักชันสูงและมีจำนวนตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO_2 ได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อยืนยันสมมติฐานนี้โดยการทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาจริงต่อไป ทั้งนี้เพื่อหา

ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงโครงสร้างจากการวิเคราะห์ TPR กับประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้น



รูปที่ 4.12 TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมด้วยโปรโมเตอร์ชนิด (a) Ga₂O₃ (b) TiO₂ และ (c) ZrO₂

ตารางที่ 4.5 อุณหภูมิสูงสุดของพีค และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในแต่ละตัวอย่างที่เติมปริมาณโปรโมเตอร์ต่างๆ กัน

Catalyst	T _{max} (°C)	H ₂ consumption (mmol H ₂ /g catalyst)	H ₂ (mmol)
CZB	230	32.70	1.72
CZB-Ga 4.5%	215	20.84	1.11
CZB-Ga 9.0%	220	20.57	1.07
CZB-Ga 13.5%	217	14.30	0.76
CZB-Ti 4.0%	215	18.39	0.96
CZB-Ti 6.0%	222	28.44	1.48
CZB-Ti 8.0%	221	22.74	1.18
CZB-Zr 4.0%	220	22.03	1.17
CZB-Zr 6.0%	223	34.50	1.84
CZB-Zr 8.0%	219	20.10	1.09

4.4.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมของการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างกัน (Temperature Programmed desorption: H₂-TPD และ CO₂-TPD)

ผลการวิเคราะห์ H₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่เติมโปรโมเตอร์ Ga₂O₃, TiO₂ และ ZrO₂ ในรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญของสมบัติการดูดซับ/ปลดปล่อยไฮโดรเจน และตารางที่ 4.6 แสดงถึงปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนที่พีค α และ β ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

พีค α ที่อุณหภูมิต่ำ (50-300 °C) เกิดจากการปลดปล่อย H₂ ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของ Cu ในรูปของ atomic hydrogen (H*) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของโมเลกุล H₂ (H₂ → 2H*) บน Cu sites ที่มีความว่องไวในการกระตุ้นพันธะ H-H ให้แตกตัวที่อุณหภูมิต่ำสูงมากนัก โดย H* ที่เกิดขึ้นบน Cu sites นี้จะเป็นแหล่งสำคัญของ atomic hydrogen ที่จะเกิดการ spillover ไปยัง metal oxide sites เพื่อทำปฏิกิริยาต่อไป (Francesco Arena et al., 2008; Guo et al., 2011)

ส่วนพีค β ที่อุณหภูมิสูงกว่า (300-500 °C) เกิดจาก H₂ ที่ถูกดูดซับแบบ strongly adsorbed บน metal oxide sites เช่น ZnO ซึ่งต้องใช้พลังงานสูงกว่าในการปลดปล่อยออกมา เนื่องจากเกิดเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรงกว่าบน Cu sites โดยหน้าที่หลักของ metal oxide sites คือการดูดซับ CO₂ ให้เกิดเป็นสปีชีส์ต่างๆ เช่น bidentate carbonate, formate เป็นต้น ซึ่งจะทำ

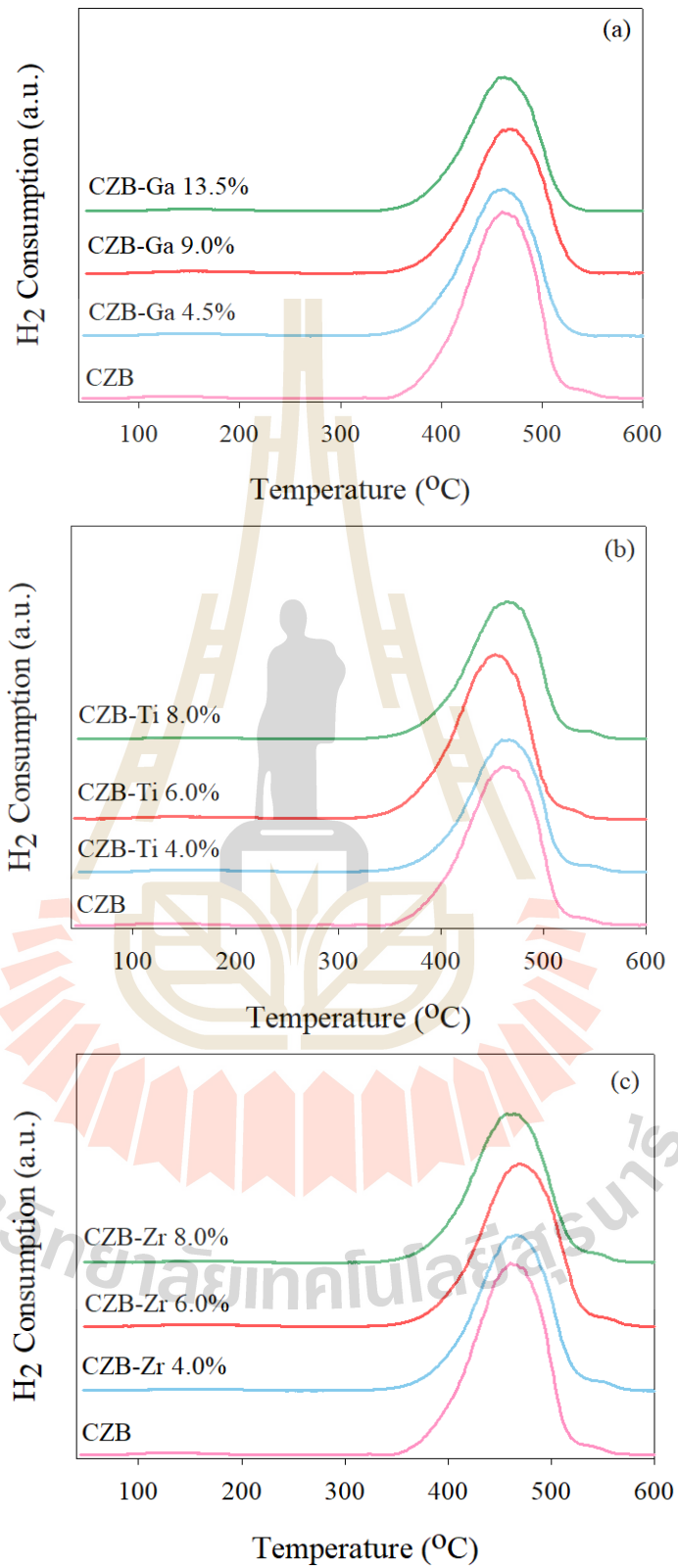
ปฏิกิริยากับ H^* ที่ spillover มาจาก Cu sites เพื่อเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เมทานอลในที่สุด ดังนั้น ปริมาณและความเข้มข้นของพิก β จึงบ่งบอกถึงความว่องไวของ metal oxide ในการกระตุ้น CO_2 รวมถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับ H^* เพื่อผลิตเมทานอล (Gao, Li, Zhan, et al., 2013; Waugh, 2004; Wilmer et al., 2003)

ในรูปที่ 4.13(a) การเติม Ga_2O_3 ทำให้พิกทั้งสองเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น แสดงว่า Ga_2O_3 ที่เติมเข้าไปมีส่วนช่วยเพิ่มความแข็งแรงในการเกาะยึด H_2 ของทั้ง Cu sites และ ZnO/metal oxide sites นอกจากนี้ที่ปริมาณ Ga_2O_3 4.5% ยังให้พื้นที่ได้พิกสูงสุด แสดงถึงปริมาณ active sites ในการดูดซับ H_2 ที่เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ Cu dispersion หรือการเกิดเป็น เฟสผสมของ Cu-Ga-Zn ที่มีความว่องไวในการกระตุ้นปฏิกิริยามากขึ้น (M. M.-J. Li et al., 2016; Natesakhawat et al., 2013; Toyir et al., 2015)

ในรูปที่ 4.13(b) การเติม TiO_2 ไม่ส่งผลต่อตำแหน่งของพิกมากนัก แต่ช่วยเพิ่มความเข้มข้นของพิกทั้งสอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณ TiO_2 6.0% ซึ่งให้พื้นที่ได้พิกสูงสุด บ่งชี้ว่า TiO_2 มีบทบาทหลักในการเพิ่มจำนวน active sites โดยอาจเป็นผลมาจาก strong metal-support interaction (SMSI) ระหว่าง TiO_2 และ Cu/ZnO ที่ทำให้เกิดการกระจายตัวของ Cu มากขึ้น อีกทั้ง TiO_2 ยังมีสมบัติเป็น electronic promoter ที่ช่วยเพิ่มความว่องไวในการถ่ายโอนประจุระหว่าง Cu กับ ZnO อันเป็นปัจจัยสำคัญของกลไกปฏิกิริยา (Han et al., 2020; M.-S. Kim et al., 2013)

ในรูปที่ 4.13(c) สำหรับการเติม ZrO_2 พบการเลื่อนของพิกไปที่อุณหภูมิต่ำกว่าเล็กน้อย แสดงว่า ZrO_2 อาจทำให้การดูดซับ/ปลดปล่อย H_2 เกิดขึ้นได้ง่ายขึ้นในระดับหนึ่ง ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับสมบัติ redox ที่ดีของ ZrO_2 และความสามารถในการเกิดว่องไวของปฏิกิริยาที่บริเวณ interphase ระหว่าง Cu- ZrO_2 โดย ZrO_2 ที่ 6.0% ให้ผลที่ดีที่สุด (Xaba et al., 2021; Xiao et al., 2015; L. Zhang et al., 2013)

โดยสรุป ผลจาก H_2 -TPD ยืนยันได้ว่าการเติม Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ในปริมาณที่เหมาะสม (4.5% 6.0% และ 6.0% ตามลำดับ) สามารถปรับปรุงสมบัติการดูดซับ/เร่งปฏิกิริยาของ ไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผ่านกลไกการเพิ่มความแข็งแรงของพันธะ (Ga_2O_3), การเพิ่ม Cu dispersion ผ่าน SMSI effect (TiO_2) และ การเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยาผ่าน redox properties (ZrO_2) ซึ่งสอดคล้องกับผล TPR ที่ได้แสดงในรูปที่ 4.12 การปรับปรุงสมบัติเหล่านี้จะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาผลิตเมทานอลจาก CO_2 hydrogenation สมควรที่จะทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะปฏิกิริยาจริงต่อไป เพื่อหาความสัมพันธ์เชิงสรีระหว่างสมบัติทางกายภาพและทางปฏิกิริยา อันจะเป็นประโยชน์สูงสุดในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพต่อไปในอนาคต



รูปที่ 4.13 H₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมด้วยโปรโมเตอร์ชนิด (a) Ga₂O₃ (b) TiO₂ และ (c) ZrO

ตารางที่ 4.6 ปริมาณการคายซับของแก๊สไฮโดรเจนของตัวอย่างที่แต่ละอัตราส่วนของโปรโมเตอร์

Catalyst	Hydrogen consumption (mmol H ₂ /g catalyst)	
	α (50-300 °C)	β (300-600 °C)
CZB	0.03	4.17
CZB-Ga 4.5%	0.06	3.46
CZB-Ga 9.0%	0.06	3.41
CZB-Ga 13.5%	0.05	3.09
CZB-Ti 4.0%	0.07	3.58
CZB-Ti 6.0%	0.07	4.47
CZB-Ti 8.0%	0.04	3.72
CZB-Zr 4.0%	0.03	3.52
CZB-Zr 6.0%	0.04	3.82
CZB-Zr 8.0%	0.02	3.49

จากการพิจารณาผลการทดลอง CO₂-TPD ในรูปที่ 4.14 ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB และมีการเติมโปรโมเตอร์แต่ละชนิดลงไป เมื่อพิจารณาโดยภาพรวมของผลการทดลองพบว่าตัวอย่างทุกชนิดจะเกิดพีคในช่วงบริเวณเบสอ่อน (weak basic sites) เพียงเล็กน้อย และเกิดพีคในช่วงบริเวณเบสแก่เป็นหลัก (strong basic sites) จากที่ได้กล่าวไว้ในบทวิเคราะห์ก่อนหน้านี้ จะเห็นได้ว่าการที่พีคหลักที่เกิดขึ้นเป็นเบสแก่นั้นมีผลดีโดยตรงต่อการผลิตเมทานอล

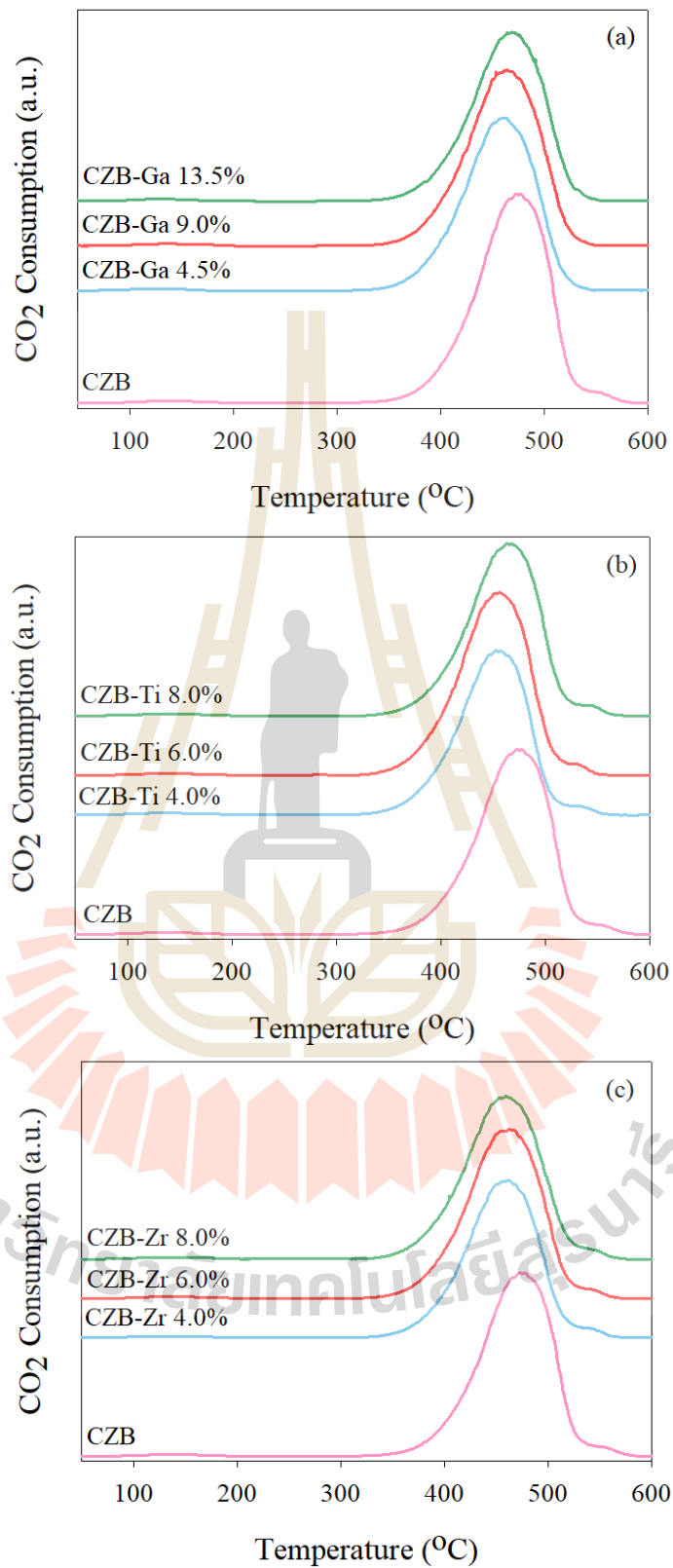
จากรูปที่ 4.14(a) เป็นการเติมโปรโมเตอร์ Ga₂O₃ เห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโปรโมเตอร์มากขึ้นจาก 4.5% เป็น 13.5% ซึ่งพีคการดูดซับหลักอยู่ในช่วงของอุณหภูมิ 300-500 °C ซึ่งเป็นบริเวณของเบสแก่ โดยสามารถเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ Ga₂O₃ ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีการลดลงของพื้นที่ใต้พีค แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติม Ga₂O₃ ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา อนุภาคดังกล่าวนั้นเข้าไปบดบังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นถูกดูดซับภายในโครงสร้างของตัววัสดุ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดคือ 4.5%

จากรูปที่ 4.14(b-c) เป็นการเติมโปรโมเตอร์ TiO₂ และ ZrO₂ ในช่วงของ 4.0-8.0% โดยพีคหลักอยู่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกันคือ 300-500 °C เป็นบริเวณเบสแก่ โดยสามารถเห็นได้ว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเติมโปรโมเตอร์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา 6.0% สามารถบอกได้ว่าตัวโปรโมเตอร์ที่ได้เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ ซึ่งสอดคล้องกับบริเวณเบสแก่ที่เพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณโปรโมเตอร์มากเกินไปเช่นที่ 8.0% กลับทำให้ความเข้มของพีคลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด agglomeration ของอนุภาคโปรโมเตอร์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวที่ CO_2 จะดูดซับได้ลดลงไป และอาจไปบดบังไซต์เดิมที่มีอยู่บน CZB ด้วย จึงต้องควบคุมปริมาณให้เหมาะสมเพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีและสร้างไซต์ใหม่ได้มากที่สุด

โดยสรุปแล้ว การเติมโปรโมเตอร์ Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ลงใน CZB สามารถสร้างไซต์เบสแก่บนพื้นผิวได้มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้มีความว่องไวต่อการดูดซับและกระตุ้น CO_2 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดย Ga_2O_3 ที่ 4.5% ให้ผลดีที่สุด ในขณะที่ TiO_2 และ ZrO_2 ที่ 6.0% จะให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการเพิ่มไซต์เบส ทั้งนี้การใส่โปรโมเตอร์ในปริมาณที่มากเกินไปจะเกิดผลเสียแทนเนื่องจากการเกาะกลุ่มและบดบังพื้นผิว ดังนั้นการเลือกชนิดและปริมาณของโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมจึงเป็นกุญแจสำคัญในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน CO_2 เป็นเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด





รูปที่ 4.14 CO₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมด้วยโปรโมเตอร์ชนิด (a) Ga₂O₃ (b) TiO₂ และ (c) ZrO₂

ตารางที่ 4.7 ปริมาณการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวอย่างที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างๆ

Catalyst	Carbon dioxide consumption (mmol CO ₂ /g catalyst)	
	Weak basic (50-300 °C)	Strong basic (300-600 °C)
CZB	0.022	3.16
CZB-Ga 4.5%	0.023	2.78
CZB-Ga 9.0%	0.025	2.74
CZB-Ga 13.5%	0.019	2.54
CZB-Ti 4.0%	0.033	2.82
CZB-Ti 6.0%	0.025	3.17
CZB-Ti 8.0%	0.026	2.93
CZB-Zr 4.0%	0.025	2.80
CZB-Zr 6.0%	0.023	3.07
CZB-Zr 8.0%	0.026	2.96

4.4.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของโปรโมเตอร์ต่างกัน

โดยการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry reactor ยี่ห้อ Parr รุ่น Series 4520 Bench Top Reactors, 1L โดยได้ออกแบบระบบสำหรับเก็บตัวอย่างของเหลวและแก๊ส โดยแสดงในรูปที่ 3.5 ซึ่งเป็นแบบจำลองของระบบที่ใช้ ซึ่งใช้สภาวะการทดสอบที่อุณหภูมิ 170 °C และความดัน 30 bar โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่อง GC-FID รุ่น Perkin Elmer Clarus500 โดยใช้คอลัมน์ชนิด Elite-WAX (polyethylene glycol) และผลิตภัณฑ์แก๊สถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่อง GC-TCD รุ่น Agilent 7820A โดยใช้คอลัมน์ชนิด HP-PLOT Molesieve Columns โดยแผนภาพ Chromatogram ที่ได้แสดงในรูปที่ 3.5 - 3.34

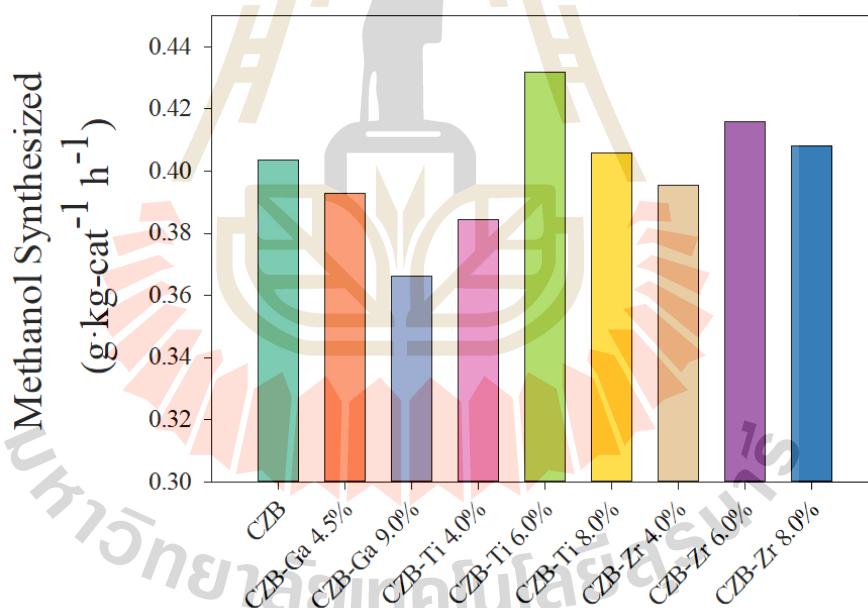
จากผลการทดสอบความสามารถในการผลิตเมทานอลในรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti 6.0% ให้ methanol yield สูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ TPR, H₂-TPD และ CO₂-TPD ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.12-4.14 ตามลำดับ ที่แสดงให้เห็นว่าการเติม TiO₂ ที่ปริมาณ 6.0% นั้นช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ Cu และ ZnO บนพื้นผิว มีความไวในการดูดซับและกระตุ้นสารตั้งต้น H₂ และ CO₂ ได้มากที่สุด ทำให้มีตำแหน่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจำนวนมาก

นอกจากนี้ TiO₂ ยังมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มอันตรกิริยาระหว่าง Cu กับ ZnO ผ่านกลไก strong metal-support interaction (SMSI) (Ma, 2017) ช่วยให้เกิดการถ่ายเท

อิเล็กตรอนและอะตอมออกซิเจนระหว่างสองเฟสได้ดีขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงต่อการเปลี่ยน CO_2 เป็นเมทานอล

มีข้อสังเกตสำคัญว่า การเพิ่มปริมาณ TiO_2 เกิน 6.0% ไม่ได้ทำให้ methanol yield เพิ่มขึ้นต่อไป เนื่องจากอาจเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาค TiO_2 และบดบังบางส่วนของพื้นผิว Cu-ZnO ทำให้จำนวนไซต์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไม่ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งสะท้อนให้เห็นความสำคัญของการควบคุมปริมาณโปรโมเตอร์ให้เหมาะสม เพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยสรุป จากการวิเคราะห์ผลการทดสอบประสิทธิภาพการผลิตเมทานอลร่วมกับผลจากเทคนิคต่างๆ สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti 6.0% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO_2 เป็นเมทานอล เนื่องจากมีสมบัติเชิงโครงสร้างและพื้นผิวที่เหมาะสมที่สุด ทั้งในแง่ของการกระจายตัวของ Cu และ ZnO , ความว่องไวในการดูดซับและกระตุ้น H_2 และ CO_2 , รวมถึงอันตรกิริยาที่ดีระหว่าง Cu-ZnO-TiO_2 ทำให้สามารถเปลี่ยน CO_2 ไปเป็นเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด และไม่เกิดแก๊ส CO ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการซึ่งแสดงใน Chromatogram ในภาคผนวกรูปที่ ง.19-ง.24



รูปที่ 4.15 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่อัตราส่วนการของโปรโมเตอร์ที่แตกต่างกัน

4.5 การศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์แต่ละชนิดที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนของการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB CZB-Ga CZB - Ti และ CZB-Zr ด้วยการวิเคราะห์การหาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) วิเคราะห์โครงสร้างของรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET Surface area และถ่ายภาพโครงสร้างของวัสดุด้วยเทคนิค Scanning

Electron Microscopy (SEM) และนำไปวิเคราะห์ด้วยการศึกษาพฤติกรรมการรีดักชัน การศึกษาพฤติกรรมคายซับของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ รวมถึงนำไปสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

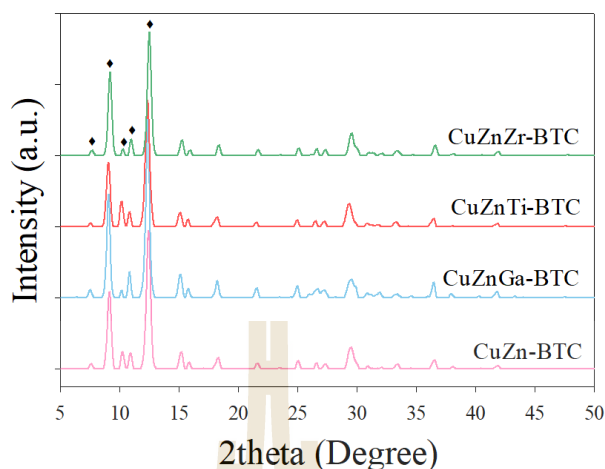
4.5.1 วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

จากผล XRD แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าเมื่อเติมโปรโมเตอร์ Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ลงไปใน CuZn-BTC แล้วผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบ "Acidic etching-Self assembly" นั้น ตำแหน่งพีคของสารที่ได้ (CuZnGa-BTC, CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC) ยังคงตรงกับตำแหน่งพีคหลักของ CuZn-BTC ที่ $2\theta = 7.6^\circ, 9.2^\circ, 10.2^\circ, 11.0^\circ$ และ 12.6° แสดงว่าการเติมโปรโมเตอร์เหล่านี้ไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ CuZn-BTC อย่างมีนัยสำคัญ

ทั้งนี้สามารถอธิบายกลไกการสังเคราะห์ได้ว่า ในขั้นตอนแรกเมื่อเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสของไอออน Cu^{2+} , Ga^{2+} , Ti^{2+} และ Zr^{2+} ในระหว่างกระบวนการ solvothermal จะทำให้เกิดสถานะกรดขึ้นในระบบ ซึ่งมีผลให้เกิดการย่อยสลายโครงสร้างของ ZIF-8 ตามกลไกเดียวกับการเตรียม CuZn-BTC จากนั้นชิ้นส่วนของ ZIF-8 ที่ย่อยสลายแล้ว จะถูกนำมาประกอบเข้ากับตัวเชื่อม BTC และไอออน Cu^{2+} รวมถึงไอออนของโปรโมเตอร์ (Ga^{2+} , Ti^{2+} หรือ Zr^{2+}) เกิดเป็นโครงสร้างใหม่ โดยมีการแทนที่ตัวเชื่อม 2-methylimidazole ด้วย BTC อย่างสมบูรณ์ กลายเป็นสารประกอบ CuZnGa-BTC, CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับ CuZn-BTC ดั้งเดิม (Song et al., 2012; Zhu et al., 2011)

การที่พีคหลักของสารทั้งหมดยังคงรูปแบบเหมือน CuZn-BTC แสดงให้เห็นว่าไอออนของโปรโมเตอร์มีโอกาสเข้าไปอยู่แทนที่บางส่วนของ Zn^{2+} ในโครงสร้างได้ โดยไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกมากนัก ซึ่งลักษณะนี้จะเอื้อประโยชน์ให้สารเหล่านี้ยังคงรักษาคุณสมบัติเด่นของ CuZn-BTC เอาไว้ได้ เช่น การกระจายตัวที่สม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ เป็นต้น

ทั้งนี้ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อยืนยันบทบาทและตำแหน่งของโปรโมเตอร์ในโครงสร้าง เช่น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS ซึ่งแสดงในรูปที่ ค.1-4 รวมถึงศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของโปรโมเตอร์แต่ละชนิดที่มีต่อสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเป้าหมายอีกด้วย เพื่อเป็นข้อมูลในการเลือกโปรโมเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับระบบที่สนใจต่อไป



รูปที่ 4.16 XRD pattern ของตัวอย่าง CuZn-BTC CuZnGa-BTC CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC (◆ คือบริเวณพีคที่แสดงถึง CuZn-BTC)

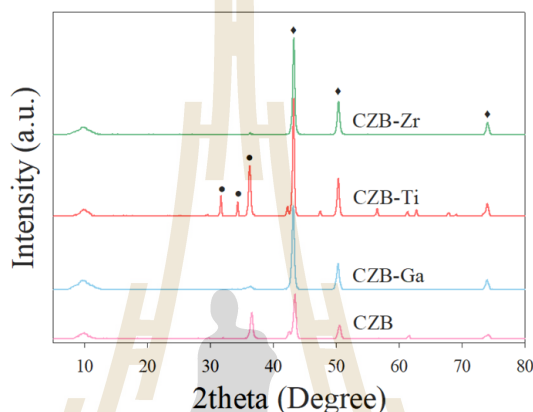
ผลวิเคราะห์ XRD แสดงในรูปที่ 4.17 ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB- CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr จากผล XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด มีพีคหลักที่ตำแหน่งคล้ายคลึงกัน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ 1) พีคที่ $2\theta = 32^\circ$ 34° และ 36° ซึ่งตรงกับระนาบ (100) (002) และ (101) ตามลำดับ เป็นพีคหลักที่แสดงถึงวัฏภาค ZnO และ 2) พีคที่ $2\theta = 43^\circ$ 50° และ 74° ซึ่งตรงกับระนาบ (111) (200) และ (311) ตามลำดับ (T. Qi et al., 2021; Zhao et al., 2017) เป็นพีคหลักที่แสดงถึงวัฏภาคโลหะทองแดง (Cu) ผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับที่คาดการณ์ไว้ว่า หลังจากผ่านการไพโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยอนุภาค Cu และ ZnO เป็นหลัก

อย่างไรก็ตาม ในผลการวิเคราะห์ XRD ไม่พบพีคของ Ga_2O_3 TiO_2 หรือ ZrO_2 ที่เติมเข้าไปเป็นโปรโมเตอร์ การไม่ปรากฏพีคนี้อาจเกิดได้จากหลายสาเหตุ เช่น ปริมาณโปรโมเตอร์ที่เติมเข้าไปมีค่าน้อยมาก จนไม่สามารถตรวจพบได้ด้วยเทคนิค XRD หรือโปรโมเตอร์มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous) จึงไม่ให้พีคที่ชัดเจนใน XRD รวมถึงโปรโมเตอร์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหลัก ไม่ได้อยู่ในรูปผลึกขนาดใหญ่ ทั้งนี้เพื่อยืนยันการมีอยู่ของโปรโมเตอร์และสถานะของมัน อาจต้องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นร่วมด้วย SEM-EDS ซึ่งแสดงในรูปที่ ค.1-4

จากการคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการของ Scherrer พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด มีขนาดผลึกในช่วง 24-36 nm ซึ่งคำนวณที่ตำแหน่งพีคหลักคือ Cu(111) โดย CZB-Ti มีขนาดผลึกใหญ่ที่สุดประมาณ 36 nm ในขณะที่ CZB-Ga มีขนาดผลึกเล็กที่สุดประมาณ 24 nm ขณะที่ CZB และ CZB-Zr มีขนาดผลึกใกล้เคียงกันคือ 29 และ 28 nm ตามลำดับ การที่ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่างกัน อาจบ่งบอกถึงผลของโปรโมเตอร์แต่ละชนิดที่ส่งผลต่อการเกาะตัวและการเติบโตของผลึกที่แตกต่างกัน เช่น Ga อาจช่วยให้ผลึกมีขนาดเล็กลง ในขณะที่ Ti ทำให้ผลึกมีขนาด

ใหญ่ขึ้น เป็นต้น อย่างไรก็ตามเพื่อสรุปผลแน่ชัด ควรพิจารณาข้อมูลเพิ่มเติม เช่น การกระจายตัวของขนาดผลึก พื้นที่ผิว รูพรุน ฯลฯ รวมถึงผลของขนาดผลึกที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วย

โดยสรุปจากผล XRD แสดงให้เห็นว่าหลังการไฟโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดมีองค์ประกอบหลักเป็น Cu และ ZnO โดยมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 24-36 nm ซึ่งการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกันส่งผลให้ขนาดผลึกมีการเปลี่ยนแปลงไปบ้าง แต่ยังคงต้องศึกษาเพิ่มเติมเพื่อสรุปบทบาทที่แน่นอนของโปรโมเตอร์แต่ละตัว



รูปที่ 4.17 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB- CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr (◆ คืออนุภาคของ Cu และ ● คืออนุภาคของ ZnO)

4.5.2 การศึกษาการพฤติกรรมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB และตัวที่เติมโปรโมเตอร์ CZB-Ga, CZB-Ti และ CZB-Zr พบว่าไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีลักษณะการดูดซับเป็นแบบที่ 2 ตามการจำแนกของ IUPAC จากรูปที่ 4.18(a) ซึ่งบ่งบอกถึงวัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ หรือเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (non-porous/macroporous material) โดยจากรูปที่ 4.18(b) ซึ่งแสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีรูพรุนขนาดค่อนข้างใหญ่ (macropore) เป็นส่วนใหญ่ สันเกตจากพิคการกระจายตัวที่ปรากฏในช่วงขนาดรูพรุนมากกว่า 50 nm

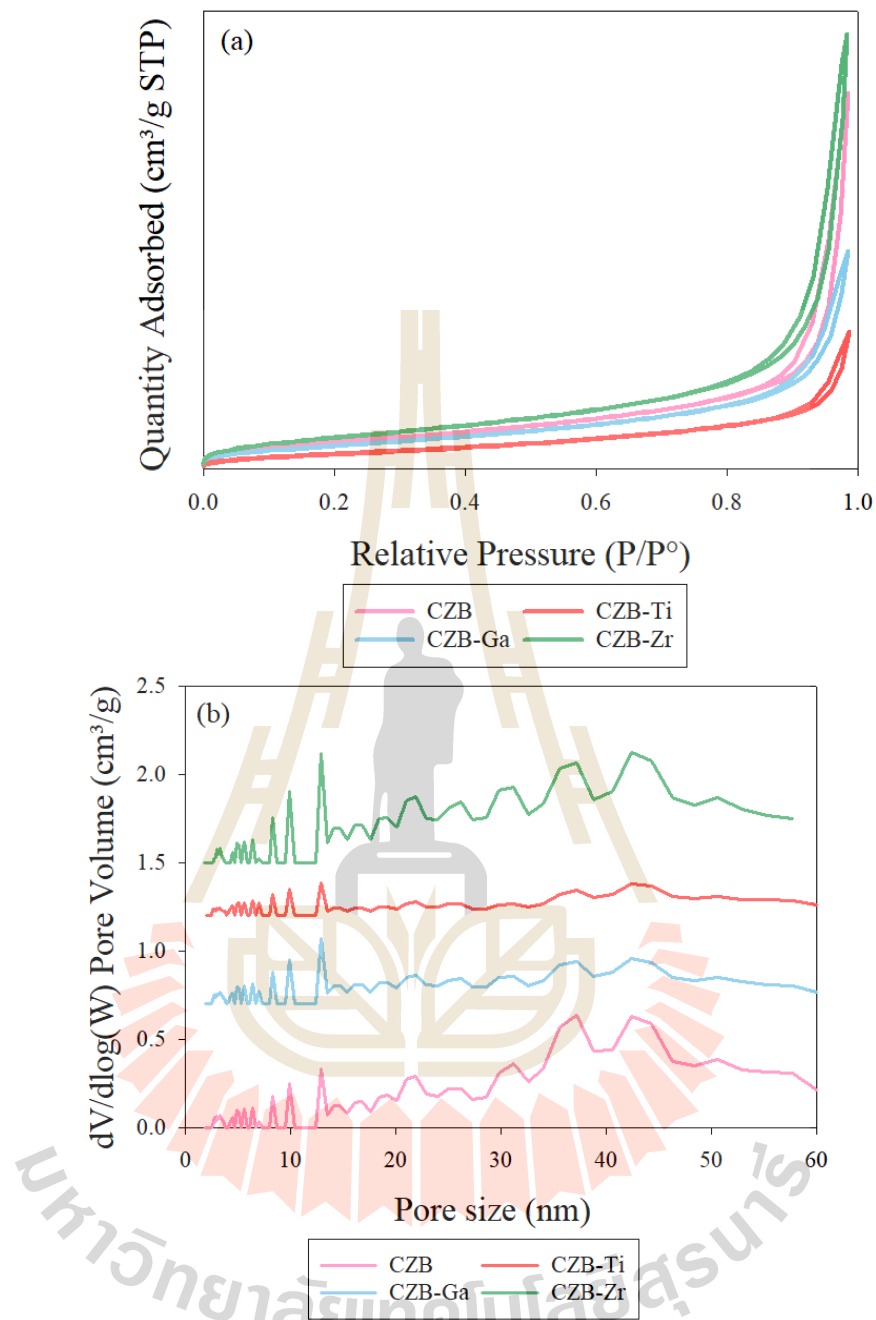
การวิเคราะห์ข้อมูลจากตารางที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่า การเพิ่ม TiO_2 เป็นตัวส่งเสริม (ในกรณีของ CZB-Ti) ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีค่าสูงสุดที่ $37.26 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.264 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิม CZB ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิว $31.56 \text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาตรรูพรุน $0.229 \text{ cm}^3/\text{g}$ การเพิ่มขึ้นของทั้งสองค่านี้มีแนวโน้มที่จะส่งเสริมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเพิ่มพื้นที่สัมผัสสำหรับการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติม Ga_2O_3 (ในกรณี CZB-Ga) และ

ZrO₂ (ในกรณี CZB-Zr) กลับทำให้ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงเมื่อเทียบกับ CZB ซึ่งอาจส่งผลในทางลบต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำผล XRD แสดงในรูปที่ 4.17 มาคำนวณขนาดอนุภาคของทองแดงด้วยสมการ Scherrer พบว่าขนาดอนุภาคทองแดงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามลำดับ CZB-Ga < CZB-Zr < CZB < CZB-Ti โดย CZB-Ti มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่เพิ่มขึ้นมากที่สุดด้วยเช่นกัน การมีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นอาจเป็นผลให้เกิดการเชื่อมตัวของรูพรุนและการสร้างโครงสร้างแบบพองน้ำ ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนโดยรวมเพิ่มสูงขึ้น

การวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค Dissociative N₂O chemisorption แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti มีคุณสมบัติโดดเด่น โดยมีการกระจายตัวของอนุภาคทองแดง (Cu dispersion) ที่ 5.46% และพื้นที่ผิวจำเพาะของทองแดง (Cu surface area) 37.02 m²/g ซึ่งคำนวณจากสมการ 2.11 ถึง 2.16 ค่าเหล่านี้สูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นในการศึกษา ข้อมูลนี้ชี้ให้เห็นว่า TiO₂ มีประสิทธิภาพสูงในการส่งเสริมการแพร่กระจายของอนุภาค Cu บนพื้นผิวดัเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสของ Cu ที่พร้อมเข้าร่วมปฏิกิริยามากขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ลักษณะดังกล่าวคาดว่าจะมีผลในเชิงบวกต่อประสิทธิภาพโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

โดยสรุป จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะเชิงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET, XRD และ N₂O chemisorption แสดงให้เห็นว่าการเติมโปรโมเตอร์ TiO₂ (ตัวอย่าง CZB-Ti) ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดอนุภาคทองแดง การกระจายตัวและพื้นที่ผิวที่ว่างไวของทองแดง ซึ่งน่าจะเอื้อประโยชน์ต่อคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ทั้งนี้ เพื่อสรุปเชิงลึกมากขึ้น ต้องใช้การวิเคราะห์เชิงเคมีเช่น TPR, H₂-TPD และ CO₂-TPD เข้ามาร่วมด้วย และรวมถึงการทดสอบการนำไปใช้จริงของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างคุณลักษณะเชิงโครงสร้างกับคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด



รูปที่ 4.18 (a) ไอโซเทิร์มการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (b) การกระจายตัวขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr

ตารางที่ 4.8 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน ขนาดและพื้นที่ผิวของทองแดง

Catalyst	Surface area (m ² /g) ^a	Pore volume (cm ³ /g) ^a	d _{Cu} ^b (nm)	D _{Cu} ^c (%)	S _{Cu} ^c (m ² /g)
CZB	31.56	0.23	29.16	4.43	29.99
CZB-Ga	17.96	0.08	24.20	3.96	26.83
CZB-Ti	37.26	0.26	36.03	5.46	37.02
CZB-Zr	27.43	0.13	28.05	4.89	33.13

^a ทดสอบด้วย N₂ adsorption-desorption ที่อุณหภูมิ -196 °C

^b d_{Cu} คำนวณจากสมการ Scherrer equation โดยยึด Cu(111) เป็นหลัก

^c D_{Cu} and S_{Cu} วัดจาก dissociative N₂O chemisorption

4.5.3 ศึกษาลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

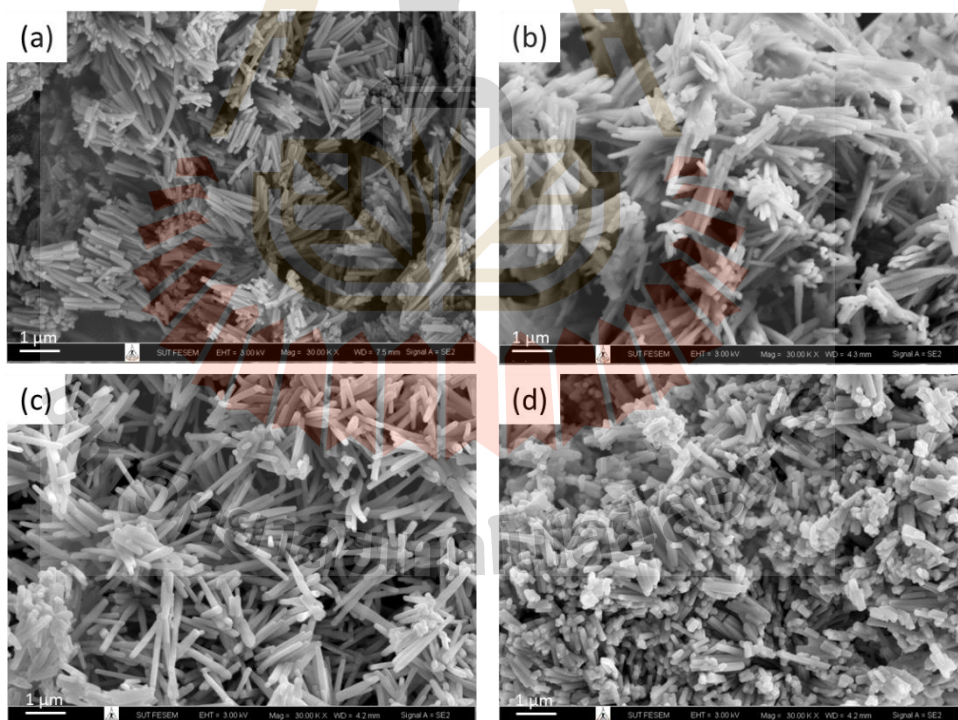
จากรูป SEM ในรูปที่ 4.19 ซึ่งแสดงภาพจำลองโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn-BTC CuZnGa-BTC CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดมีลักษณะโครงสร้างเป็นแท่งนาโน (nanorod) ที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นว่าการเติมโปรโมเตอร์ Ga₂O₃ TiO₂ และ ZrO₂ ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn-BTC นั้น ไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างโครงสร้างแบบแท่งนาโนเดิมของ CuZn-BTC อย่างมีนัยสำคัญ ผลการสังเกตนี้สอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการวิเคราะห์ XRD ที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ซึ่งไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ CuZn-BTC หลังการเติมโปรโมเตอร์

อย่างไรก็ตาม สิ่งที่น่าสนใจคือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่ง nanorod มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดจนเมื่อมีการเติมโปรโมเตอร์ โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่ง nanorod ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีค่าดังนี้ CuZn-BTC (35.45 nm) CuZnGa-BTC (40.44 nm) CuZnTi-BTC (56.79 nm) และ CuZnZr-BTC (38.35 nm) จะเห็นได้ว่าการเติม TiO₂ (CuZnTi-BTC) ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นมากที่สุดถึง 56.79 nm ในขณะที่การเติม Ga₂O₃ (CuZnGa-BTC) และ ZrO₂ (CuZnZr-BTC) ให้ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกับ CuZn-BTC มากกว่า

การเพิ่มขึ้นของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน เมื่อเติมโปรโมเตอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TiO₂ นั้น อาจเกิดจากการแทรกตัวของอะตอมหรือไอออนของโปรโมเตอร์เข้าไปในโครงสร้างของ CuZn-BTC ทำให้เกิดการขยายตัวของระยะห่างระหว่างชั้นอะตอม (lattice expansion) ในทิศทางตั้งฉากกับแกนของแท่ง ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งมีค่าเพิ่ม

สูงขึ้น ทั้งนี้ความสามารถในการแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของแต่ละโปรโมเตอร์อาจแตกต่างกันไปตามขนาดอะตอม/ไอออน รัศมีไอออน และกลไกการเข้าไปเจือปนในโครงผลึก (doping mechanism) เป็นต้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ขนาดของแท่งนาโนมีการเปลี่ยนแปลงในระดับที่ต่างกัน นอกจากนี้จากภาพ SEM ยังสังเกตเห็นได้ว่าแท่งนาโนของทุกตัวอย่างมีการจัดเรียงตัวและมีลักษณะการกระจายตัวที่สม่ำเสมอพอสมควร ไม่เห็นการเกาะกลุ่มกันแน่นเป็นก้อนใหญ่ แสดงถึงความสามารถของวิธีการสังเคราะห์แบบ "Acidic etching-Self assembly" ในการควบคุมการเติบโตและการจัดเรียงตัวของแท่งนาโนได้เป็นอย่างดี

ดังนั้น จากผลการวิเคราะห์ SEM สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn-BTC CuZnGa-BTC CuZnTi-BTC และ CuZnZr-BTC ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแท่งนาโนเช่นเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าการเติมโปรโมเตอร์ Ga_2O_3 TiO_2 และ ZrO_2 ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างโครงสร้างของ CuZn-BTC อย่างไรก็ตาม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่ง nanorod มีการเปลี่ยนแปลง โดยการเติม TiO_2 ให้ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นมากที่สุด ซึ่งอาจเกิดจากการแทรกตัวของอะตอม/ไอออนของโปรโมเตอร์เข้าไปในโครงสร้างของ CuZn-BTC นอกจากนี้แท่ง nanorod ที่ได้ยังคงมีการกระจายตัวที่ดีและสม่ำเสมอ แสดงถึงข้อดีของวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้



รูปที่ 4.19 ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (a) CuZn-BTC (b) CuZnGa-BTC (c) CuZnTi-BTC และ (d) CuZnZr-BTC

จากภาพ SEM ในรูปที่ 4.20 ซึ่งแสดงโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB, CZB-Ga, CZB-Ti และ CZB-Zr หลังผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่ามีความแตกต่างของลักษณะโครงสร้างที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ จะสังเกตเห็นได้ว่าโครงสร้างแท่งนาโน (nanorod) เดิมเริ่มมีการแตกสลายและเสียหายไปบางส่วน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300°C ส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพของโครงสร้าง CZB ได้ในระดับหนึ่ง อาจเนื่องมาจากการสลายตัวของส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น ตัวเชื่อม BTC ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างบางส่วน

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ พบว่า CZB-Ga และ CZB-Zr ที่เติม Ga_2O_3 และ ZrO_2 ตามลำดับ ก็มีลักษณะการแตกสลายของโครงสร้างแท่งนาโนที่คล้ายคลึงกับ CZB กล่าวคือเกิดความเสียหายและผิดรูปไปบางส่วนเช่นกัน บ่งชี้ว่าการเติม Ga_2O_3 และ ZrO_2 อาจไม่ได้ช่วยปรับปรุงเสถียรภาพต่อความร้อนของโครงสร้าง CZB มากนัก หรืออาจมีส่วนช่วยได้บ้างแต่ไม่มากพอที่จะรักษาสภาพของแท่งนาโนเอาไว้ได้ทั้งหมด

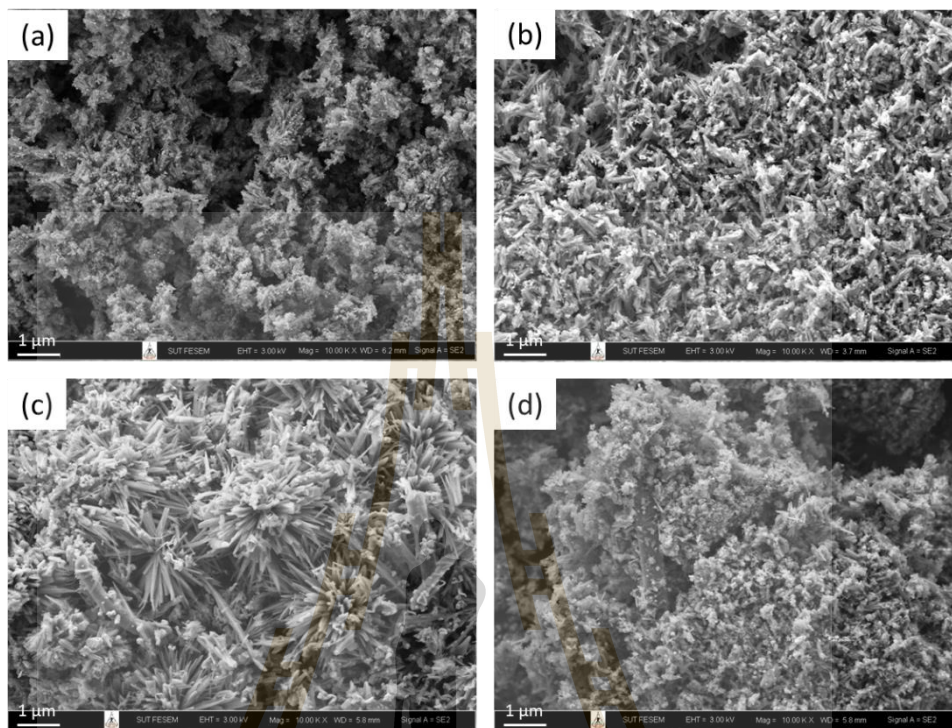
ในทางตรงกันข้าม เมื่อเติมโปรโมเตอร์ TiO_2 ลงไปใน CZB (ตัวอย่าง CZB-Ti) พบว่าโครงสร้างเดิมที่เป็นแท่งนาโนยังคงสภาพเดิมเอาไว้ได้เป็นอย่างดี ไม่เห็นการผิดรูปหรือแตกหักของแท่งนาโนอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่า TiO_2 มีบทบาทสำคัญในการเพิ่มเสถียรภาพเชิงความร้อน (thermal stability) ให้กับโครงสร้างของ CZB-Ti ทำให้สามารถคงรูปร่างของแท่งนาโนเอาไว้ได้ แม้ผ่านการให้ความร้อนที่ 300 °C แล้ว

การที่ TiO_2 สามารถช่วยเพิ่มความคงทนเชิงความร้อนให้กับโครงสร้างของ CZB-Ti นั้น อาจเกิดจากคุณสมบัติเฉพาะตัวของ TiO_2 หลายประการ โดย TiO_2 เป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงมาก มีจุดหลอมเหลวสูงถึงประมาณ 1,840 °C และมีสัมประสิทธิ์การนำความร้อนที่ค่อนข้างสูง คุณสมบัติเหล่านี้อาจช่วยกระจายความร้อนและลดความเค้นเชิงความร้อนที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของ CZB-Ti ได้ (Majodina et al., 2023) ทำให้ลดการสะสมความร้อนเฉพาะจุดและป้องกันการเสียรูปหรือการแตกสลายของโครงสร้างที่อุณหภูมิสูง

การคงรูปของโครงสร้างแท่งนาโนหลังการไพโรไลซิสนี้ ถือเป็นข้อดีอย่างยิ่งสำหรับการนำ CZB-Ti ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเมทานอล เนื่องจากโครงสร้างที่แข็งแรงและคงรูปจะช่วยรักษาพื้นที่ผิวและรูพรุนที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า และมีแนวโน้มจะมีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผุกร่อนของโครงสร้างอีกด้วย

โดยสรุป ภาพ SEM ชี้ให้เห็นว่าหลังการไพโรไลซิสที่ 300 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB, CZB-Ga และ CZB-Zr มีการแตกสลายและผิดรูปของโครงสร้างแท่งนาโนไปบ้าง ในขณะที่ CZB-Ti ซึ่งมีการเติม TiO_2 ยังสามารถรักษาโครงสร้างแท่งนาโนเดิมเอาไว้ได้เป็นอย่างดี โดย TiO_2 มีบทบาท

สำคัญในการเพิ่มเสถียรภาพความร้อนให้กับ CZB-Ti ซึ่งเป็นข้อดีต่อการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตเมทานอลที่ต้องใช้ความร้อนสูงในทางปฏิบัติ



รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CZB (b) CZB-Ga (c) CZB-Ti และ (d) CZB-Zr

4.5.4 การวิเคราะห์พฤติกรรมการณ์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed Reduction: TPR)

จากผลการวิเคราะห์ TPR ในรูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของพฤติกรรมการรีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกัน ดังนี้

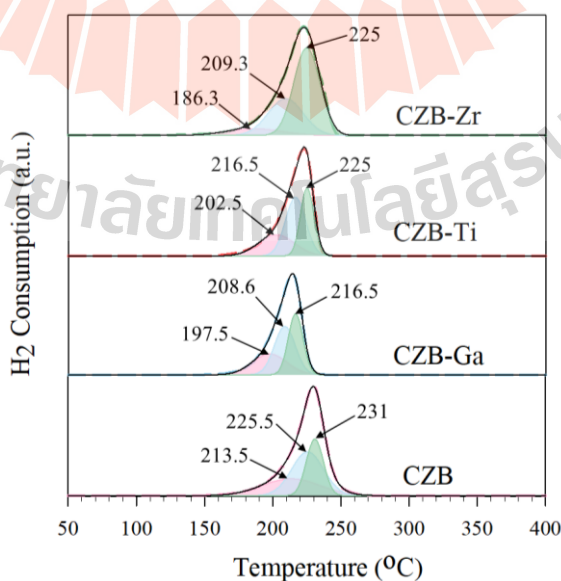
CZB-Zr มีอุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำที่สุด โดยพีค α , β และ γ เกิดที่ 186.3 209.3 และ 225 °C ตามลำดับ บ่งชี้ว่า ZrO_2 ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ CuO ได้ดีที่สุด เนื่องจากมีสมบัติเป็น amphoteric oxide มีทั้งความเป็นกรดและเบส ช่วยให้มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่าง Cu กับ ZnO ส่งเสริมการเกิดอันตรกิริยา Cu-ZnO ที่แข็งแรง จึงทำให้ CuO รีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น (Santana et al., 2022) แม้จะมีพื้นที่ใต้พีค α และ β เป็นอันดับ 4 และ 3 แต่ก็พบพีค γ ซึ่งเกี่ยวข้องกับ bulk Cu มากที่สุด แสดงว่า ZrO_2 อาจส่งเสริมการเกิดผลึก CuO ขนาดใหญ่บางส่วน อย่างไรก็ตาม ZrO_2 แสดงศักยภาพดีในการช่วยกระจาย CuO และเพิ่มการรีดักชันที่ต่ำกว่า CZB ที่ไม่เติมโปรโมเตอร์

CZB-Ga มีอุณหภูมิของพีค α , β และ γ อยู่ที่ 197.5 208.6 และ 216.5 °C ซึ่งต่ำกว่า CZB แต่สูงกว่า CZB-Zr และมีพื้นที่ของพีค α และ β เป็นอันดับ 3 และ 4 บ่งชี้ว่า Ga_2O_3 ช่วย

เพิ่มการกระจาย CuO ได้ดี แต่ยังมีน้อยกว่า ZrO_2 เนื่องจาก Ga_2O_3 มุ่งเน้นที่การเพิ่มความเข้มข้นเป็นหลัก ช่วยดูดซับ CO_2 ได้ดี ป้องกันการเกิด spinel และส่งเสริมให้ Cu และ ZnO แยกเฟสออกจากกันชัดเจน จึงมีแนวโน้มจะเกิดเป็น CuO อิสระมากกว่าจะสร้างอันตรกิริยากับ ZnO ทำให้การกระจายตัวและความว่องไวในการรีดักชันยังน้อยกว่า ZrO_2 แต่ก็ยังเป็นโปรโมเตอร์ที่มีศักยภาพในการเพิ่มประสิทธิภาพของ CZB เช่นกัน (Santana et al., 2022)

CZB-Ti มีพฤติกรรมการรีดักชันใกล้เคียงกับ CZB-Ga พีก α , β และ γ อยู่ที่ 202.5 216.5 และ 225 °C ซึ่งสูงกว่า CZB-Zr และ CZB-Ga แต่ก็ต่ำกว่า CZB แสดงถึงศักยภาพในการช่วยกระจายตัวของ CuO แต่อาจด้อยกว่าโปรโมเตอร์ 2 ชนิดแรก สอดคล้องกับพื้นที่ใต้พีคย่อยที่พบว่าทั้ง พีก α และ β ของ CZB-Ti เป็นอันดับ 2 รองจาก CZB เนื่องจาก TiO_2 ทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์เชิงโครงสร้าง ช่วยป้องกันการเกาะกลุ่มของอนุภาค Cu และลดการเกิดปฏิกิริยา water-gas shift แต่อาจไม่ได้เพิ่มความเข้มข้นหรือส่งเสริมอันตรกิริยากับ ZnO ใดๆก็ตาม (Xiao et al., 2015) เมื่อพิจารณา T_{max} ของพีคย่อยแล้ว CZB-Ti ก็แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการกระจาย Cu และลดอุณหภูมิรีดักชันให้ต่ำลงเมื่อเทียบกับ CZB ซึ่งก็น่าจะส่งผลดีต่อการผลิตเมทานอลได้เช่นกัน แต่อาจยังไม่ดีเท่ากับการใช้ ZrO_2 หรือ Ga_2O_3

สรุปว่า CZB-Ti แม้จะมีศักยภาพในการเพิ่มการกระจายตัวของ Cu และเพิ่มความว่องไวในการรีดักชันตามที่แสดงในผล TPR แต่ก็ยังต้องนำไปทดสอบในการเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊ส CO_2 จริงๆ เพื่อยืนยันประสิทธิภาพ ส่วน CZB-Zr และ CZB-Ga ก็มีแนวโน้มจะให้ผลดีกว่า CZB-Ti จากความสามารถในการกระจายอนุภาค Cu และลดอุณหภูมิการรีดักชันได้มากกว่า ตามการวิเคราะห์ TPR แต่ก็ยังต้องรอทดสอบในการสังเคราะห์เมทานอลเพื่อสรุปถึงประสิทธิภาพโดยรวมอีกทีเช่นกันครับ



รูปที่ 4.21 TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr

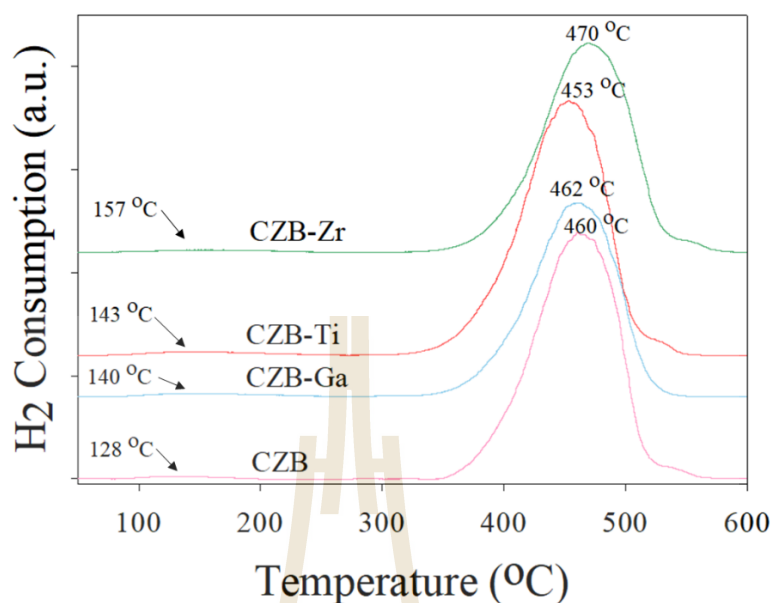
4.5.5 การวิเคราะห์พฤติกรรมการคายซับไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed desorption: H₂-TPD และ CO₂-TPD)

จากรูปที่ 4.22 แสดงผลการทดลอง H₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB และ CZB ที่เติมโปรโมเตอร์ต่างๆ ได้แก่ CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr พบว่ามีพีคหลัก 2 พีค ได้แก่ พีค α ที่ช่วงอุณหภูมิ 50-300 °C และพีค β ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C ซึ่งจากการวิเคราะห์ในเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่า พีค α เกิดจากการคายไฮโดรเจนอะตอม (atomic hydrogen, H^{*}) ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของ Cu ส่วนพีค β เกิดจากไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับแบบแข็งแรงบนพื้นผิวออกไซด์ ZnO (Gao, Li, Zhao, et al., 2013; H. Zhan et al., 2014)

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่พีคปรากฏ พบว่าเมื่อเติมโปรโมเตอร์จะทำให้อุณหภูมิของพีคทั้งสองเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ CZB โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Zr มีพีคที่เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงที่สุดถึง 470 °C ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ H₂-TPD ก่อนหน้าที่แสดงในรูปที่ 4.13 ที่ระบุว่าโปรโมเตอร์ช่วยเพิ่มความแข็งแรงในการดูดซับไฮโดรเจนบนทั้งพื้นผิว Cu และ ZnO โดยอุณหภูมิของพีค α ที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิว Cu ที่แข็งแรงขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการกระจายตัวของ Cu ที่ดีขึ้นเมื่อเติมโปรโมเตอร์ สอดคล้องกับผล TPR ก่อนหน้า ส่วนอุณหภูมิของพีค β ที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเติม Zr แสดงถึงการดูดซับไฮโดรเจนที่แข็งแรงขึ้นบนพื้นผิว ZnO ซึ่งน่าจะส่งผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เนื่องจาก ZnO มีบทบาทสำคัญในการดูดซับ CO₂ ที่ตำแหน่งเบสบนพื้นผิว ก่อนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนอะตอมที่ถ่ายเทมาจาก Cu เพื่อเปลี่ยนเป็นเมทานอล

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณการคายซับไฮโดรเจนที่พีค α และ β จากค่าในตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อเติมโปรโมเตอร์ ปริมาณการคายซับไฮโดรเจนจะเพิ่มสูงขึ้นในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti ให้ปริมาณการคายซับไฮโดรเจนทั้งที่พีค α และ β สูงที่สุด ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากความสามารถของ Ti ในการส่งเสริมการกระจายตัวของ Cu ผ่าน strong metal-support interaction (SMSI) รวมถึงสมบัติของ Ti ในการเป็น electronic promoter ที่ช่วยเพิ่มความว่องไวในการถ่ายโอนประจุระหว่าง Cu กับ ZnO ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญของกลไกการเร่งปฏิกิริยา

โดยสรุป ผลจาก H₂-TPD แสดงให้เห็นว่าการเติมโปรโมเตอร์ Ga Ti และ Zr ช่วยเพิ่มทั้งความแข็งแรงในการดูดซับไฮโดรเจน และจำนวนของตำแหน่งที่ไวต่อการดูดซับ (active sites) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านกลไกการเพิ่มการกระจายตัวของ Cu และการเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับผล TPR ก่อนหน้าแสดงในรูปที่ 4.21 การปรับปรุงสมบัติเหล่านี้ น่าจะส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน CO₂ เป็นเมทานอล



รูปที่ 4.22 H₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr

จากผลการทดลอง CO₂-TPD ในรูปที่ 4.23 และตารางที่ 4.9 ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr พบว่าทุกตัวอย่างมีพีคการคายซับ CO₂ ที่อุณหภูมิสูงในช่วง 450-480 °C ซึ่งแสดงถึงการมีบริเวณเบสที่มีความแรงสูง (strong basic sites) เป็นองค์ประกอบหลัก โดยอุณหภูมิของพีคการคายซับจะเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ CZB-Zr (470°C) > CZB-Ti (453°C) > CZB-Ga (462°C) > CZB (460°C) ซึ่งสอดคล้องกับค่าปริมาณการคายซับ CO₂ ในช่วง strong basic sites (พีค β) ที่ได้จากผลเชิงปริมาณในตาราง ที่พบว่า CZB-Ti มีค่าสูงสุดที่ 3173 μmol·g⁻¹ ตามด้วย CZB (3163 μmol·g⁻¹) CZB-Zr (3073 μmol·g⁻¹) และ CZB-Ga (2735 μmol·g⁻¹) ตามลำดับ

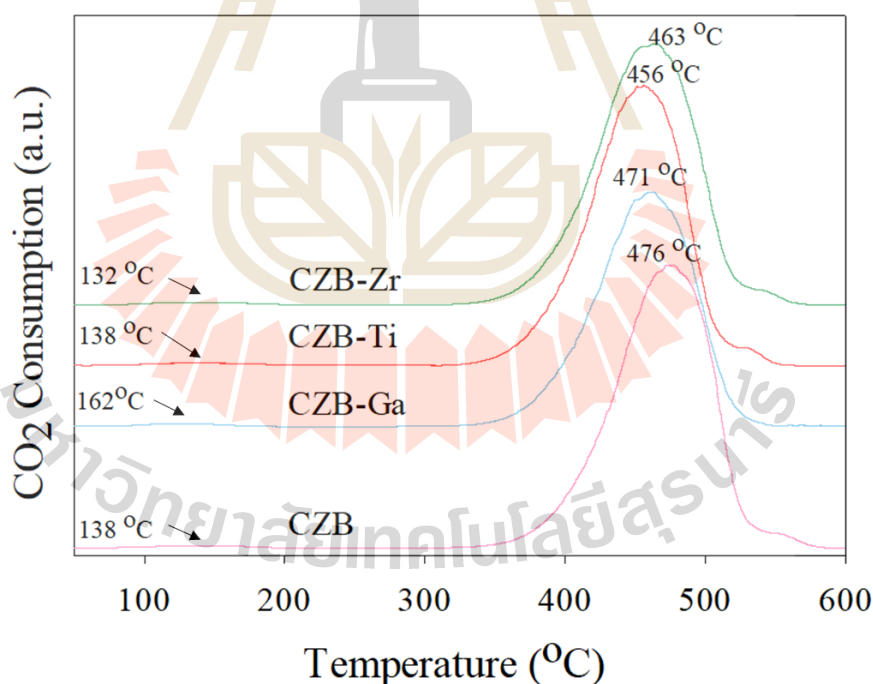
การที่ CZB-Ti มีปริมาณการคายซับ CO₂ ในช่วงบริเวณเบสแก่สูงที่สุด แสดงให้เห็นว่าการเติม TiO₂ ช่วยเพิ่มทั้งความแรงและจำนวนของบริเวณเบสที่มีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ซึ่งส่งผลดีโดยตรงต่อการเพิ่มอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์เมทานอลได้ ทั้งนี้เป็นผลมาจากบทบาทของบริเวณเบสแก่ที่ช่วยกระตุ้นพันธะ C=O ของสารตัวกลาง H₂CO ให้ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ง่ายขึ้น จึงช่วยเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเมทานอล (Gao, Li, Zhao, et al., 2013) ในขณะเดียวกัน จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ ได้แก่ CZB-Zr CZB-Ga และ CZB ก็มีปริมาณบริเวณเบสแก่สูงใกล้เคียงกัน ซึ่งทั้งหมดนี้ควรจะส่งผลให้มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน CO₂ เป็นเมทานอลได้ดีในระดับหนึ่ง แต่น่าจะยังไม่เทียบเท่า CZB-Ti ที่โดดเด่นที่สุด

นอกจากนี้ยังพบว่าทุกตัวอย่างมีพีคการคายซับที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 120-160°C เล็กน้อย โดย CZB-Ga มีค่าสูงสุด ซึ่งแสดงถึงการมีบริเวณเบสอ่อน (weak basic sites) ที่มีการดูด

ซับ CO₂ ไวอย่างอ่อนแอและคายซับได้ง่าย ซึ่งไม่ค่อยมีผลมากนักต่อการเร่งปฏิกิริยาตามที่ได้อธิบายไว้ในการวิเคราะห์ผลก่อนหน้า

โดยสรุป จากผล CO₂-TPD แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti มีแนวโน้มที่จะให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา CO₂ hydrogenation เนื่องจากมีปริมาณบริเวณเบสแก่สูงสุด ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการกระตุ้นปฏิกิริยาให้เกิดเมทานอลได้เฉพาะเจาะจง (Y. Liu et al., 2010; Wu et al., 2010) ตามด้วย CZB และ CZB-Zr ที่มีปริมาณบริเวณเบสแก่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ CZB-Ga มีแนวโน้มต่ำสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์

เมื่อนำข้อมูลนี้ไปพิจารณาร่วมกับผล H₂-TPD ก่อนหน้าแสดงในรูปที่ 4.22 จะเห็นได้ว่าสอดคล้องกันเป็นอย่างดี โดย CZB-Ti ที่มีความโดดเด่นเรื่องการเพิ่มจำนวน active Cu sites ผ่านกลไก SMSI นั้น ก็ยังมีปริมาณบริเวณเบสแก่ที่ค่อนข้างสูงด้วย ส่วน CZB-Zr ที่มีความโดดเด่นด้านการมีบริเวณเบสแก่สูงสุด ก็ยังมีความสามารถในการส่งเสริมการดูดซับไฮโดรเจนบน ZnO ซึ่งจำเป็นต่อการเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน ดังนั้นทั้ง CZB-Ti และ CZB-Zr จึงน่าจะเป็นตัวเลือกที่ดีที่สุดสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้



รูปที่ 4.23 CO₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr

ตารางที่ 4.9 ปริมาณการคายซับของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

Catalyst	H ₂ desorption (umol.g ⁻¹)		CO ₂ desorption (umol.g ⁻¹)	
	α (50-300 °C)	β (300-600 °C)	α (50-300 °C)	β (300-600 °C)
CZB	33	4165	22	3163
CZB-Ga	61	3463	23	2735
CZB-Ti	73	4465	25	3173
CZB-Zr	43	3815	23	3073

4.5.6 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB, CZB-Ga, CZB-Ti และ CZB-Zr ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เพื่อผลิตเมทานอล โดยวิเคราะห์ผลการทดลองจากรูปที่ 4.24 (a-d) ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H₂-TPD และ CO₂-TPD แสดงในรูปที่ 4.22-4.23 ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti มีประสิทธิภาพโดดเด่นที่สุดในแทบทุกด้าน ทั้งปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้ (0.67 g·kg-cat⁻¹h⁻¹) CO₂ conversion (34.1%) selectivity (9.86%) และปริมาณ MEK ที่ผลิตได้ (6.13 g·kg-cat⁻¹h⁻¹)

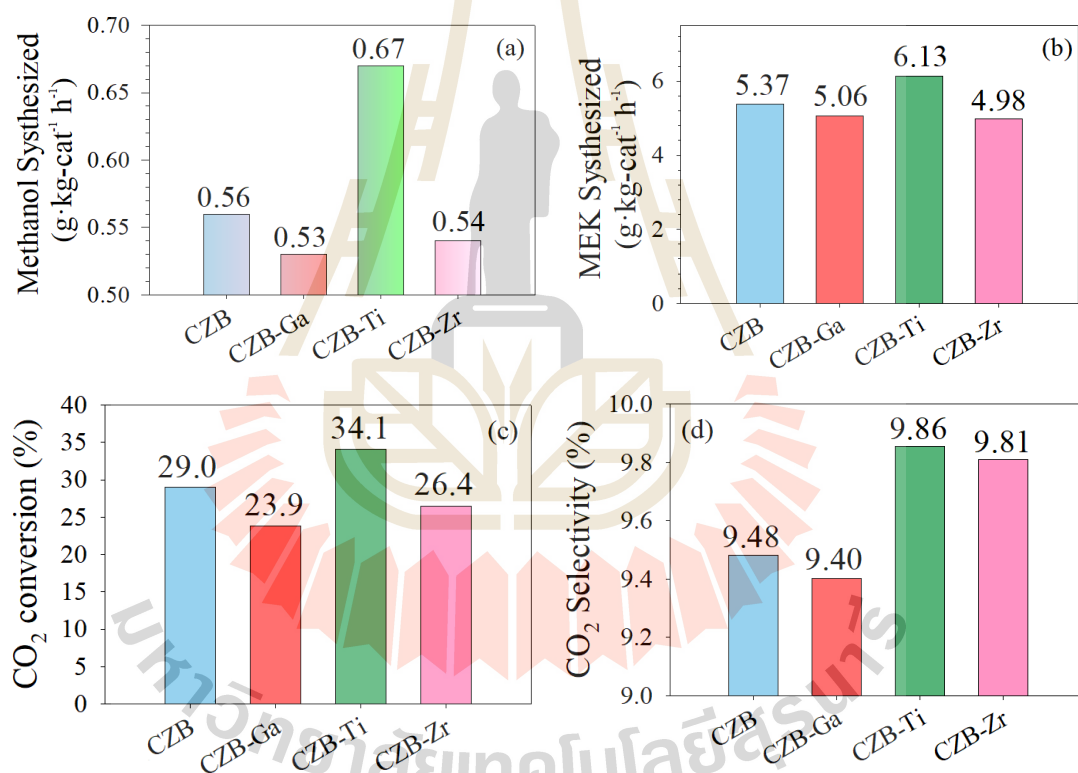
คุณสมบัติที่โดดเด่นของ CZB-Ti เป็นผลมาจากการมีทั้งปริมาณบริเวณเบสแก่สูง และการกระจายตัวที่ดีของ active Cu sites ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ให้เกิดเป็นเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตามที่ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO₂-TPD และ H₂-TPD ในรูปที่ 4.22-4.23 ได้ชี้ให้เห็น

ในขณะที่ CZB-Zr แม้จะมีค่า Selectivity สูงเป็นอันดับสอง (9.81%) และมีความสามารถในการลดการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการอย่าง MEK ได้ดีที่สุดในรูปที่ 4.22-4.23 แต่กลับให้ปริมาณเมทานอลและ CO₂ conversion ต่ำกว่า CZB-Ti อย่างชัดเจน ซึ่งแม้ผลการวิเคราะห์ด้วย CO₂-TPD และ H₂-TPD จะแสดงให้เห็นว่า CZB-Zr มีบริเวณเบสแก่จำนวนมากและสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดีก็ตาม แต่คุณสมบัติเหล่านี้เพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอที่จะทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมในการผลิตเมทานอลสูงเทียบเท่า CZB-Ti ที่มีการกระจายตัวที่ดีกว่าของ active sites อีกปัจจัยหนึ่ง

สำหรับ CZB และ CZB-Ga นั้น แม้จะมีปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้ CO₂ conversion และselectivity ต่อ CO₂ ต่ำกว่าสองตัวแรก รวมถึงการเกิดผลิตภัณฑ์เมทานอลที่สามารถผลิตได้ และเมื่อพิจารณาปริมาณ MEK ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รอง ทั้งคู่กลับให้ค่าสูงกว่า CZB-Zr (5.37 และ 5.06 g·kg-cat⁻¹h⁻¹ ตามลำดับ) ถึงแม้จะยังน้อยกว่า CZB-Ti ก็ตาม ชี้ให้เห็นศักยภาพของทั้งสอง

ตัวในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเมทานอล แต่เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ CO_2 -TPD และ H_2 -TPD พบว่าทั้ง CZB และ CZB-Ga มีปริมาณบริเวณเบสแก่และความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนที่ต่ำกว่าสองตัวแรก จึงอาจเป็นข้อจำกัดที่ทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาหลักได้ดีเท่าที่ควร

โดยสรุป จากการวิเคราะห์ผลการทดลองทั้งหมดร่วมกัน สามารถยืนยันได้ว่า CZB-Ti เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับการผลิตเมทานอลจาก CO_2 ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เหมาะสมครบถ้วนทั้งในแง่ของบริเวณเบสแก่และการกระจายตัวของ active sites ในขณะที่ CZB-Zr แม้จะโดดเด่นในการลดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการและมี Selectivity แต่ก็มีข้อจำกัดสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาหลักในการผลิตเมทานอล ทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมยังไม่สามารถทัดเทียม CZB-Ti ได้



รูปที่ 4.24 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB CZB-Ga CZB-Ti และ CZB-Zr สำหรับการผลิตเมทานอลที่อุณหภูมิ 170 °C และความดัน 30 bar

จากผลการทดลองการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO_2 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti ที่แสดงในรูปกราฟ สามารถวิเคราะห์และอภิปรายผลได้ดังนี้

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของค่า CO_2 conversion ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าค่า CO_2 conversion เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจาก 140°C ถึง

300°C โดยมีค่าสูงสุดที่ 76.67% ที่อุณหภูมิ 300°C แสดงในรูปที่ 4.25 (a) ก่อนจะค่อยๆ ลดลงเล็กน้อยที่

อุณหภูมิสูงกว่า 300°C การเพิ่มขึ้นของ CO₂ conversion ในช่วงอุณหภูมิต่ำถึงปานกลางนั้น เป็นผลมาจากการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีตามหลักจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) เนื่องจากพลังงานจลน์ของโมเลกุลสารตั้งต้นมีค่าสูงขึ้นเมื่อได้รับความร้อน ทำให้โอกาสในการชนกันเพื่อเกิดปฏิกิริยามากขึ้น

อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้อุณหภูมิสูงเกินไป (> 300°C) CO₂ conversion กลับมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ทั้งๆ ที่ตามหลักจลนศาสตร์ ควรจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้ด้วยหลักอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอลนั้น เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ซึ่งตามหลัก Le Chatelier's principle ตามสมการเคมีต่อไปนี้ $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ การเพิ่มอุณหภูมิของระบบจะส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางด้านสารตั้งต้น (reactants) เพื่อลดผลของการเปลี่ยนแปลง (เพื่อลดอุณหภูมิระบบ) ส่งผลให้ค่าคงที่สมดุล (K_{eq}) และ CO₂ conversion มีค่าลดลง ถึงแม้ว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจะสูงก็ตาม ดังนั้นจุดที่ให้ CO₂ conversion สูงสุด (300°C) จึงเป็นจุดที่เหมาะสม ซึ่งเป็นผลรวมระหว่างปัจจัยทางจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์

เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น พบว่ามีทั้งเมทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ และ methyl ethyl ketone (MEK) เป็นผลิตภัณฑ์รอง เมื่อใช้ 2-butanol เป็น Liquid media ผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ตรวจพบจากการดีไฮโดรจิเนชันของแอลกอฮอล์คือคีโตน 2-butanone (MEK) (R. Yang et al., 2008) ในขณะที่ไม่พบการเกิด CO ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti มีความจำเพาะเจาะจงสูงต่อการผลิตเมทานอล ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ CO₂-TPD ก่อนหน้าที่ระบุว่า CZB-Ti มีทั้งปริมาณและความแรงของตำแหน่งเบสสูง ซึ่งจำเป็นต่อการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน CO₂ เป็นเมทานอลอย่างจำเพาะเจาะจง โดยไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็น CO มากนัก

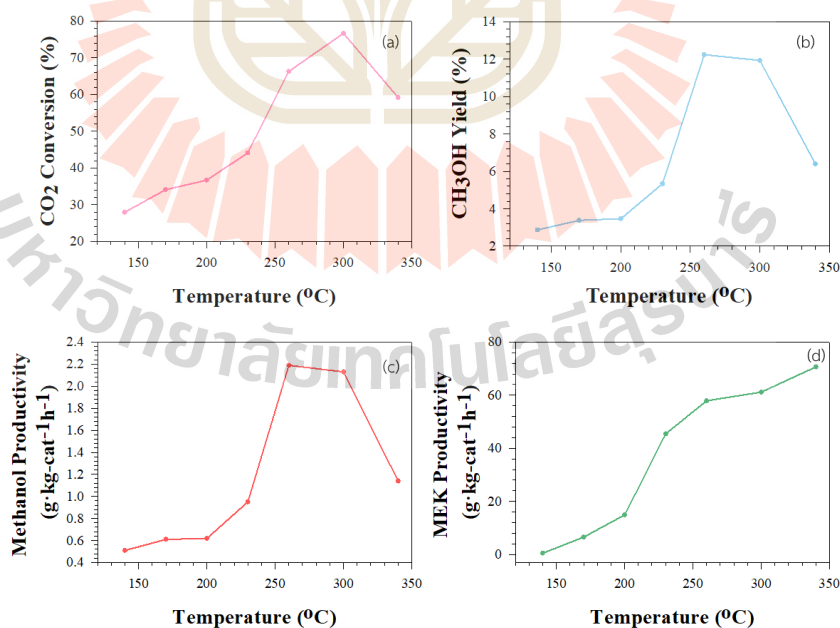
เมื่อพิจารณาค่า CH₃OH yield และ CH₃OH productivity พบว่ามีแนวโน้มคล้ายกับกราฟ CO₂ conversion กล่าวคือ เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุดสูงสุดที่อุณหภูมิ 260°C ก่อนจะมีค่าลดลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิสูงกว่า 260 °C จุดสูงสุดของทั้งสองค่าอยู่ที่ 11.93% และ 2.13 g-kg-cat⁻¹·h⁻¹ ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 4.25(b-c) แต่ไม่ได้ต่างจากที่อุณหภูมิ 300 °C อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นผลมาจากอิทธิพลของทั้งจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ดังที่ได้อภิปรายไว้ข้างต้น

ในทางกลับกัน MEK productivity แสดงในรูปที่ 4.25(d) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตลอดช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา ซึ่งอาจเป็นผลจาก MEK เกิดจากปฏิกิริยาต่อเนื่อง (consecutive reaction) ที่ใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ถึงแม้ว่าการเกิดเมทานอลอาจถูก

จำกัดด้วยปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ แต่การเกิด MEK กลับมีมากขึ้นเนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงขึ้น แม้ว่า MEK จะไม่ใช่ผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการในปฏิกิริยานี้ แต่ MEK ก็เป็นสารเคมีที่มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมสี และสารเคลือบผิว ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพลาสติก ยาง และเส้นใย เป็นต้น (Neuzillet et al., 2014) ดังนั้นการที่ปฏิกิริยานี้สามารถผลิต MEK ได้ในปริมาณมาก จึงนับเป็นผลพลอยได้ที่เพิ่มมูลค่าให้กับกระบวนการได้เช่นกัน

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาจุดมุ่งหมายหลักในการผลิตเมทานอล จึงสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยานี้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti คือ 300°C ซึ่งให้ทั้ง CO₂ conversion ที่สูงที่สุด รวมถึง CH₃OH yield และ CH₃OH productivity ที่สูงอีกด้วย

โดยภาพรวม ผลการทดลองนี้ยืนยันให้เห็นว่า CZB-Ti เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงและมีความจำเพาะเจาะจงสูงต่อการเปลี่ยน CO₂ เป็นเมทานอล ซึ่งสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H₂-TPD และ CO₂-TPD ก่อนหน้า ที่ระบุถึงศักยภาพของ CZB-Ti ในการเพิ่มทั้งจำนวนและความแรงของ active Cu sites และตำแหน่งเบสแก่ อันเป็นองค์ประกอบสำคัญของการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอลนั่นเอง นอกจากนี้ การที่ปฏิกิริยานี้ยังสามารถผลิต MEK ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมอีกหลายประเภทได้ในปริมาณมากด้วยนั้น ก็นับเป็นอีกจุดเด่นหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti ที่ช่วยเพิ่มความคุ้มค่าให้กับกระบวนการผลิตได้มากขึ้น



รูปที่ 4.25 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti สำหรับการผลิตเมทานอลด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (a) CO₂ conversion (b) CH₃OH yield (c) Methanol productivity และ (d) MEK productivity

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

การศึกษาอัตราส่วน ZIF-8:Cu ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB พบว่าอัตราส่วน 1:1 ให้ผลดีที่สุด โดยมีสมมูลที่เหมาะสมระหว่างความสามารถในการดูดซับ CO_2 และปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ทองแดง ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของกลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบ dual-site Langmuir-Hinshelwood ที่อัตราส่วนนี้ CZB มีค่าการดูดซับ CO_2 สูง (3.16 mmol/g ในช่วงเบสแก่) การกระจายตัวที่ดีของอนุภาค CuO (H_2 consumption สูงถึง 105.92 mmol/g) และปริมาณบริเวณเบสแก่สูงสุด ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation ให้เกิดเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพและเฉพาะเจาะจง

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสวัสดุตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา CZB พบว่าที่ 200°C เป็นสถานะที่เหมาะสมที่สุด โดยสามารถรักษาโครงสร้างแท่งนาโนที่เป็นระเบียบได้ดี ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ $33.67 \text{ m}^2/\text{g}$ และความสามารถในการดูดซับ CO_2 สูงถึง 3.16 mmol/g ในขณะที่เดียวกันก็เริ่มเกิดการกระจายตัวของ Cu ได้ดี (T_{max} ของ TPR อยู่ที่ 296°C และ H_2 consumption 106.5 mmol/g) โดยที่โครงสร้างไม่ถูกทำลายมากเกินไป ทำให้เกิดสมมูลที่ระหว่างการดูดซับ CO_2 และปริมาณตำแหน่ง Cu ที่ active ซึ่งจำเป็นต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแบบ dual-site mechanism

การศึกษาคำเติมโปรโมเตอร์ Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CZB พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดคือ Ga_2O_3 4.5 wt%, TiO_2 6.0 wt% และ ZrO_2 6.0 wt% โดยช่วยปรับปรุงสมบัติการรีดักชัน ให้ T_{max} ของ TPR ลดลงเหลือ 212°C , 224°C และ 222°C ตามลำดับ เพิ่มการกระจายตัวของ Cu ให้ H_2 consumption สูงขึ้นเป็น 20.84, 28.44 และ 34.50 mmol/g ตามลำดับ รวมถึงเพิ่มความแข็งแรงในการดูดซับ H_2 (T_{max} ของ H_2 -TPD สูงขึ้น) และเพิ่มปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ (พื้นที่ใต้พีคของ H_2 -TPD เพิ่มขึ้น) โดยเฉพาะ TiO_2 ที่ 6.0 wt% ให้ methanol yield สูงสุดถึง 12.26% จากการทดสอบผลิตเมทานอลจริง เนื่องจากมีความว่องไวสูงในการดูดซับและกระตุ้น H_2/CO_2 และมี SMSI effect ที่ดีระหว่างองค์ประกอบต่างๆ

การศึกษาเปรียบเทียบอิทธิพลของโปรโมเตอร์ Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ที่ปริมาณที่เหมาะสม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti ที่เติม TiO_2 6.0 wt% น่าจะให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยา

CO₂ hydrogenation โดย CZB-Ti มีโครงสร้างรูพรุนที่ดีที่สุด (พื้นที่ผิว 37.26 m²/g และ ปริมาตรรูพรุน 0.264 cm³/g) การกระจายตัวของ CuO ที่สม่ำเสมอ (Cu dispersion 5.46% และ Cu surface area 37.02 m²/g) ความว่องไวสูงในการดูดซับ/กระตุ้น H₂ (พีค α และ β ของ H₂-TPD สูงสุดที่ 73 และ 4465 $\mu\text{mol/g}$) และ CO₂ (strong basic site สูงสุดที่ 3173 $\mu\text{mol/g}$) รวมถึง SMSI effect ที่แข็งแกร่งระหว่าง Cu-ZnO-TiO₂ จึงเปลี่ยน CO₂ เป็นเมทานอลได้ดีที่สุด ยิ่งไปกว่านั้น TiO₂ ยังช่วยเพิ่มเสถียรภาพความร้อนให้ CZB-Ti สามารถคงโครงสร้างทางนาโนได้ดีหลังผ่านไพโรไลซิสที่ 200°C ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการใช้งานจริงที่อุณหภูมิสูง รวมถึง MEK ที่เป็นผลิตภัณฑ์รองที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตยังเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายอุตสาหกรรม ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมสีและสารเคลือบผิว พลาสติก กาว เคมีและยา รวมถึงอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ โดย MEK มักถูกใช้เป็นตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือสารตั้งต้นในกระบวนการผลิต เนื่องจากมีคุณสมบัติที่โดดเด่นในการละลายสารต่างๆ เพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะ และกำจัดสารปนเปื้อนเป็นการใช้ประโยชน์จาก CO₂ ให้คุ้มค่ายิ่งขึ้นอีกด้วย

โดยสรุปงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CZB ประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ เป็นเมทานอล ด้วยการปรับอัตราส่วน ZIF-8:Cu ที่ 1:1 รวมถึงใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 200°C และเติม TiO₂ 6.0 wt% ซึ่งได้ตัวเร่งปฏิกิริยา CZB-Ti ที่มีสมบัติเด่นทุกด้าน ทั้งการดูดซับ CO₂ ที่ 3173 $\mu\text{mol/g}$ ความว่องไวในการกระตุ้น H₂ ด้วย active Cu sites จำนวนมาก และ SMSI effect ที่แข็งแกร่ง ทำให้ CZB-Ti สามารถเปลี่ยน CO₂ เป็นเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพสูง ด้วย CO₂ conversion 77.13% methanol yield 12.26% และ methanol productivity 2.19 g·kg-cat⁻¹·h⁻¹ ณ สภาวะที่เหมาะสมที่ 300°C CZB-Ti จึงมีศักยภาพสูงที่สามารถนำไปใช้ผลิตเมทานอลจาก CO₂ ในระดับอุตสาหกรรม เพื่อบรรเทาปัญหาโลกร้อนและสร้างความยั่งยืนให้กับอุตสาหกรรมพลังงานและเคมีในอนาคต

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB ด้วยเทคนิค "Acidic etching-Self assembly" และศึกษาถึงอิทธิพลของการเติมโปรโมเตอร์ชนิด Ga₂O₃ TiO₂ และ ZrO₂ ในตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยทางผู้เขียนมีข้อเสนอแนะดังต่อไปนี้

5.2.1 เพิ่มการศึกษาโลหะหนักชนิดอื่นๆ สำหรับใช้เป็นโปรโมเตอร์เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

5.2.2 เพิ่มการศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิในช่วงที่กว้างมากขึ้น และความดันอื่นๆ นอกเหนือจาก 30 bar สำหรับกระบวนการผลิตเมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

5.2.3 เพิ่มการศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ตัวกลางที่ใช้เติมลงในเตาปฏิกรณ์แบบ
กะสำหรับการผลิตเมทานอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน



รายการอ้างอิง

- Alberro, H. (2023). The Era of 'Global Boiling'. In *Radical Environmental Resistance* (pp. 1-10): Emerald Publishing Limited.
- Ali, K. A., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 508-518.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.010>
- An, B., Zhang, J., Cheng, K., Ji, P., Wang, C., & Lin, W. (2017). Confinement of Ultrasmall Cu/ZnOx Nanoparticles in Metal–Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 139(10), 3834-3840. doi:10.1021/jacs.7b00058
- Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2008). Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. *Applied Catalysis A: General*, 350(1), 16-23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.028>
- Arena, F., Mezzatesta, G., Zafarana, G., Trunfio, G., Frusteri, F., & Spadaro, L. (2013). How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu–ZnO system in the hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catalysis Today*, 210, 39-46.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.016>
- Bahadur, J., Melnichenko, Y. B., He, L., Contescu, C. I., Gallego, N. C., & Carmichael, J. R. (2015). SANS investigations of CO₂ adsorption in microporous carbon. *Carbon*, 95, 535-544. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.010>
- Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Kühl, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., . . . Schlögl, R. (2012). The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. *Science*, 336(6083), 893-897. doi:10.1126/science.1219831
- Calzaferri, G., Gallagher, S. H., & Brühwiler, D. (2021). Entropy in multiple equilibria. Argon and nitrogen adsorption isotherms of nonporous, microporous, and

- mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110744.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110744>
- Centi, G., & Perathoner, S. (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148(3), 191-205.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>
- Chang, K., Wang, T., & Chen, J. G. (2017). Hydrogenation of CO₂ to methanol over CuCeTiO_x catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 704-711.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.076>
- Chen, Y., Li, H., Zhao, W., Zhang, W., Li, J., Li, W., . . . Zeng, J. (2019). Optimizing reaction paths for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation via metal-ligand cooperativity. *Nature Communications*, 10(1), 1885.
doi:10.1038/s41467-019-09918-z
- Chu, Z., Chen, H., Yu, Y., Wang, Q., & Fang, D. (2013). Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 48-53.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.007>
- Dang, T. T., Zhu, Y., Ngiam, J. S. Y., Ghosh, S. C., Chen, A., & Seayad, A. M. (2013). Palladium Nanoparticles Supported on ZIF-8 As an Efficient Heterogeneous Catalyst for Aminocarbonylation. *ACS Catalysis*, 3(6), 1406-1410.
doi:10.1021/cs400232b
- Dhakshinamoorthy, A., & Garcia, H. (2012). Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(15), 5262-5284. doi:10.1039/C2CS35047E
- Ding, M., Flaig, R. W., Jiang, H.-L., & Yaghi, O. M. (2019). Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. *Chemical Society Reviews*, 48(10), 2783-2828. doi:10.1039/C8CS00829A
- Eßbach, C., Senkovska, I., Unmüßig, T., Fischer, A., & Kaskel, S. (2019). Selective Alcohol Electrooxidation by ZIF-8 Functionalized Pt/Carbon Catalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(23), 20915-20922.
doi:10.1021/acsami.9b06122

- Fila, K., Bolbukh, Y., Goliszek, M., PodkoŚcielna, B., Gargol, M., & Gawdzik, B. (2019). Synthesis and characterization of mesoporous polymeric microspheres of methacrylic derivatives of aromatic thiols. *Adsorption*, 25(3), 429-442. doi:10.1007/s10450-019-00022-8
- Gao, P., Li, F., Zhan, H., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., . . . Sun, Y. (2013). Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, 298, 51-60. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.030
- Gao, P., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Zhong, L., & Sun, Y. (2013). Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 468, 442-452. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.026
- Gervasini, A., & Bennici, S. (2005). Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). *Applied Catalysis A: General*, 281(1), 199-205. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.030
- Gunaseelan, H., Munde, A. V., Patel, R., & Sathe, B. R. (2023). Metal-organic framework derived carbon-based electrocatalysis for hydrogen evolution reactions: A review. *Materials Today Sustainability*, 22, 100371. doi:https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100371
- Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1), 60-68. doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.019
- Gurusamy, L., Anandan, S., & Wu, J. J. (2021). Chapter 18 - Nanomaterials derived from metal-organic frameworks for energy storage supercapacitor application. In A. Khan, F. Verpoort, A. M. Asiri, M. E. Hoque, A. L. Bilgrami, M. Azam, & K. C. B. Naidu (Eds.), *Metal-Organic Frameworks for Chemical Reactions* (pp. 441-470): Elsevier.

- Gutterød, E. S., Lazzarini, A., Fjermestad, T., Kaur, G., Manzoli, M., Bordiga, S., . . . Olsbye, U. (2020). Hydrogenation of CO₂ to Methanol by Pt Nanoparticles Encapsulated in UiO-67: Deciphering the Role of the Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 142(2), 999-1009. doi:10.1021/jacs.9b10873
- Han, B., Guo, Y., Huang, Y., Xi, W., Xu, J., Luo, J., . . . Zhang, T. (2020). Strong Metal–Support Interactions between Pt Single Atoms and TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(29), 11824-11829. doi:https://doi.org/10.1002/anie.202003208
- He, M., Yao, J., Liu, Q., Wang, K., Chen, F., & Wang, H. (2014). Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 55-60. doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.003
- Hu, B., Yin, Y., Zhong, Z., Wu, D., Liu, G., & Hong, X. (2019). Cu@ZIF-8 derived inverse ZnO/Cu catalyst with sub-5 nm ZnO for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Science & Technology*, 9(10), 2673-2681. doi:10.1039/C8CY02546K
- Jun, K.-W., Shen, W.-J., Rama Rao, K. S., & Lee, K.-W. (1998). Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 174(1), 231-238. doi:https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00195-1
- Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., & Tyagi, S. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 106-112. doi:https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.07.004
- Kiener, C., Kurtz, M., Wilmer, H., Hoffmann, C., Schmidt, H. W., Grunwaldt, J. D., . . . Schüth, F. (2003). High-throughput screening under demanding conditions: Cu/ZnO catalysts in high pressure methanol synthesis as an example. *Journal of Catalysis*, 216(1), 110-119. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00134-3

- Kim, J. Y., Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Frenkel, A. I., & Lee, P. L. (2003). Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *Journal of the American Chemical Society*, 125(35), 10684-10692. doi:10.1021/ja0301673
- Kim, M.-S., Chung, S.-H., Yoo, C.-J., Lee, M. S., Cho, I.-H., Lee, D.-W., & Lee, K.-Y. (2013). Catalytic reduction of nitrate in water over Pd–Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 354-361. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.033
- Kobayashi, H., Taylor, J. M., Mitsuka, Y., Ogiwara, N., Yamamoto, T., Toriyama, T., . . . Kitagawa, H. (2019). Charge transfer dependence on CO₂ hydrogenation activity to methanol in Cu nanoparticles covered with metal–organic framework systems. *Chemical Science*, 10(11), 3289-3294. doi:10.1039/C8SC05441J
- Lee, J. S., Lee, K. H., Lee, S. Y., & Kim, Y. G. (1993). A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Catalysis*, 144(2), 414-424. doi:https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1342
- Li, M. M.-J., Zeng, Z., Liao, F., Hong, X., & Tsang, S. C. E. (2016). Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, 343, 157-167. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.020
- Li, X., Liu, G., Xu, D., Hong, X., & Edman Tsang, S. C. (2019). Confinement of subnanometric PdZn at a defect enriched ZnO/ZIF-8 interface for efficient and selective CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(41), 23878-23885. doi:10.1039/C9TA03410B
- Liang, B., Ma, J., Su, X., Yang, C., Duan, H., Zhou, H., . . . Huang, Y. (2019). Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(21), 9030-9037. doi:10.1021/acs.iecr.9b01546
- Liu, F., Wang, L., Sun, Q., Zhu, L., Meng, X., & Xiao, F.-S. (2012). Transesterification Catalyzed by Ionic Liquids on Superhydrophobic Mesoporous Polymers:

- Heterogeneous Catalysts That Are Faster than Homogeneous Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(41), 16948-16950. doi:10.1021/ja307455w
- Liu, Y., Sun, K., Ma, H., Xu, X., & Wang, X. (2010). Cr, Zr-incorporated hydrotalcites and their application in the synthesis of isophorone. *Catalysis Communications*, 11(10), 880-883. doi:https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.014
- López-Domínguez, P., López-Periago, A. M., Fernández-Porras, F. J., Fraile, J., Tobias, G., & Domingo, C. (2017). Supercritical CO₂ for the synthesis of nanometric ZIF-8 and loading with hyperbranched aminopolymers. Applications in CO₂ capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 18, 147-155. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.019
- Ma, D. (2017). Tuning the selectivity of the catalytic CO₂ hydrogenation reaction by strong metal-support interaction. *Angewandte Chemie*.
- Majodina, S., Poswayo, O., Dembaremba, T. O., & Tshentu, Z. R. (2023). Towards improvement of hydroprocessing catalysts - understanding the role of advanced mineral materials in hydroprocessing catalysts. *Minerals and Mineral Materials*, 2(4), 13. doi:10.20517/mmm.2023.23
- Mat Yasin, M. H., Yusaf, T., Mamat, R., & Fitri Yusop, A. (2014). Characterization of a diesel engine operating with a small proportion of methanol as a fuel additive in biodiesel blend. *Applied Energy*, 114, 865-873. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.012
- Matsubu, J. C., Zhang, S., DeRita, L., Marinkovic, N. S., Chen, J. G., Graham, G. W., . . . Christopher, P. (2017). Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts. *Nature Chemistry*, 9(2), 120-127. doi:10.1038/nchem.2607
- Meesattham, S., & Kim-Lohsoontorn, P. (2022). Low-temperature alcohol-assisted methanol synthesis from CO₂ and H₂: The effect of alcohol type. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(54), 22691-22703. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.083

- Murthy, P. S., Liang, W., Jiang, Y., & Huang, J. (2021). Cu-Based Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Energy & Fuels*, 35(10), 8558-8584.
doi:10.1021/acs.energyfuels.1c00625
- Nagireddi, S., Agarwal, J. R., & Vedapuri, D. (2024). Carbon Dioxide Capture, Utilization, and Sequestration: Current Status, Challenges, and Future Prospects for Global Decarbonization. *ACS Engineering Au*, 4(1), 22-48.
doi:10.1021/acsengineeringau.3c00049
- Natesakhawat, S., Ohodnicki, P. R., Howard, B. H., Lekse, J. W., Baltrus, J. P., & Matranga, C. (2013). Adsorption and Deactivation Characteristics of Cu/ZnO-Based Catalysts for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide. *Topics in Catalysis*, 56(18), 1752-1763. doi:10.1007/s11244-013-0111-5
- Neuzillet, C., Tijeras-Raballand, A., de Mestier, L., Cros, J., Faivre, S., & Raymond, E. (2014). MEK in cancer and cancer therapy. *Pharmacology & Therapeutics*, 141(2), 160-171. doi:https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2013.10.001
- Onishi, N., & Himeda, Y. (2022). CO₂ hydrogenation to methanol by organometallic catalysts. *Chem Catalysis*, 2(2), 242-252.
doi:https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.11.010
- Panchariya, D. K., Rai, R. K., Anil Kumar, E., & Singh, S. K. (2018). Core-Shell Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enhanced Hydrogen Storage. *ACS Omega*, 3(1), 167-175. doi:10.1021/acsomega.7b01693
- Pintar, A., Batista, J., & Hočevár, S. (2005). TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-γ} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1), 218-231.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.049
- Poto, S., Vico van Berkel, D., Gallucci, F., & Fernanda Neira d'Angelo, M. (2022). Kinetic modelling of the methanol synthesis from CO₂ and H₂ over a CuO/CeO₂/ZrO₂ catalyst: The role of CO₂ and CO hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 435, 134946. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134946
- Qi, D. H., Chen, H., Geng, L. M., Bian, Y. Z., & Ren, X. C. (2010). Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled

- engine. *Applied Energy*, 87(5), 1679-1686.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.016>
- Qi, T., Zhao, Y., Chen, S., Li, W., Guo, X., Zhang, Y., & Song, C. (2021). Bimetallic metal organic framework-templated synthesis of a Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst with superior methanol selectivity for CO₂ hydrogenation. *Molecular Catalysis*, 514, 111870. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111870>
- Reubroycharoen, P., Yamagami, T., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., Ito, M., & Tsubaki, N. (2003). Continuous Low-Temperature Methanol Synthesis from Syngas Using Alcohol Promoters. *Energy & Fuels*, 17(4), 817-821. doi:10.1021/ef020240v
- Reubroycharoen, P., Yoneyama, Y., Vitidsant, T., & Tsubaki, N. (2003). Catalytically active supercritical fluid to accelerate methanol synthesis. *Fuel*, 82(18), 2255-2257. doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00208-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00208-4)
- Rungtaweivoranit, B., Baek, J., Araujo, J. R., Archanjo, B. S., Choi, K. M., Yaghi, O. M., & Somorjai, G. A. (2016). Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Nano Letters*, 16(12), 7645-7649. doi:10.1021/acs.nanolett.6b03637
- Ryabchuk, P., Stier, K., Junge, K., Chęcinski, M. P., & Beller, M. (2019). Molecularly Defined Manganese Catalyst for Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Monoxide to Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, 141(42), 16923-16929. doi:10.1021/jacs.9b08990
- Santana, C. S., Rasteiro, L. F., Marcos, F. C. F., Assaf, E. M., Gomes, J. F., & Assaf, J. M. (2022). Influence of Al, Cr, Ga, or Zr as promoters on the performance of Cu/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Molecular Catalysis*, 528, 112512. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112512>
- Schwiderowski, P., Ruland, H., & Muhler, M. (2022). Current developments in CO₂ hydrogenation towards methanol: A review related to industrial application. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 38, 100688. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100688>
- Si, Y.-h., Li, Y.-y., Xia, Y., Shang, S.-k., Xiong, X.-b., Zeng, X.-r., & Zhou, J. (2018). Fabrication of Novel ZIF-8@BiVO₄ Composite with Enhanced Photocatalytic Performance. *Crystals*, 8(11). doi:10.3390/cryst8110432

- Song, X., Jeong, S., Kim, D., & Lah, M. S. (2012). Transmetalations in two metal–organic frameworks with different framework flexibilities: Kinetics and core–shell heterostructure. *CrystEngComm*, 14(18), 5753-5756. doi:10.1039/C2CE26115D
- Sun, Y., Huang, C., Chen, L., Zhang, Y., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2020). Active site structure study of Cu/Plate ZnO model catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol under the real reaction conditions. *Journal of CO₂ Utilization*, 37, 55-64. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.029
- Tada, S., Oshima, K., Noda, Y., Kikuchi, R., Sohmiya, M., Honma, T., & Satokawa, S. (2019). Effects of Cu Precursor Types on the Catalytic Activity of Cu/ZrO₂ toward Methanol Synthesis via CO₂ Hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(42), 19434-19445. doi:10.1021/acs.iecr.9b03627
- Toyir, J., Ramírez de la Piscina, P., Fierro, J. L. G., & Homs, N. s. (2001). Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(4), 255-266. doi:https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00203-X
- Toyir, J., Ramírez de la Piscina, P., & Homs, N. (2015). Ga-promoted copper-based catalysts highly selective for methanol steam reforming to hydrogen; relation with the hydrogenation of CO₂ to methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11261-11266. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.039
- Tran, U. P. N., Le, K. K. A., & Phan, N. T. S. (2011). Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catalysis*, 1(2), 120-127. doi:10.1021/cs1000625
- Tsubaki, N., Ito, M., & Fujimoto, K. (2001). A New Method of Low-Temperature Methanol Synthesis. *Journal of Catalysis*, 197(1), 224-227. doi:https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3077

- Wang, L., Guan, E., Zhang, J., Yang, J., Zhu, Y., Han, Y., . . . Xiao, F.-S. (2018). Single-site catalyst promoters accelerate metal-catalyzed nitroarene hydrogenation. *Nature Communications*, 9(1), 1362. doi:10.1038/s41467-018-03810-y
- Waugh, K. C. (2004). The absorption and locking-in of hydrogen in copper. *Solid State Ionics*, 168(3), 327-342. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.05.001
- Wilmer, H., Genger, T., & Hinrichsen, O. (2003). The interaction of hydrogen with alumina-supported copper catalysts: a temperature-programmed adsorption/temperature-programmed desorption/isotopic exchange reaction study. *Journal of Catalysis*, 215(2), 188-198. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00003-4
- Witoon, T., Kachaban, N., Donphai, W., Kidkhunthod, P., Faungnawakij, K., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J. (2016). Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts. *Energy Conversion and Management*, 118, 21-31. doi:https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.075
- Wu, G., Wang, X., Wei, W., & Sun, Y. (2010). Fluorine-modified Mg–Al mixed oxides: A solid base with variable basic sites and tunable basicity. *Applied Catalysis A: General*, 377(1), 107-113. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.023
- Xaba, B. S., Mahomed, A. S., & Friedrich, H. B. (2021). The effect of CO₂ and H₂ adsorption strength and capacity on the performance of Ga and Zr modified Cu-Zn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104834. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104834
- Xiao, J., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2015). Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂–ZrO₂ on the performance of CuO–ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Surface Science*, 338, 146-153. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.122
- Xu, C., Zheng, L., Deng, D., Liu, J., & Liu, S. (2011). Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu–Ni–Mg–Al oxides from hydrotalcite-like precursors. *Catalysis Communications*, 12(11), 996-999. doi:https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.011

- Yang, D., & Gates, B. C. (2019). Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis*, 9(3), 1779-1798. doi:10.1021/acscatal.8b04515
- Yang, R., Yu, X., Zhang, Y., Li, W., & Tsubaki, N. (2008). A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂. *Fuel*, 87(4), 443-450. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.020
- Ye, J., & Johnson, J. K. (2016). Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol in a Lewis pair functionalized MOF. *Catalysis Science & Technology*, 6(24), 8392-8405. doi:10.1039/C6CY01245K
- Yin, Y., Hu, B., Li, X., Zhou, X., Hong, X., & Liu, G. (2018). Pd@zeolitic imidazolate framework-8 derived PdZn alloy catalysts for efficient hydrogenation of CO₂ to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234, 143-152. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.024
- Zhan, G., & Zeng, H. C. (2017). ZIF-67-Derived Nanoreactors for Controlling Product Selectivity in CO₂ Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 7(11), 7509-7519. doi:10.1021/acscatal.7b01827
- Zhan, H., Li, F., Gao, P., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., . . . Sun, Y. (2014). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La-M-Cu-Zn-O (M = Y, Ce, Mg, Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors. *Journal of Power Sources*, 251, 113-121. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.037
- Zhang, C., Liao, P., Wang, H., Sun, J., & Gao, P. (2018). Preparation of novel bimetallic CuZn-BTC coordination polymer nanorod for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Materials Chemistry and Physics*, 215, 211-220. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.028
- Zhang, L.-x., Zhang, Y.-c., & Chen, S.-y. (2011). Effect of promoter TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for CO₂ catalytic hydrogenation to methanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(12), 912-917. doi:https://doi.org/10.1016/S1872-5813(12)60002-4
- Zhang, L., Pan, L., Ni, C., Sun, T., Zhao, S., Wang, S., . . . Hu, Y. (2013). CeO₂-ZrO₂-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming. *International*

Journal of Hydrogen Energy, 38(11), 4397-4406.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.053>

- Zhang, Y., Zheng, N., Wang, K., Zhang, S., & Wu, J. (2013). Effect of Copper Nanoparticles Dispersion on Catalytic Performance of Cu/SiO₂ Catalyst for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 629375. doi:10.1155/2013/629375
- Zhao, C., Liu, J., Wei, Y., Shi, T., Xue, J., Chang, Q., . . . Zhang, C. (2024). Single-Atom Zn Catalyst Derived from ZIF-8 for One-Step CO Hydrogenation to Dimethyl Ether. *ACS Applied Nano Materials*, 7(2), 2224-2231. doi:10.1021/acsanm.3c05611
- Zhao, F., Gong, M., Cao, K., Zhang, Y., Li, J., & Chen, R. (2017). Atomic Layer Deposition of Ni on Cu Nanoparticles for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *ChemCatChem*, 9(19), 3772-3778. doi:<https://doi.org/10.1002/cctc.201700622>
- Zhao, L., Xiong, W., Wang, Z., Ouyang, J., Li, M., Liu, G., & Luo, Y. (2024). Copper-doped ZIF-67/wood aerogel for effective peroxymonosulfate activation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 112612. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112612>
- Zhou, R.-x., Yu, T.-m., Jiang, X.-y., Chen, F., & Zheng, X.-m. (1999). Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts. *Applied Surface Science*, 148(3), 263-270. doi:[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00369-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00369-9)
- Zhou, Y., Wang, Y., Chen, Z., Gong, H., Chen, L., & Yu, H. (2023). Highly Hydrophilic ZIF-8 as a Carbonic Anhydrase Mimetic Catalyst for Promoting CO₂ Absorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(15), 7184-7196. doi:10.1021/acs.jpcc.3c00345
- Zhu, M., Venna, S. R., Jasinski, J. B., & Carreon, M. A. (2011). Room-Temperature Synthesis of ZIF-8: The Coexistence of ZnO Nanoneedles. *Chemistry of Materials*, 23(16), 3590-3592. doi:10.1021/cm201701f



ภาคผนวก ก

วิธีการคำนวณสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก ก

วิธีการคำนวณสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย	มวลโมเลกุลของ ZIF-8	เท่ากับ	229.6 g/mol
	มวลโมเลกุลของ Zinc nitrate hexahydrate	เท่ากับ	297.4 g/mol
	มวลโมเลกุลของ Copper(II) nitrate trihydrate	เท่ากับ	241.6 g/mol
	มวลโมเลกุลของ Gallium nitrate dihydrate	เท่ากับ	255.7 g/mol
	มวลโมเลกุลของ Tetrabutyl Orthotitanate	เท่ากับ	340.3 g/mol
	มวลโมเลกุลของ Zirconyl (IV) nitrate hydrate	เท่ากับ	231.2 g/mol
	มวลโมเลกุลของ 2-Methylimidazole	เท่ากับ	82.1 g/mol
	มวลโมเลกุลของ Trimesic acid	เท่ากับ	210.1 g/mol

ส่วนที่ 1 การคำนวณอัตราส่วนของ Copper (II) nitrate trihydrate/ZIF-8 ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZB 1:1 และ CZB 3:1 แสดงวิธีการคำนวณดังต่อไปนี้

วิธีการคำนวณ CZB 1:1

กำหนดให้ ใช้ ZIF-8 ปริมาณ 2.07 mmol

คำนวณ

$$\begin{aligned}
 \text{ZIF-8} &= 2.07 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mmol} \\
 &= 475.3 \text{ mg} \\
 \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 2.07 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \\
 &= 500.1 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

วิธีการคำนวณ CZB 3:1

กำหนดให้ ใช้ ZIF-8 ปริมาณ 2.07 mmol

คำนวณ

$$\begin{aligned}
 \text{ZIF-8} &= 2.07 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mmol} \\
 &= 475.3 \text{ mg} \\
 \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 2.07 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \times 3 \\
 &= 1500.3 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZB 1:3 CZB 1:6 และ CZB 4:3 แสดงวิธีการคำนวณดังต่อไปนี้

วิธีการคำนวณ CZB 1:3

กำหนดให้ ใช้ Copper(II) nitrate trihydrate ปริมาณ 2.07 mg

คำนวณ

$$\begin{aligned} \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 2.07 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \\ &= 500.1 \text{ mg} \\ \text{ZIF-8} &= 2.07 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mmol} \times 3 \\ &= 1425.8 \text{ mg} \end{aligned}$$

วิธีการคำนวณ CZB 1:6

กำหนดให้ ใช้ Copper(II) nitrate trihydrate ปริมาณ 2.07 mg

คำนวณ

$$\begin{aligned} \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 2.07 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \\ &= 500.1 \text{ mg} \\ \text{ZIF-8} &= 2.07 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mmol} \times 6 \\ &= 2851.6 \text{ mg} \end{aligned}$$

วิธีการคำนวณ CZB 4:3

กำหนดให้ ใช้ Copper(II) nitrate trihydrate ปริมาณ 2.07 mg

คำนวณ

$$\begin{aligned} \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 2.07 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \\ &= 500.1 \text{ mg} \\ \text{ZIF-8} &= 2.07 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mmol} \times \frac{4}{3} \\ &= 633.7 \text{ mg} \end{aligned}$$

ตารางที่ ก.1 อัตราส่วนของ Copper (II) nitrate trihydrate/ZIF-8 ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

Ratio of Copper (II) nitrate trihydrate/ZIF-8	Copper (ii) nitrate trihydrate (mg)	ZIF-8 (mg)
CZB 1 : 1	500.1	475.3
CZB 3 : 1	1500.3	475.3
CZB 1 : 3	500.1	1425.8
CZB 1 : 6	500.1	2851.6
CZB 4 : 3	500.1	633.7

ส่วนที่ 2 การคำนวณอัตราส่วนการเติมโปรโมเตอร์ชนิด Ga_2O_3 , TiO_2 และ ZrO_2 สำหรับใส่ในตัวเร่งปฏิกิริยา CZB

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZB- Ga แสดงวิธีการคำนวณดังต่อไปนี้

วิธีการคำนวณ

กำหนดให้ ใช้ Copper(II) nitrate trihydrate ปริมาณ 4.36 mmol และเติม Ga_2O_3 4.5%

คำนวณ

$$\text{Copper(II) nitrate trihydrate} = 4.36 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol}$$

$$= 1053 \text{ mg}$$

$$\text{ZIF-8} = 4.36 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mol}$$

$$= 1001.1 \text{ mg}$$

เติม Gallium nitrate dihydrate = (Mass of Copper(II) nitrate trihydrate +

$$\text{Mass of ZIF-8}) \times 4.5 / 100$$

$$= (1053 + 1001.1) \times 4.5 / 100$$

$$= 92.4 \text{ mg}$$

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZB- Ti แสดงวิธีการคำนวณดังต่อไปนี้

วิธีการคำนวณ

กำหนดให้ ใช้ Copper(II) nitrate trihydrate ปริมาณ 4.36 mmol และเติม TiO_2 6.0%

คำนวณ

$$\begin{aligned}
 \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 4.36 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \\
 &= 1053 \text{ mg} \\
 \text{ZIF-8} &= 4.36 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mol} \\
 &= 1001.1 \text{ mg} \\
 \text{เติม Tetrabutyl Orthotitanate} &= (\text{Mass of Copper(II) nitrate trihydrate} + \\
 &\quad \text{Mass of ZIF-8}) \times 6 / 100 \\
 &= (1053 + 1001.1) \times 6 / 100 \\
 &= 123.3 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CZB- Zr แสดงวิธีการคำนวณดังต่อไปนี้

วิธีการคำนวณ

กำหนดให้ ใช้ Copper(II) nitrate trihydrate ปริมาณ 4.36 mmol และเติม ZrO_2 6.0%

คำนวณ

$$\begin{aligned}
 \text{Copper(II) nitrate trihydrate} &= 4.36 \text{ mmol} \times 241.6 \text{ mg/mmol} \\
 &= 1053 \text{ mg} \\
 \text{ZIF-8} &= 4.36 \text{ mmol} \times 229.6 \text{ mg/mol} \\
 &= 1001.1 \text{ mg} \\
 \text{เติม Zirconyl (IV) nitrate hydrate} &= (\text{Mass of Copper(II) nitrate trihydrate} + \\
 &\quad \text{Mass of ZIF-8}) \times 6 / 100 \\
 &= (1053 + 1001.1) \times 6 / 100 \\
 &= 123.3 \text{ mg}
 \end{aligned}$$



ภาคผนวก ข

การสร้างเส้นโค้งมาตรฐาน (Calibration curve)

ภาคผนวก ข

การสร้างเส้นโค้งมาตรฐาน (Calibration curve)

ตารางที่ ข.1 ปริมาณพื้นที่ใต้พีคของเมทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.02 – 1.00 โดยปริมาตร

ความเข้มข้นของเมทานอลใน ของผสมระหว่างเมทานอล และ 2-บิวทานอล	พื้นที่ใต้เส้นโค้งของเมทานอล (Arbitrary unit)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
0.04	17496.36	15919.97	17238.76	16885.03
0.06	24608.21	23641.34	25185.67	24478.41
0.08	37495.46	35266.45	35454.06	36071.99
0.10	35184.61	35099.64	42500.21	37594.82
0.20	103794.08	99746.59	106920.69	103487.12
0.50	196947.71	179351.58	193415.35	189904.88
0.70	274870.2	259323.56	277976.78	270723.51
1.00	339988.37	280034.81	330148.77	316723.98

ตารางที่ ข.2 ปริมาณพื้นที่ใต้พีคของเมทิลเอทิลคีโตนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.02 – 1.00 โดยปริมาตร

ความเข้มข้นของเมทิลเอทิลคีโตนในของผสมระหว่างเมทิลเอทิลคีโตน และ 2-บิวทานอล	พื้นที่ใต้เส้นโค้งของเมทิลเอทิลคีโตน (Arbitrary unit)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
0.04	68250.54	66239.11	67410.87	67300.17
0.06	76283.79	72596.39	77714.58	75531.59
0.08	93392.36	86002.09	93131.65	90842.03
0.10	92102.87	89479.16	98555.99	93379.34
0.20	187340.49	173910.41	183834.95	181695.28
0.50	352123.61	336983.84	354643.03	347916.83
0.70	393737.74	360248.86	395457	383147.87
1.00	511845.73	454732.95	488921.21 1	483289.34



ตารางที่ ข.3 ปริมาณพื้นที่ใต้พีคของ 1-เฮกซานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.02 – 1.00 โดยปริมาตร

ความเข้มข้นของ1-เฮกซานอล ในของผสมระหว่างเมทานอล และ 2-บิวทานอล	พื้นที่ใต้เส้นโค้งของ 1-เฮกซานอล (Arbitrary unit)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
0.04	405680.6	428305.74	457846.4	430610.92
0.06	356951.32	392354.79	413404.8	387570.29
0.08	423687.6	365639.41	388644.5	392657.16
0.10	400673.46	444631.93	527730	457678.45
0.20	375940.53	403631.53	442110.7	407227.58
0.50	394432.09	413529.41	459579.2	422513.56
0.70	339053.4	357761.85	400542.4	365785.88
1.00	396129.88	367323.86	474199.2	412550.98

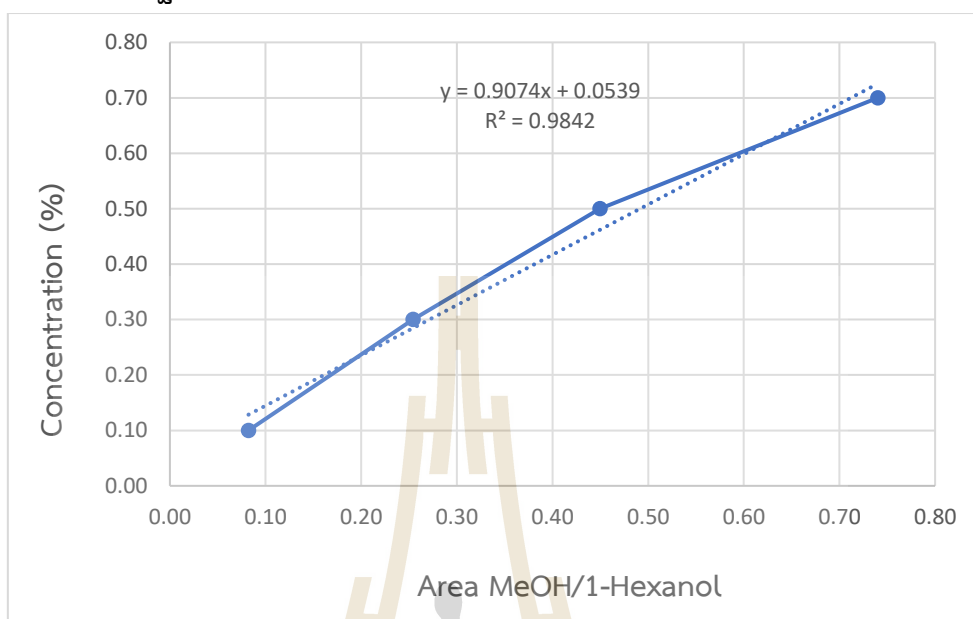
โดยข้อมูลจากตารางที่ ข.1 ข.2 และ ข.3 ได้จากการวัดด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC-FID รุ่น Clarus 500) ภายใต้แก๊สพา (Carrier gas) ชนิดฮีเลียม ซึ่งผลที่ได้เป็นพื้นที่ใต้เส้นโค้ง จากนั้นนำข้อมูลดังกล่าวที่ได้มาคำนวณหาเส้นโค้งมาตรฐานต่อไป

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลสำหรับการสร้างเส้นโค้งมาตรฐาน (Calibration curve)

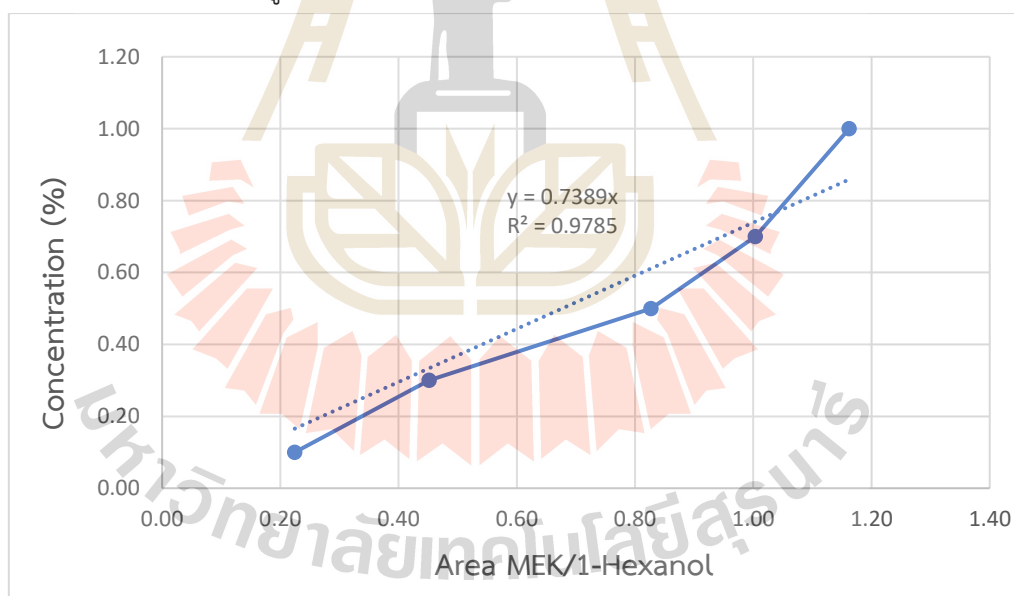
ความเข้มข้นของเมทานอลใน ของผสมระหว่างเมทานอลและ 2-บิวทานอล	อัตราส่วนของพื้นที่ใต้เส้นโค้ง ของเมทานอล/1-เฮกซานอล	อัตราส่วนของพื้นที่ใต้เส้น โค้งของเมทิลเอทิลคีโตน/ 1-เฮกซานอล
0.04	0.04	0.15
0.06	0.06	0.16
0.08	0.09	0.20
0.10	0.08	0.22
0.20	0.25	0.45
0.50	0.45	0.83
0.70	0.74	1.00
1.00	0.77	1.16

จากตารางที่ ข.3 เป็นข้อมูลที่น่าไปใช้สำหรับการทำเส้นโค้งมาตรฐาน โดยสร้างแผนภาพที่มี แกน X อัตราส่วนพื้นที่ใต้เส้นโค้งของเมทานอลต่อ 1-เฮกซานอลหรือเมทิลเอทิลคีโตนต่อ 1-เฮกซานอล และแกน Y เป็นความเข้มข้นของเมทานอล (%โดยปริมาตร) และ 2-บิวทานอล โดยแบ่งช่วงของข้อมูลเป็นสองช่วงคือ ที่ความเข้มข้นของเมทานอลต่ำในช่วง 0.02-0.10% และที่ความเข้มข้นของเมทานอลสูงในช่วง 0.10-1.00% จากนั้นนำข้อมูลที่ได้อมาคำนวณหาสมการที่เหมาะสมกับช่วงข้อมูลดังกล่าวด้วยโปรแกรม Excel

ข.1 เส้นโค้งมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID

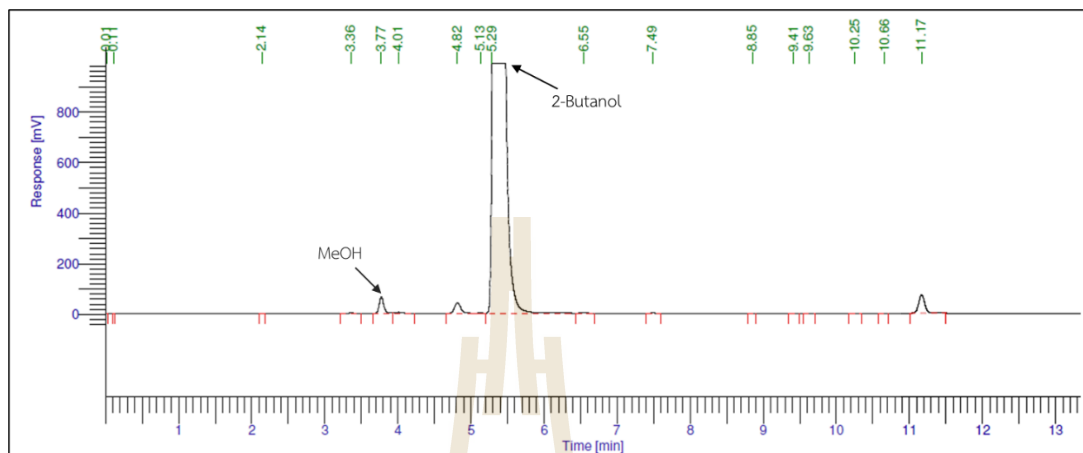


รูปที่ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง Area MeOH/1-Hexanol กับ Concentration (%) และสมการที่เข้ากันได้กับข้อมูล

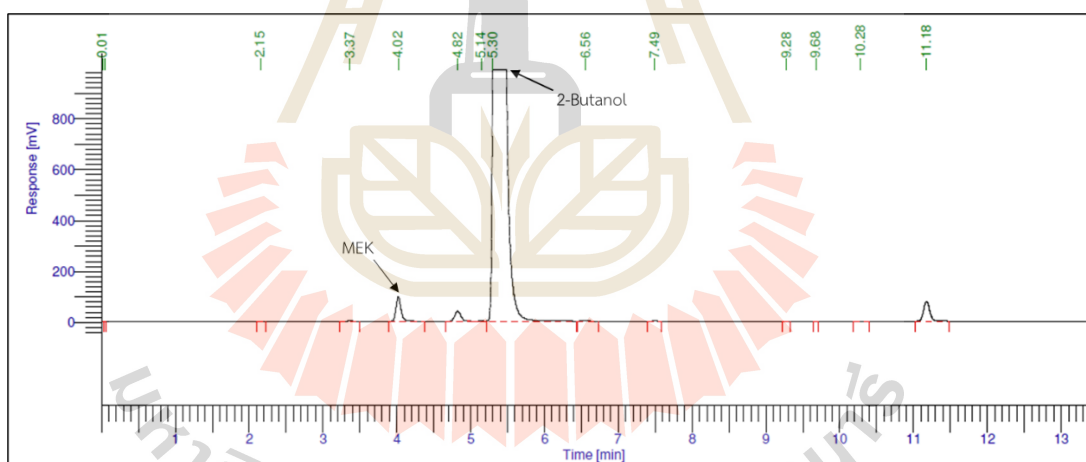


รูปที่ ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง Area MEK/1-Hexanol กับ Concentration (%) และสมการที่เข้ากันได้กับข้อมูล

ภาพ Chromatogram ของสารมาตรฐานของเหลวในเครื่อง GC-FID

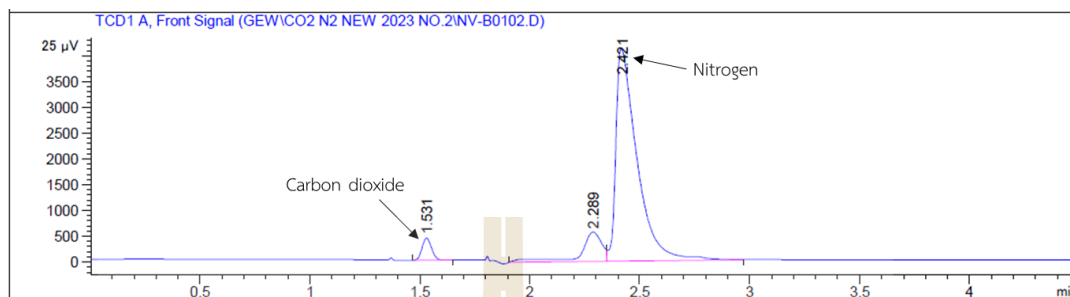


รูปที่ ข.3 Chromatogram ของสารมาตรฐานเมทานอลความเข้มข้น 1.0% ผสมกับ 2-บิวทานอล

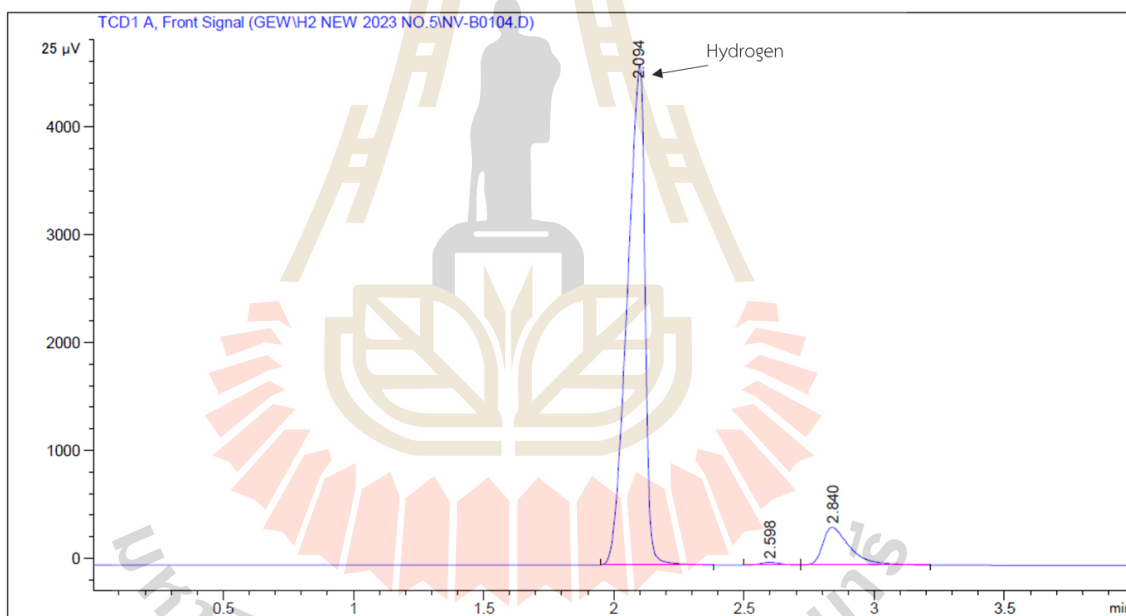


รูปที่ ข.4 Chromatogram ของสารมาตรฐานเมทิลเอทิลคีโตนความเข้มข้น 1.0% ผสมกับ 2-บิวทานอล

ภาพ Chromatogram ของสารมาตรฐานของแก๊สในเครื่อง GC-TCD



รูปที่ ข.5 Chromatogram ของสารมาตรฐานแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 mol%



รูปที่ ข.6 Chromatogram ของสารมาตรฐานแก๊สไฮโดรเจน 75 mol%



ภาคผนวก ค

การคำนวณประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

ภาคผนวก ค

การคำนวณประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

<u>กำหนดให้</u>	ที่อุณหภูมิ 260 °C และภายใต้ความดัน 30 bar
	พื้นที่ได้เส้นโค้งของเมทานอลที่วัดได้เท่ากับ 69088.75
	พื้นที่ได้เส้นโค้งของเมทิลเอทิลคีโตนที่วัดได้เท่ากับ 6829677.28
	พื้นที่ได้เส้นโค้งของ 1-เฮกซานอล 357174.23
<u>คำนวณ</u>	
จาก	อัตราส่วนของพื้นที่ได้เส้นโค้งของเมทานอล/1-เฮกซานอล
	= $69088.75 / 357174.23$
	= 0.193 [X_{MeOH}]
จะได้	คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นและหาปริมาณของเมทานอล
	Y _{MeOH} = $0.9074 \times X_{MeOH} + 0.05039$
	= $0.9074 \times 0.193 + 0.05039$
	= 0.226 [%Concentration]
	MeOH (mL) = $0.226 \times 5 / 100$
	= 0.0113 mL
ต่อมา	คำนวณหาโมลของเมทานอลที่สังเคราะห์ได้
	$n_{MeOH} = \frac{V \times \rho}{Mw_{MeOH}}$
	= $\frac{0.0113 \text{ mL} \times 0.791 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{32.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}}$
	= 0.279 mmol
จาก	อัตราส่วนของพื้นที่ได้เส้นโค้งของเมทิลเอทิลคีโตน/1-เฮกซานอล
	= $6829677.28 / 357174.23$
	= 19.121 [X_{MEK}]
จะได้	คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นและหาปริมาณของเมทิลเอทิลคีโตน
	Y _{MEK} = $0.71 \times X_{MEK} + 0.0604$
	= $0.71 \times 19.121 + 0.0604$
	= 13.64 [%Concentration]
	MEK (mL) = $13.64 \times 5 / 100$
	= 0.682 mL

ต่อมา คำนวณหาโมลของเมทานอลที่สังเคราะห์ได้

$$\begin{aligned}
 n_{\text{MeOH}} &= \frac{V \times \rho}{Mw_{\text{MeOH}}} \\
 &= \frac{0.682 \text{ mL} \times 0.805 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{72.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \\
 &= 7.61 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

ค.1.1 การคำนวณผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยา

การคำนวณเริ่มต้นจากการใช้สมการ Peng-Robinson EOS สำหรับการคำนวณหาโมลของแก๊ส
มาตรฐาน

กำหนดให้ ค่าคงสำหรับการคำนวณด้วยสมการ Peng-Robinson EOS มีดังนี้

ตารางที่ ค.1 ค่าคงสำหรับการคำนวณด้วยสมการ Peng-Robinson EOS

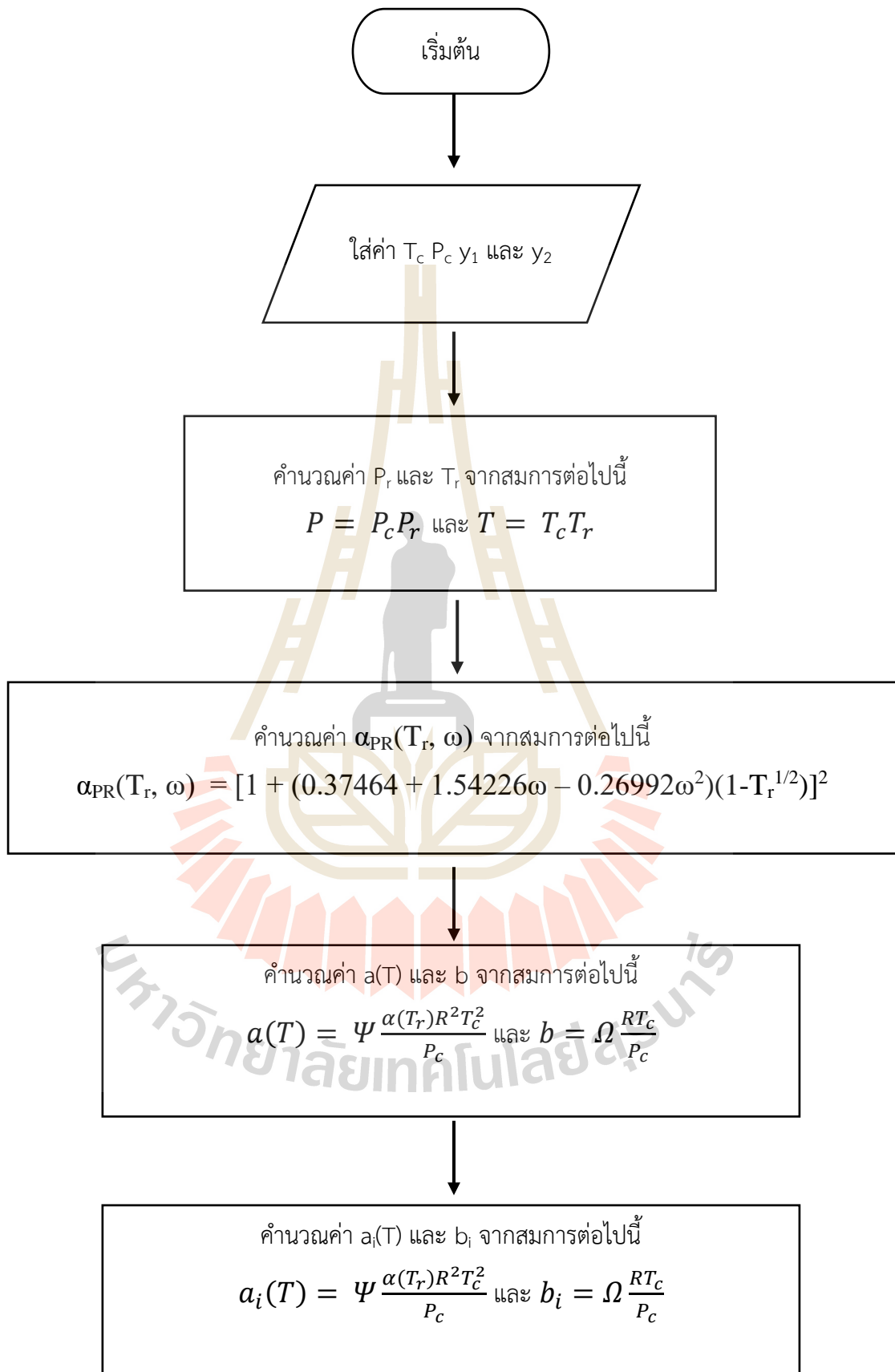
PR-EOS	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ
	$\alpha_{\text{PR}}(T_r, \omega)$	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0.07780	0.45724

ตารางที่ ค.2 คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic properties) ของสารต่อไปนี้

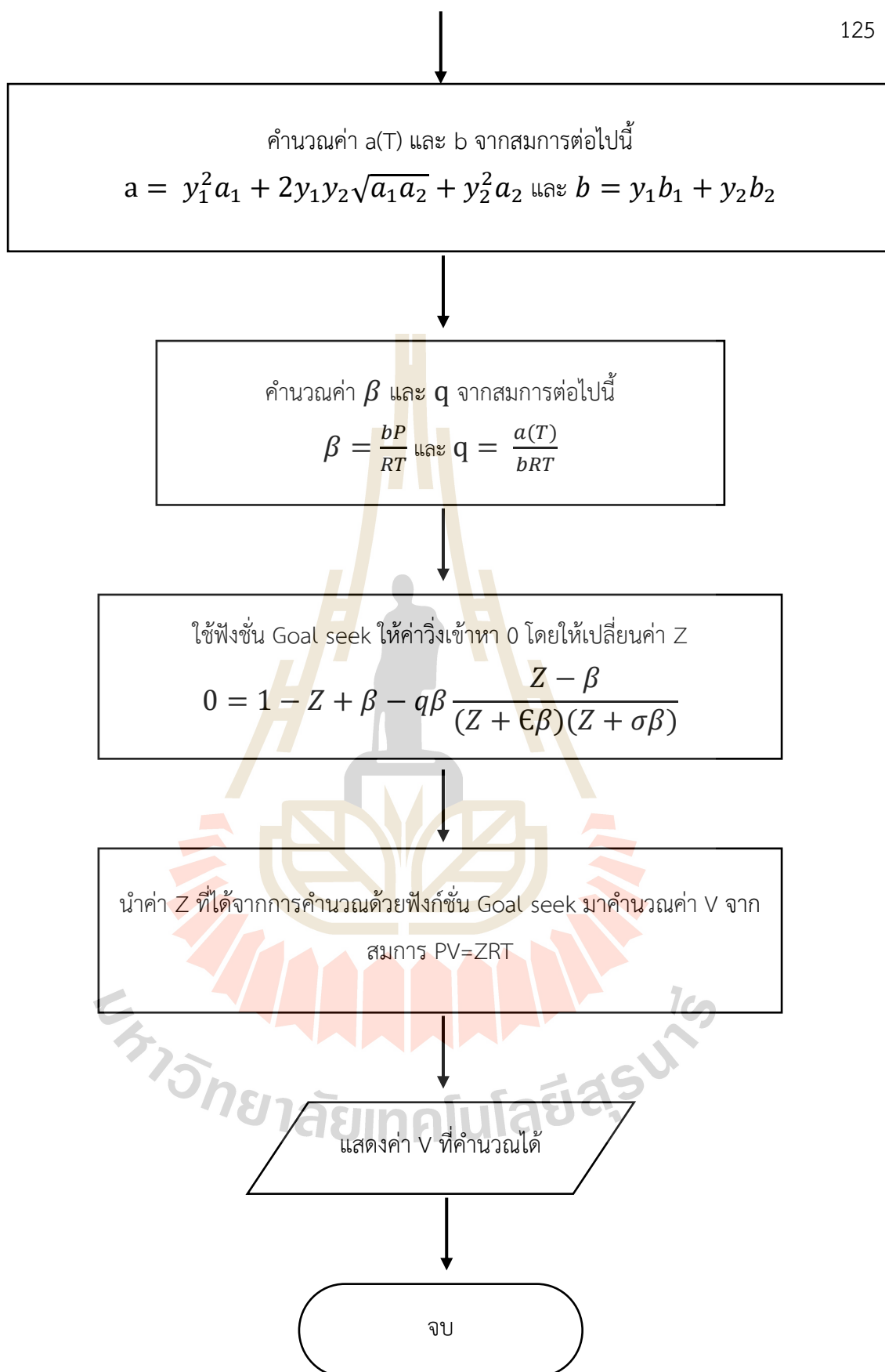
แก๊ส	อุณหภูมิวิกฤต (K)	ความดันวิกฤต (Bar)	เปอร์เซ็นต์โดยโมล (%mol)	ω
ไฮโดรเจน	33.19	13.13	75	-0.216
คาร์บอนไดออกไซด์	304.2	73.83	25	0.224

โดย สมการและวิธีการคำนวณที่นำมาใช้สำหรับการคำนวณด้วย Peng-Robinson EOS แสดงใน
ผังงานดังต่อไปนี้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



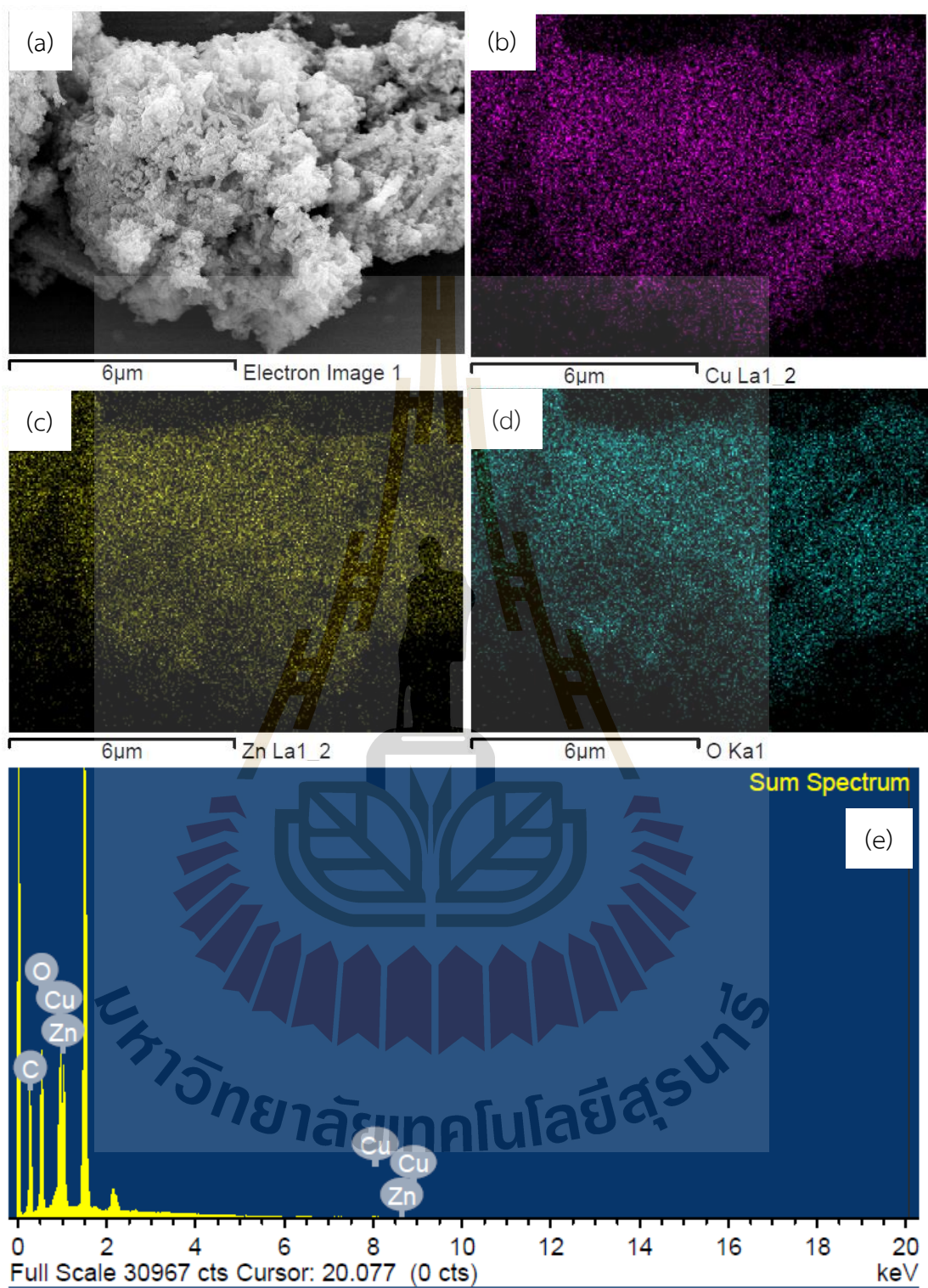
รูปที่ ค.1 ขั้นตอนและวิธีการคำนวณด้วยสมการ Peng-Robinson EOS



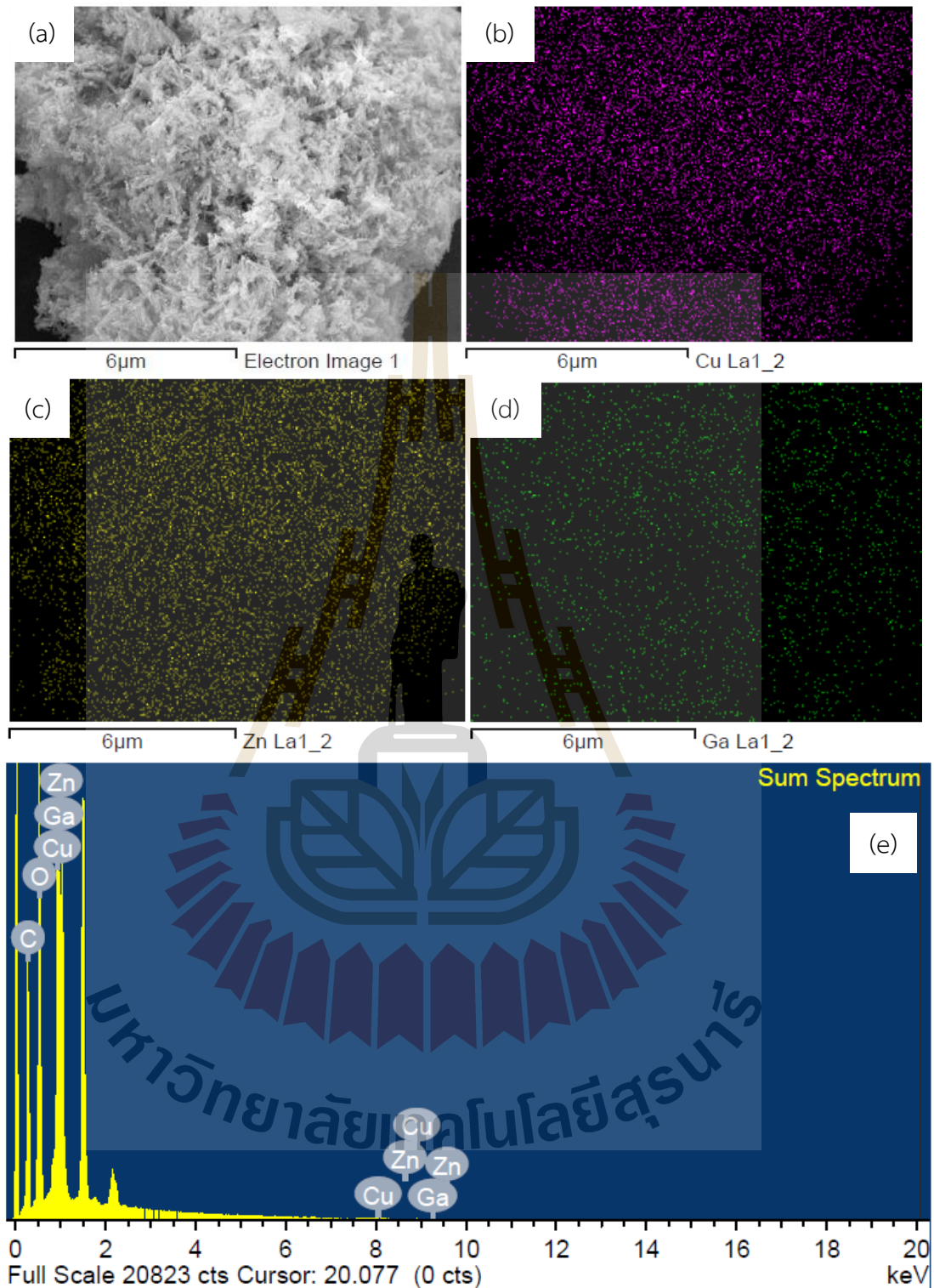
รูปที่ ค.1 ขั้นตอนและวิธีการคำนวณด้วยสมการ Peng-Robinson EOS (ต่อ)



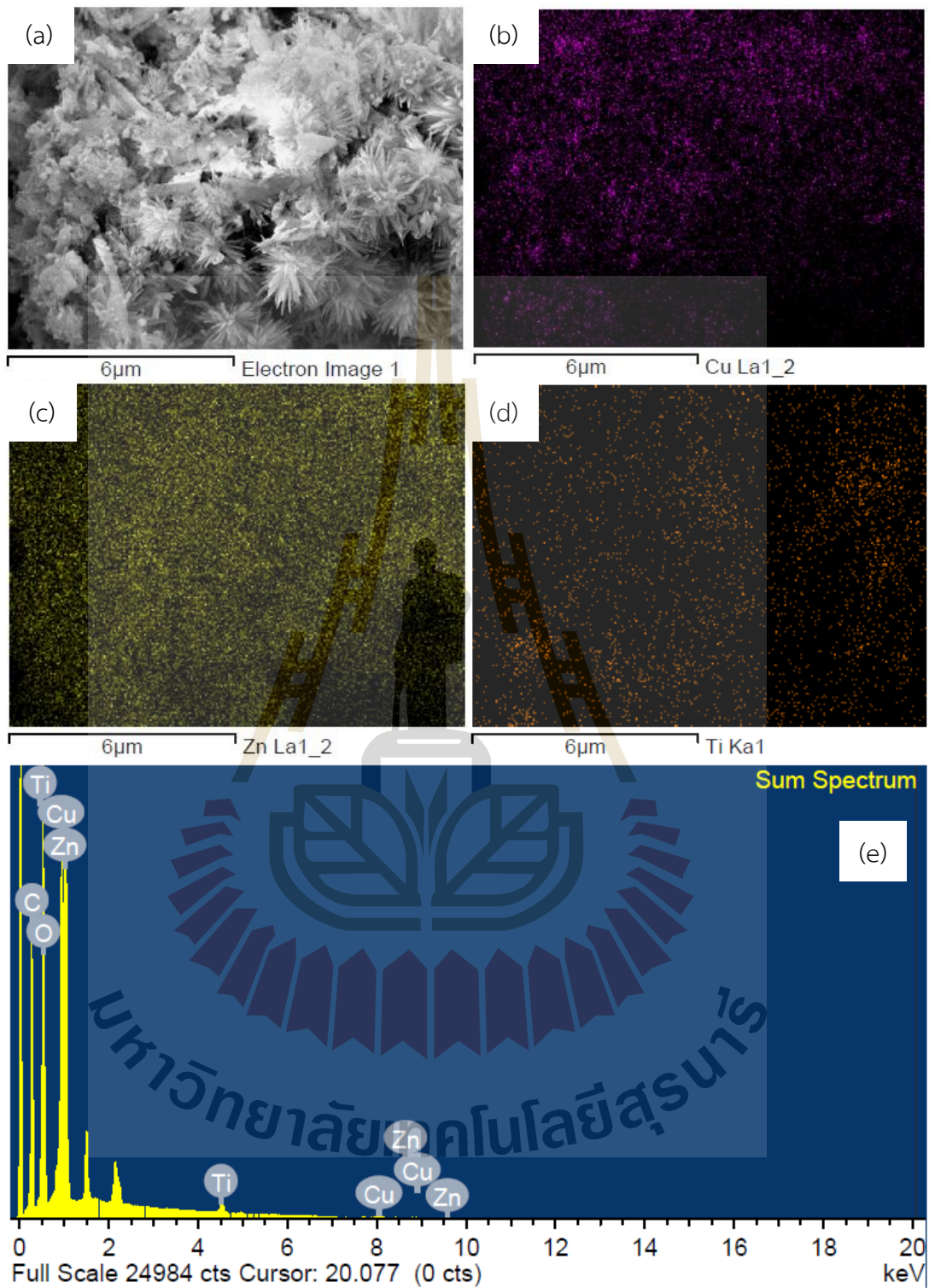
ภาคผนวก ง
รูปภาพเพิ่มเติม



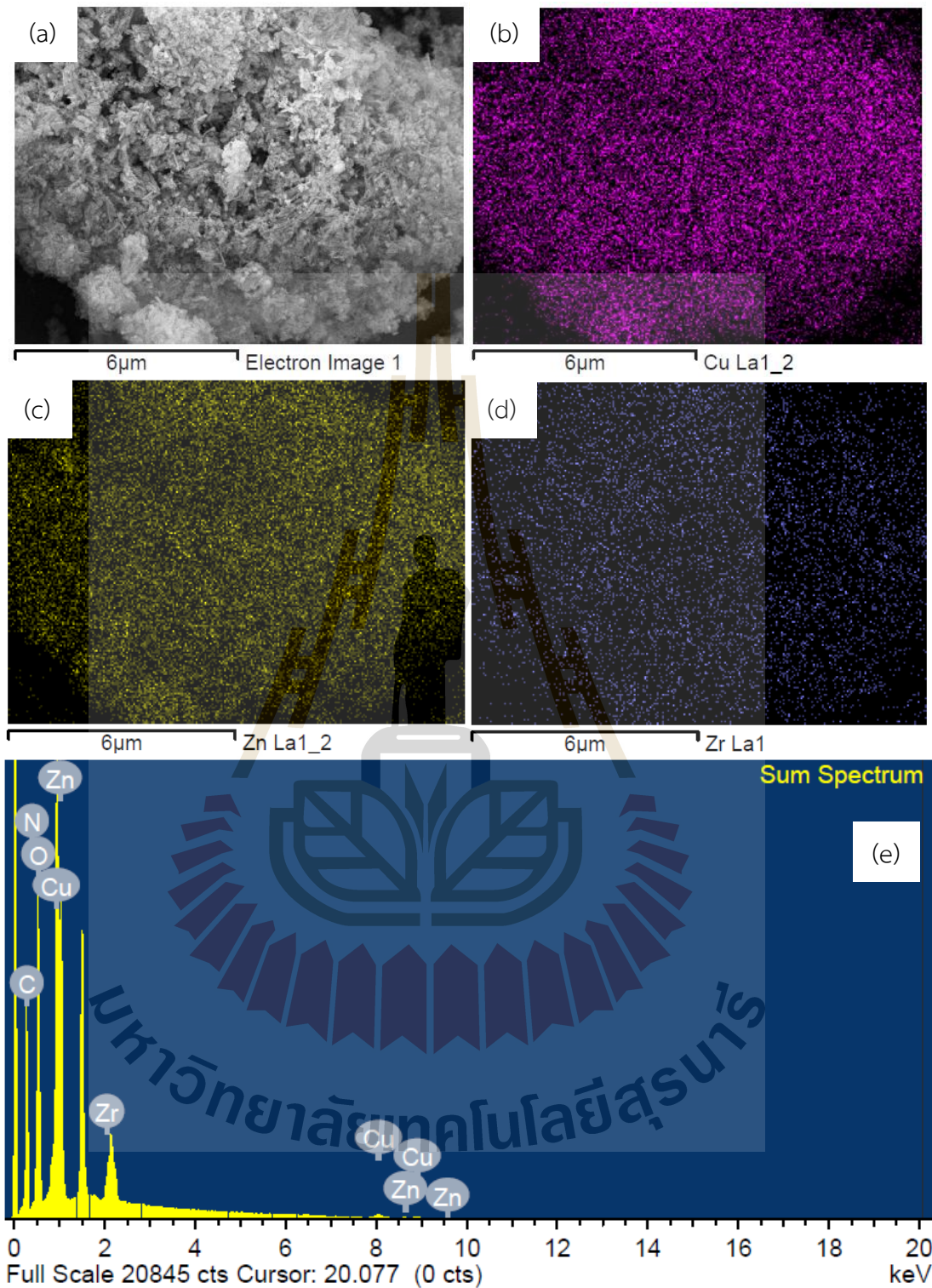
รูปที่ ง.1 (a) ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB (b-d) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ และ (e) สเปกตรัมรวม



รูปที่ ง.2 (a) ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ga (b-d) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ และ (e) สเปกตรัมรวม

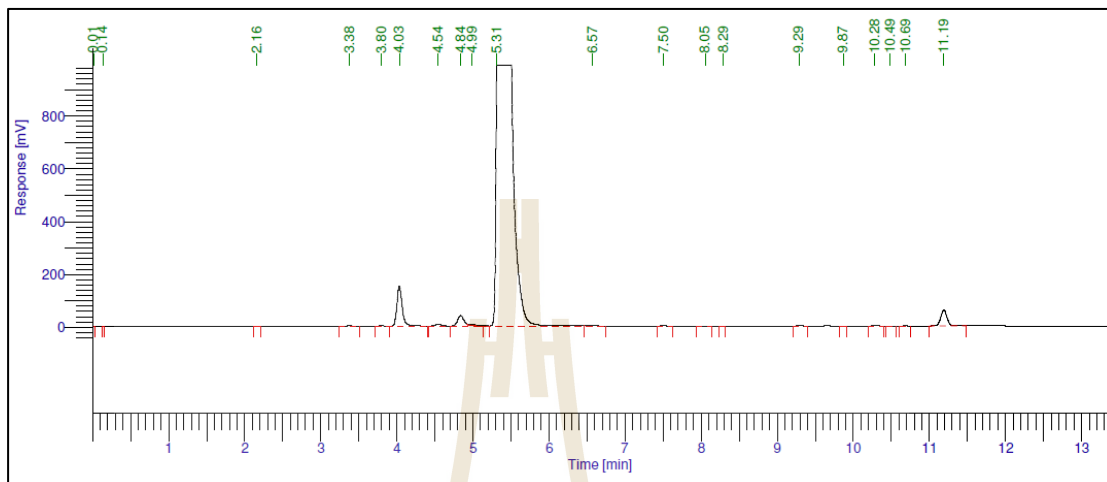


รูปที่ 3.3 (a) ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti (b-d) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ และ (e) สเปกตรัมรวม

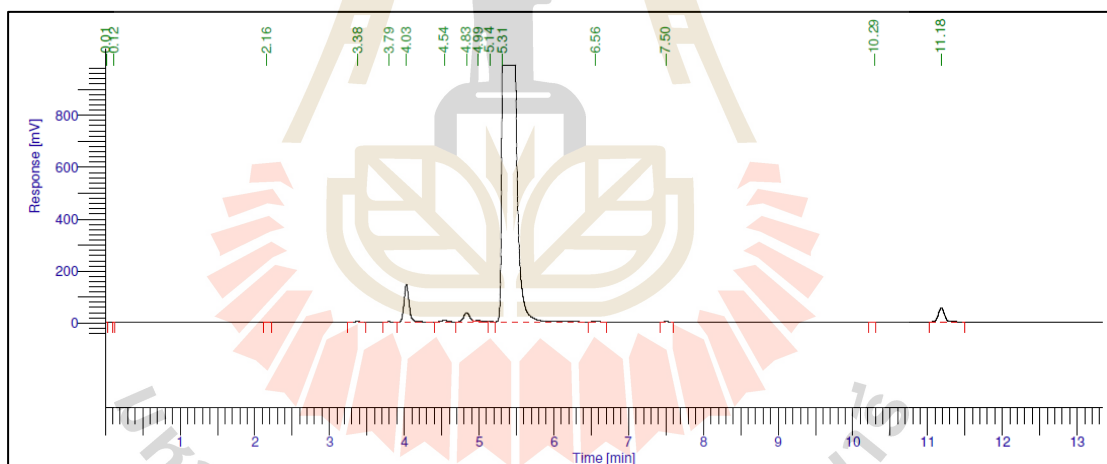


รูปที่ ง.4 (a) ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Zr (b-d) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุ และ (e) สเปกตรัมรวม

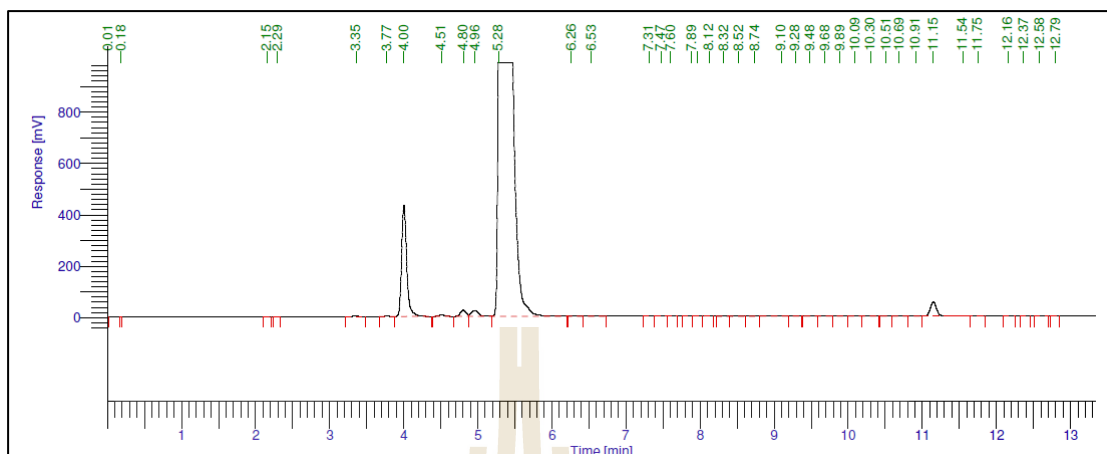
ภาพ Chromatogram ของผลิตภัณฑ์ของเหลว



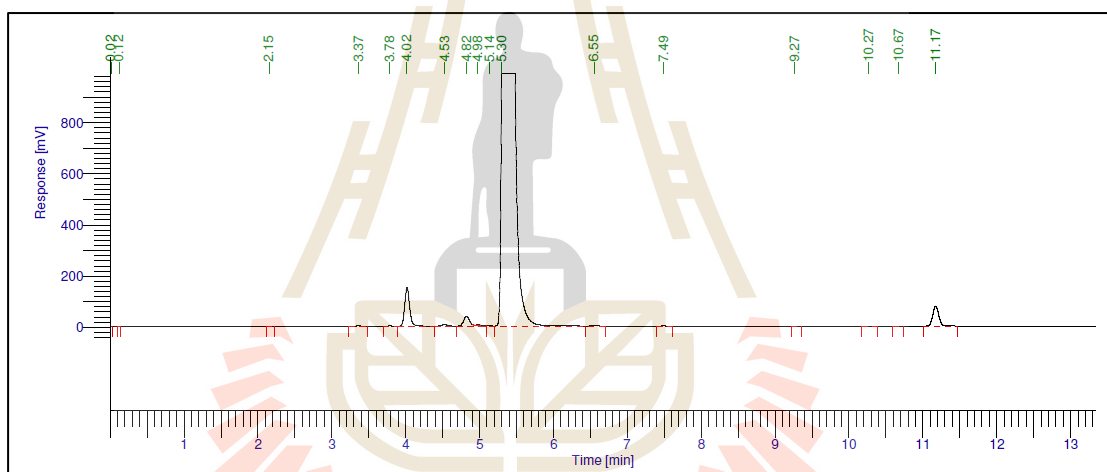
รูปที่ ๓.5 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB สังเคราะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar



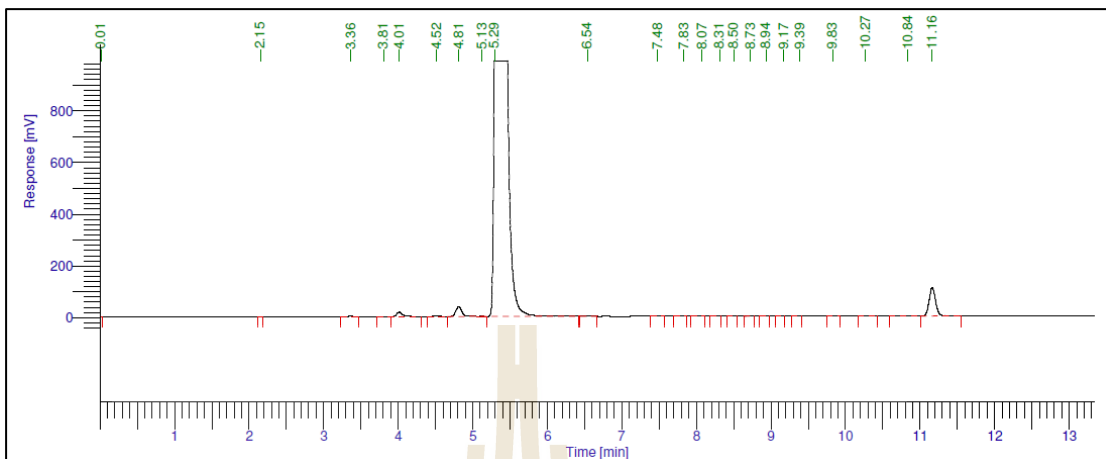
รูปที่ ๓.6 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ga 4.5% สังเคราะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar



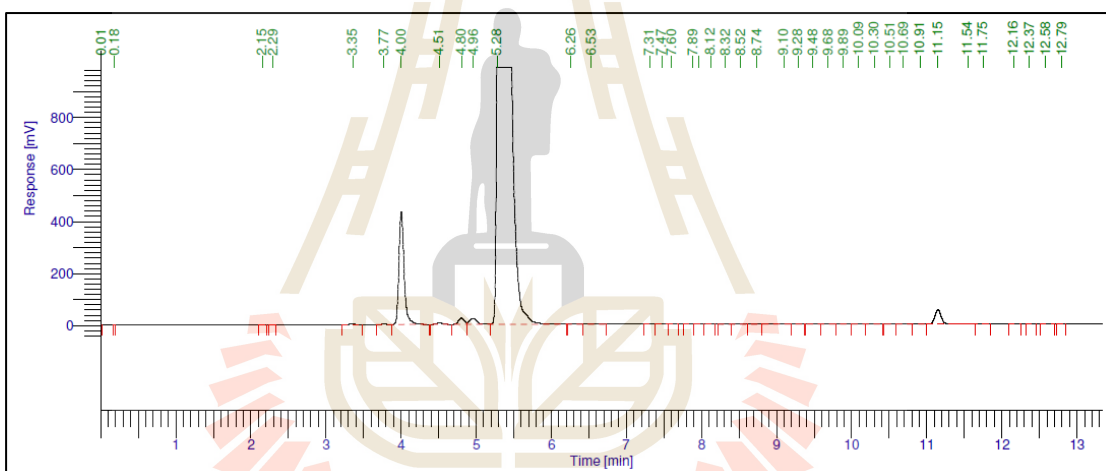
รูปที่ ๓.7 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังกะระหัดเมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar



รูปที่ ๓.8 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Zr 6.0% สังกะระหัดเมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

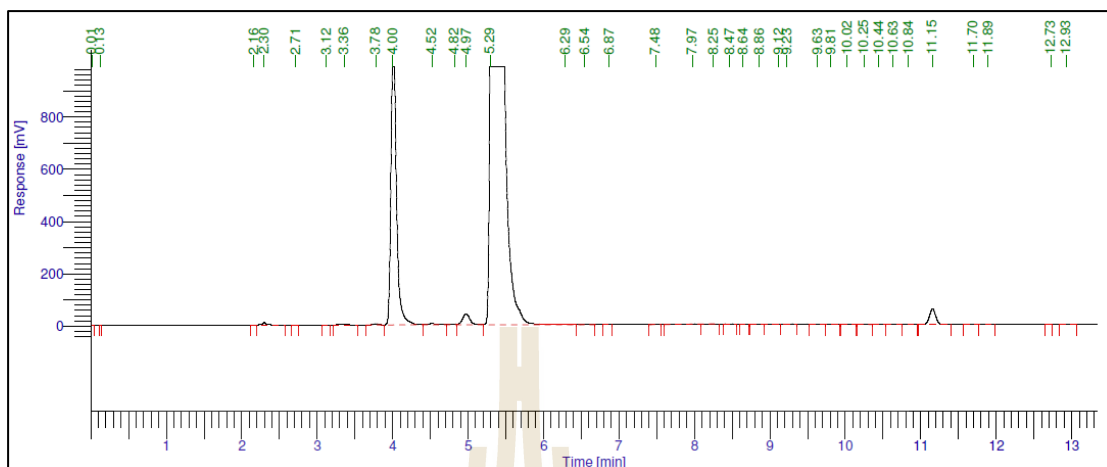


รูปที่ ง.9 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังกะระห้เมทานอลที่ 140 °C และ 30 bar

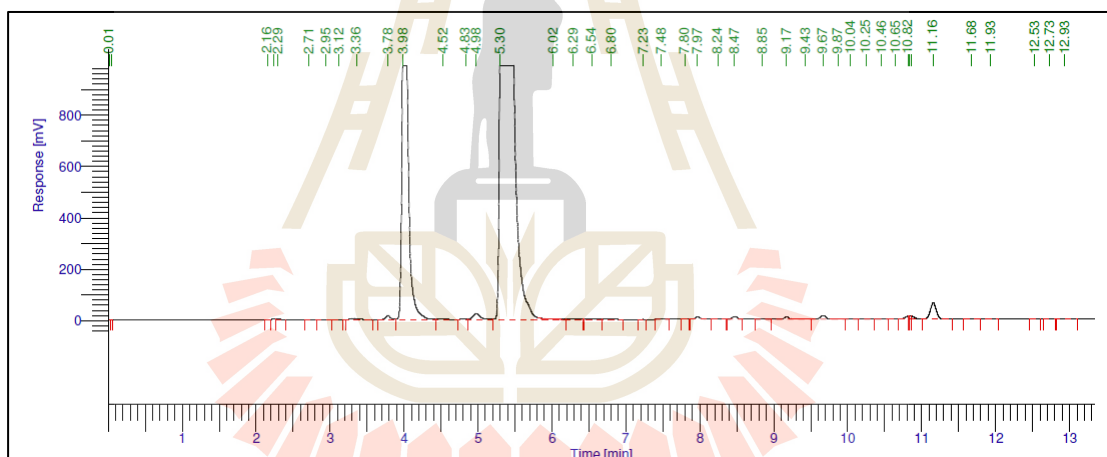


รูปที่ ง.10 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังกะระห้เมทานอลที่ 200 °C และ 30 bar

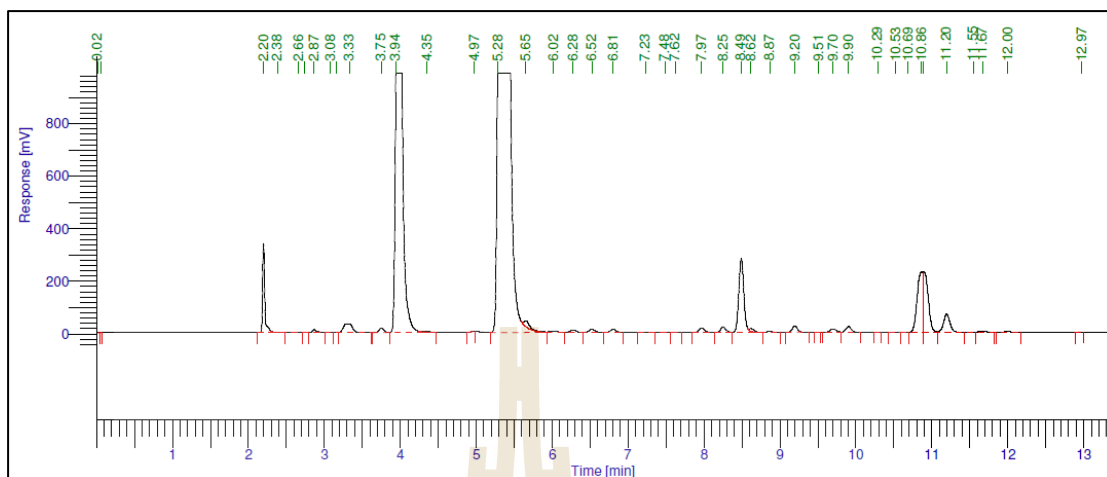




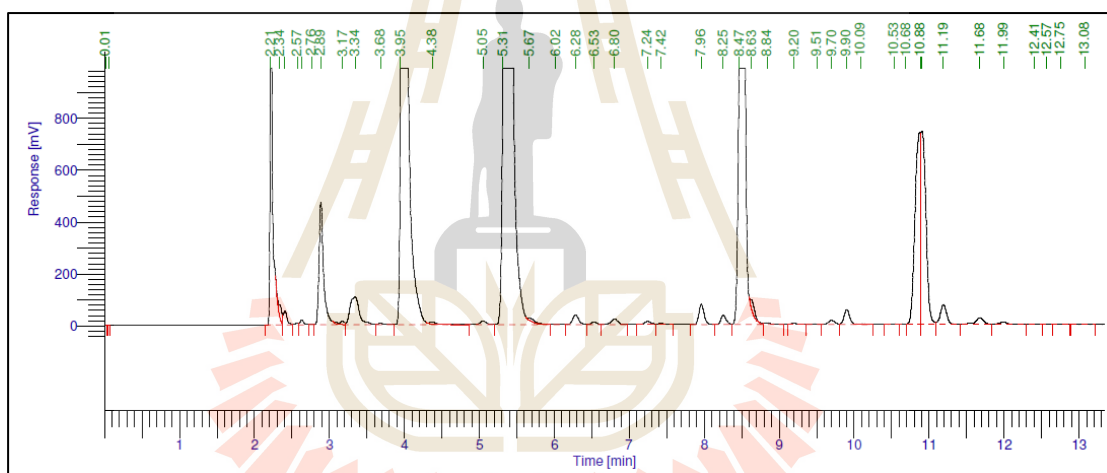
รูปที่ ง.11 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังกะระห้เมทานอลที่ 230 °C และ 30 bar



รูปที่ ง.12 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังกะระห้เมทานอลที่ 260 °C และ 30 bar

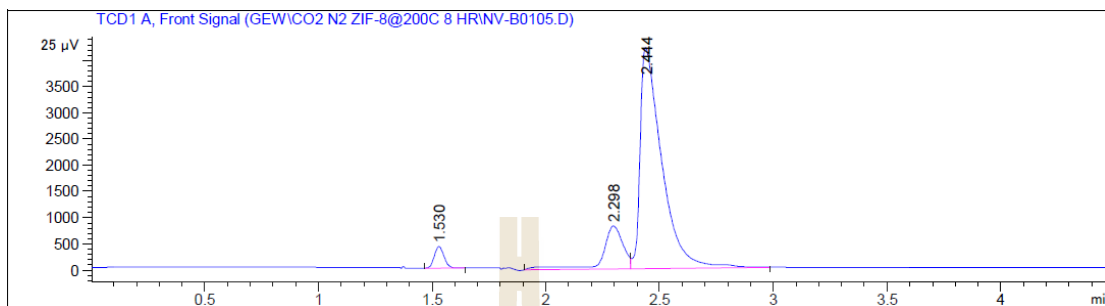


รูปที่ ง.13 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังเคราะห์เมทานอลที่ 300 °C และ 30 bar

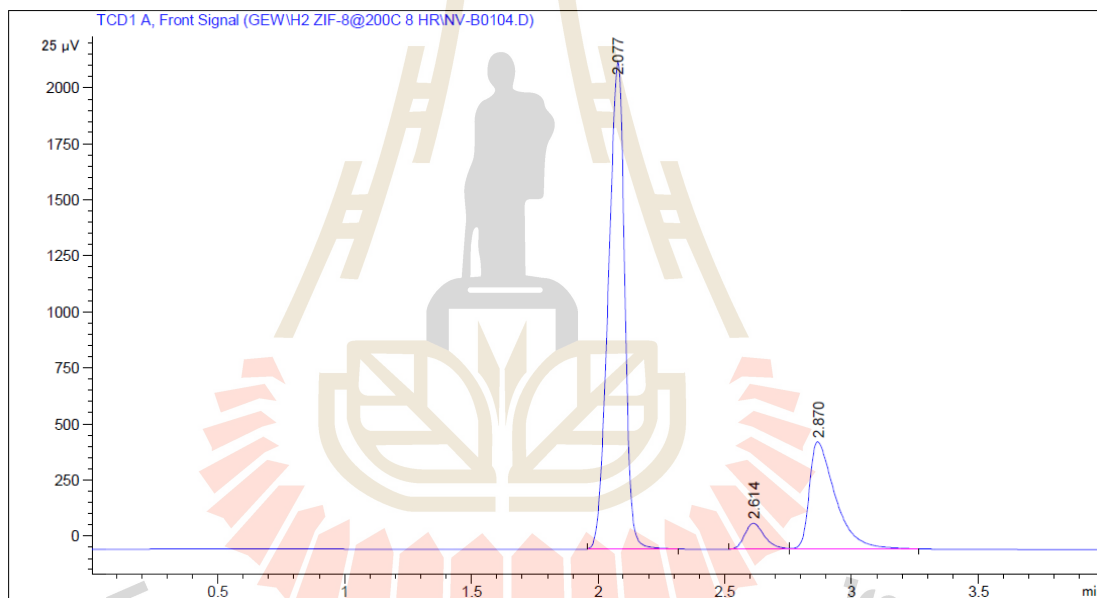


รูปที่ ง.14 Chromatogram ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti 6.0% สังเคราะห์เมทานอลที่ 340 °C และ 30 bar

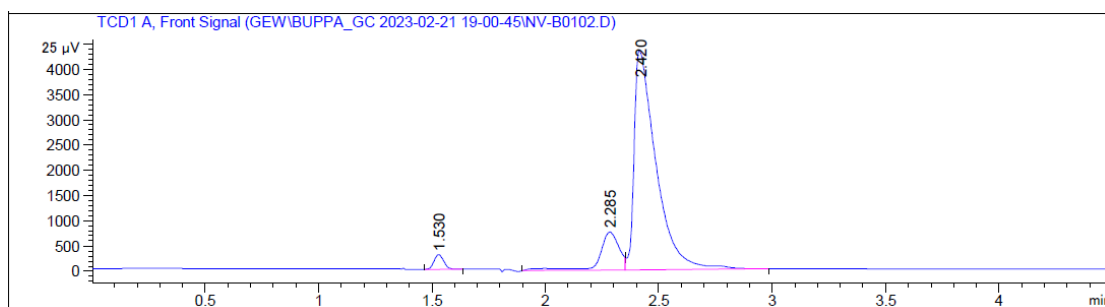
ภาพ Chromatogram ของผลิตภัณฑ์ของแก๊ส



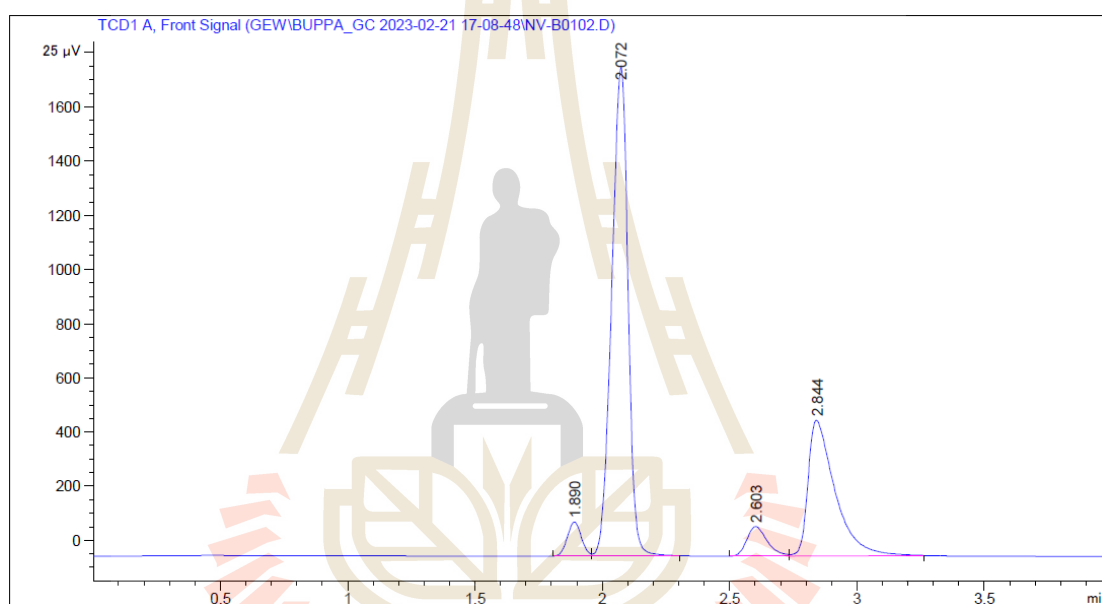
รูปที่ ง.15 Chromatogram ของแก๊ส CO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB สังกะระหะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar



รูปที่ ง.16 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB สังกะระหะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

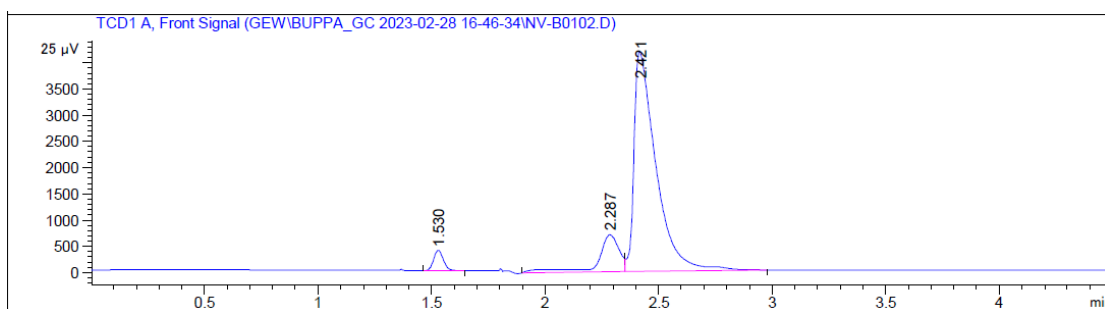


รูปที่ ง.17 Chromatogram ของแก๊ส CO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ga
สังเคราะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

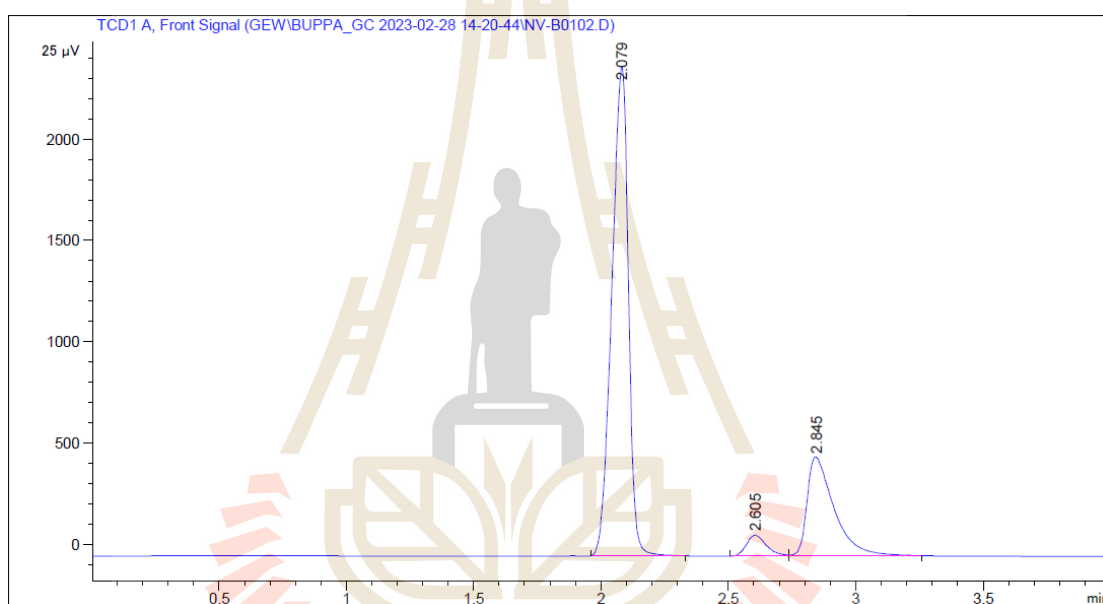


รูปที่ ง.18 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ga สังเคราะห์
เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

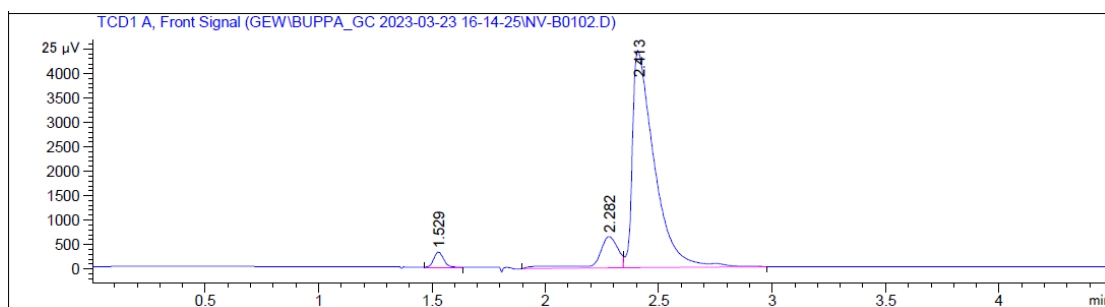
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



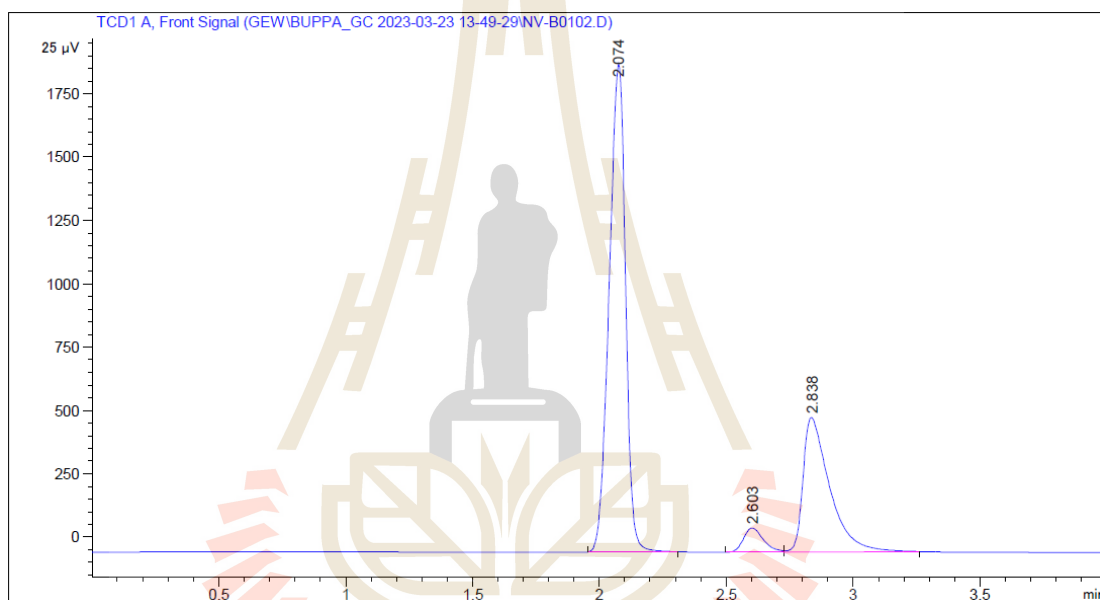
รูปที่ ง.19 Chromatogram ของแก๊ส CO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar



รูปที่ ง.20 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

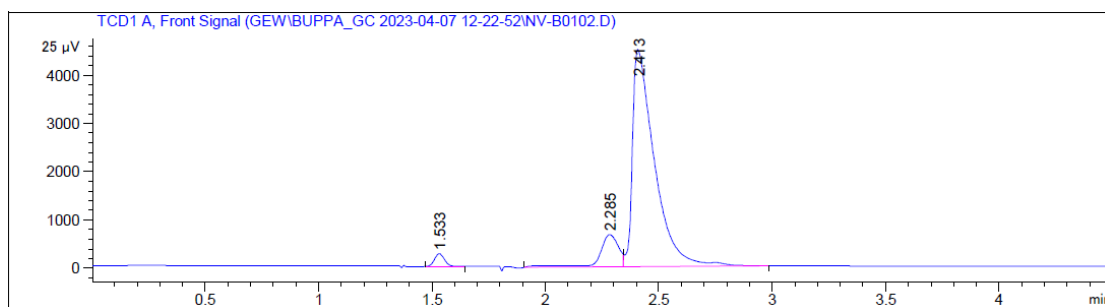


รูปที่ ง.21 Chromatogram ของแก๊ส CO_2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Zr
 สังกะระห์เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

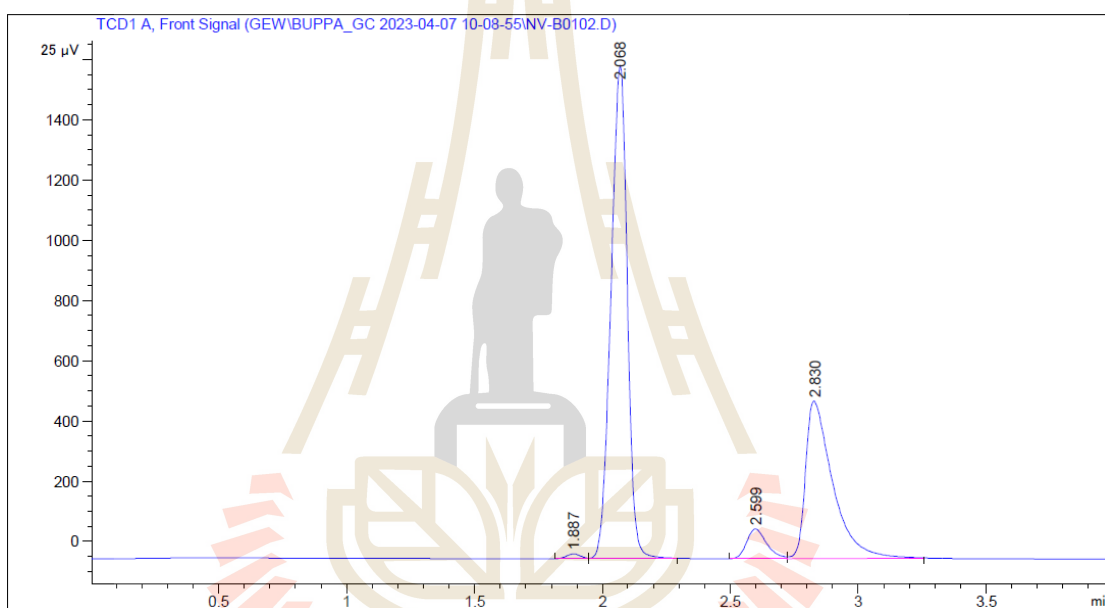


รูปที่ ง.22 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Zr สังกะระห์
 เมทานอลที่ 170 °C และ 30 bar

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

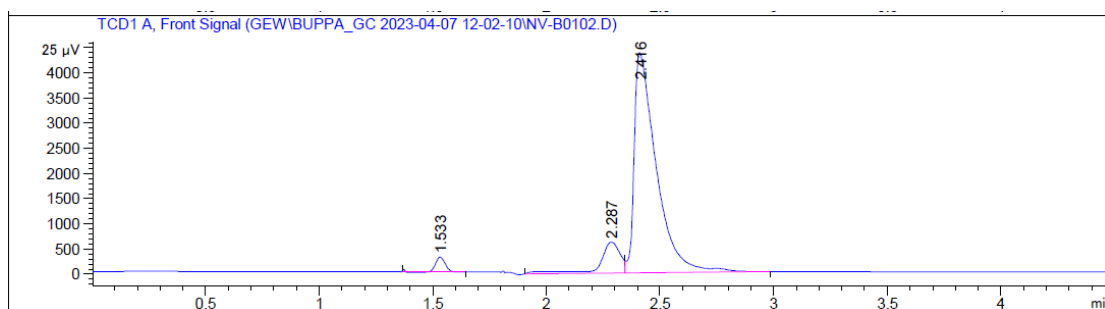


รูปที่ ง.23 Chromatogram ของแก๊ส CO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 140 °C และ 30 bar

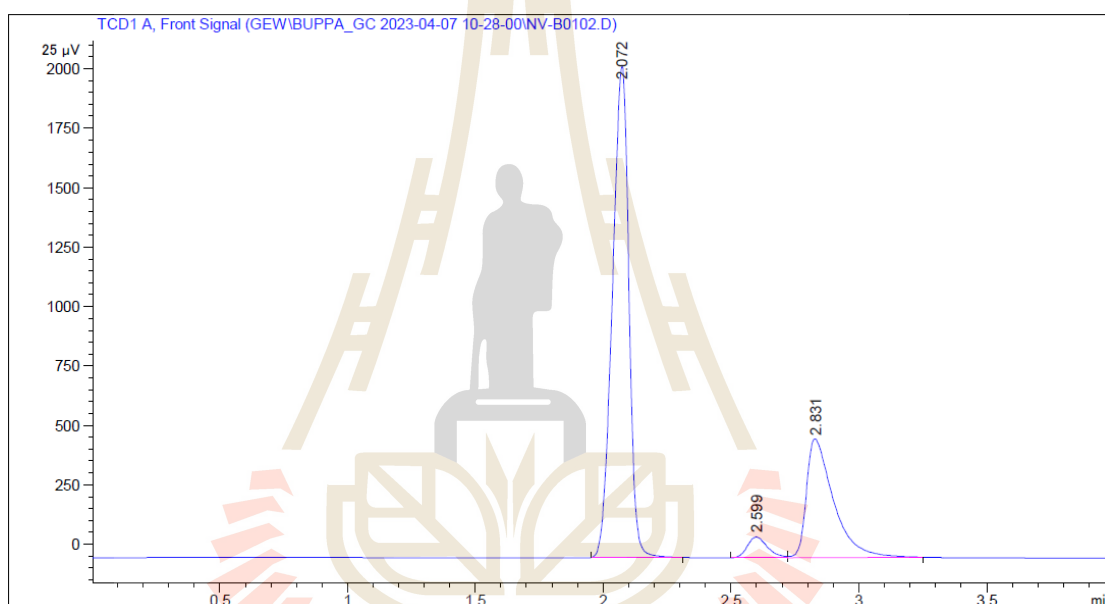


รูปที่ ง.24 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 140 °C และ 30 bar

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

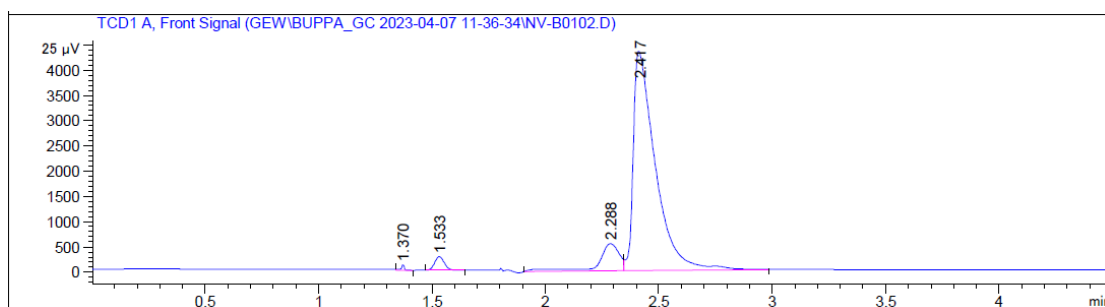


รูปที่ ง.25 Chromatogram ของแก๊ส CO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 200 °C และ 30 bar

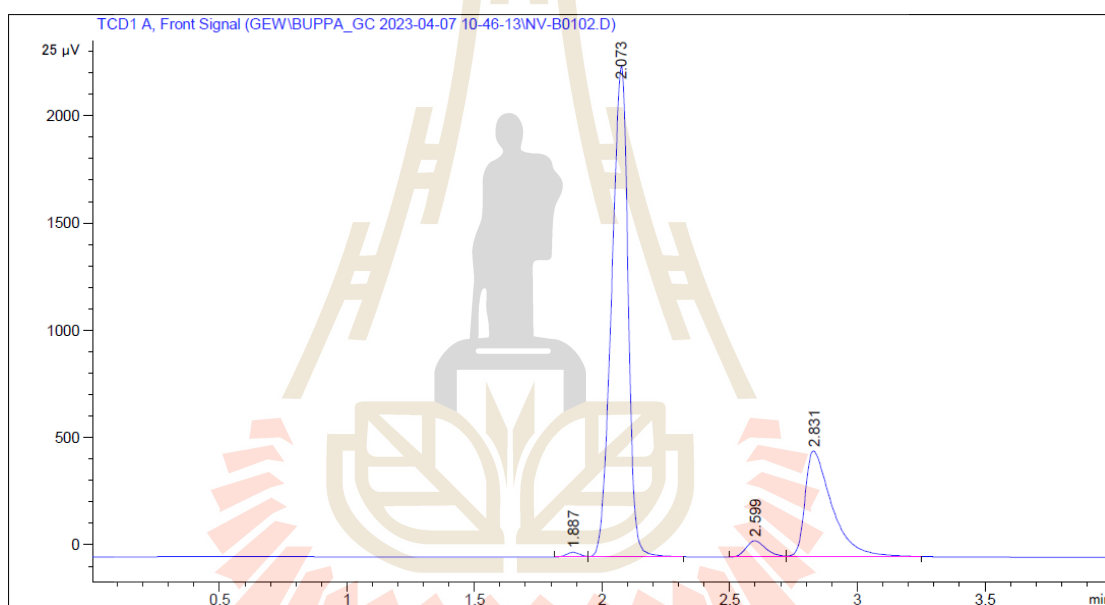


รูปที่ ง.26 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 200 °C และ 30 bar

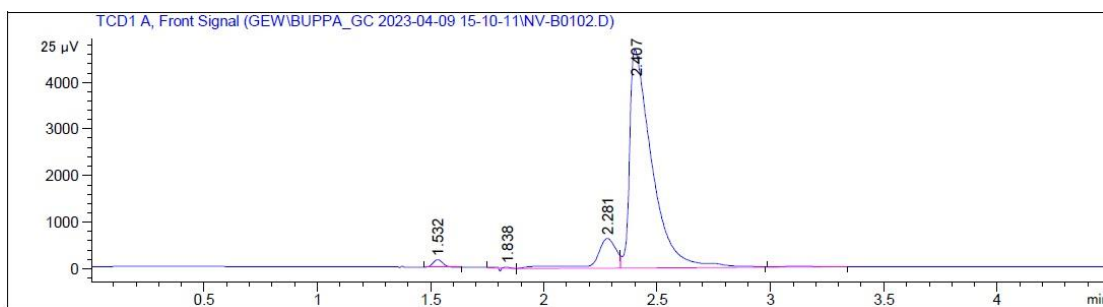
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



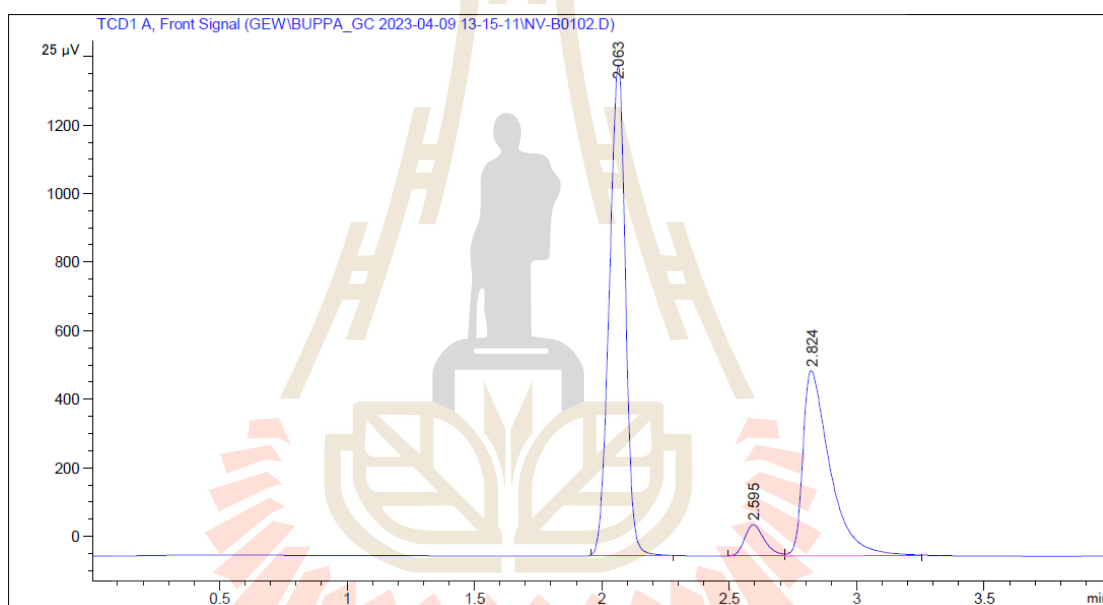
รูปที่ ง.27 Chromatogram ของแก๊ส CO_2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ $230\text{ }^\circ\text{C}$ และ 30 bar



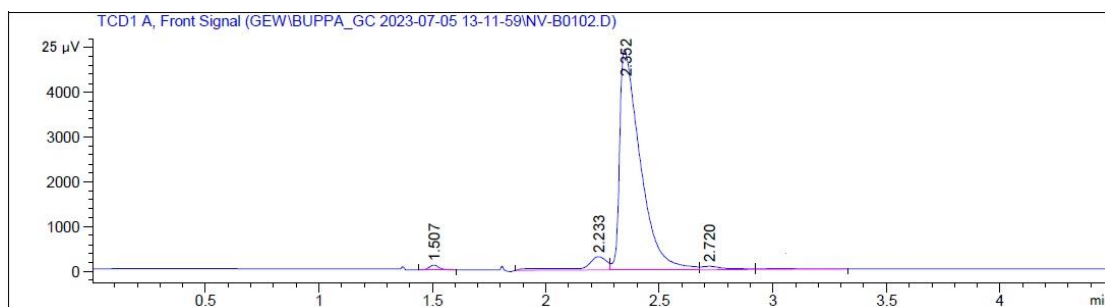
รูปที่ ง.28 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ $230\text{ }^\circ\text{C}$ และ 30 bar



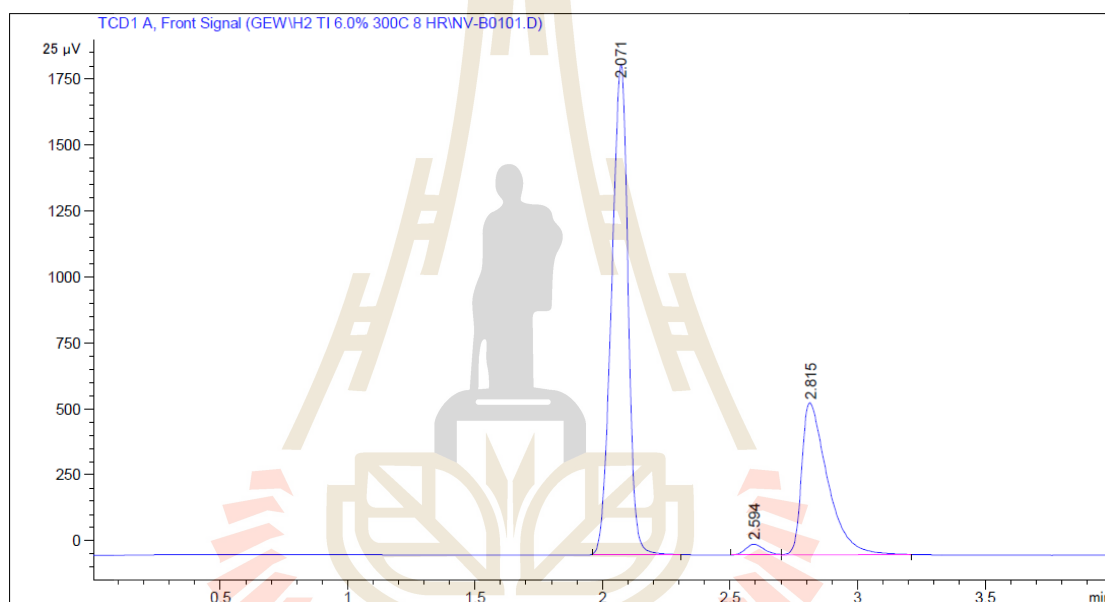
รูปที่ ง.29 Chromatogram ของแก๊ส CO_2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 260°C และ 30 bar



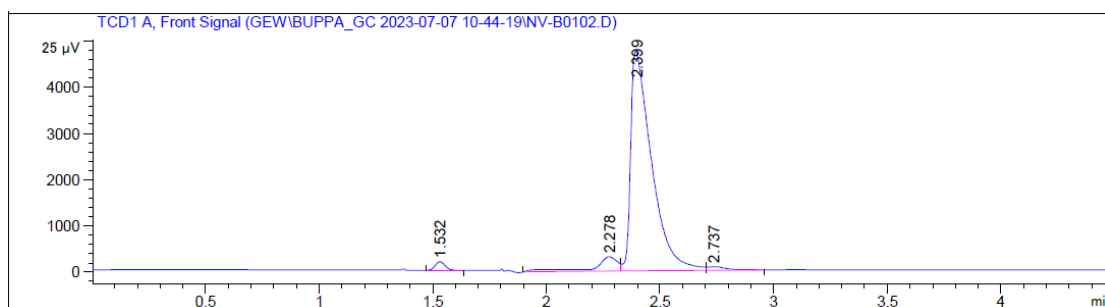
รูปที่ ง.30 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 260°C และ 30 bar



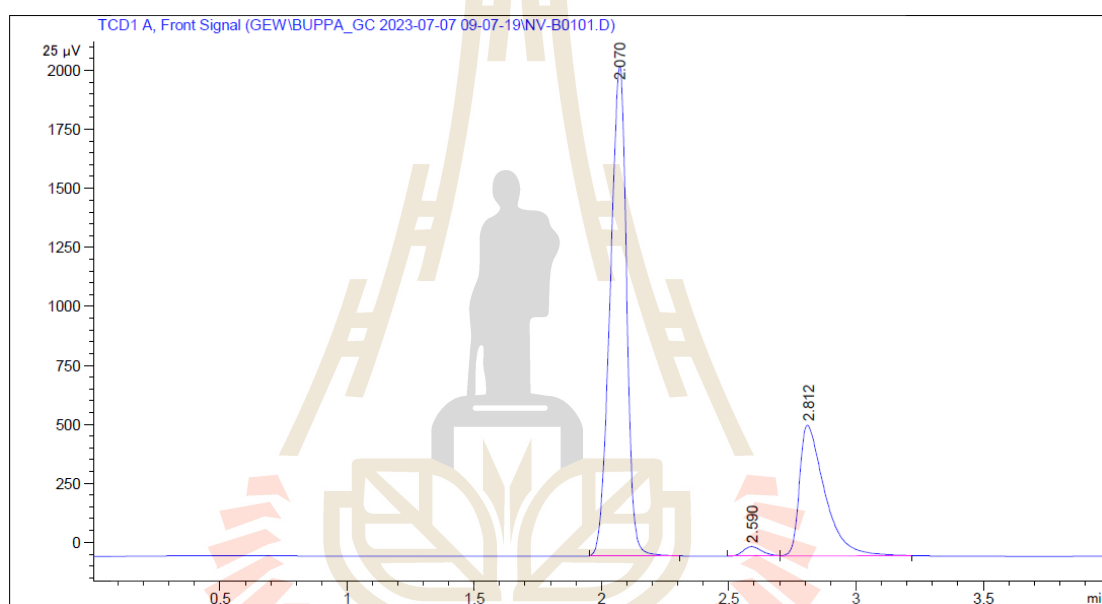
รูปที่ ง.31 Chromatogram ของแก๊ส CO_2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 300°C และ 30 bar



รูปที่ ง.32 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังเคราะห์เมทานอลที่ 300°C และ 30 bar



รูปที่ 3.33 Chromatogram ของแก๊ส CO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังกะระหที่เมทานอลที่ 340 °C และ 30 bar



รูปที่ 3.34 Chromatogram ของแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CZB-Ti สังกะระหที่เมทานอลที่ 340 °C และ 30 bar

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



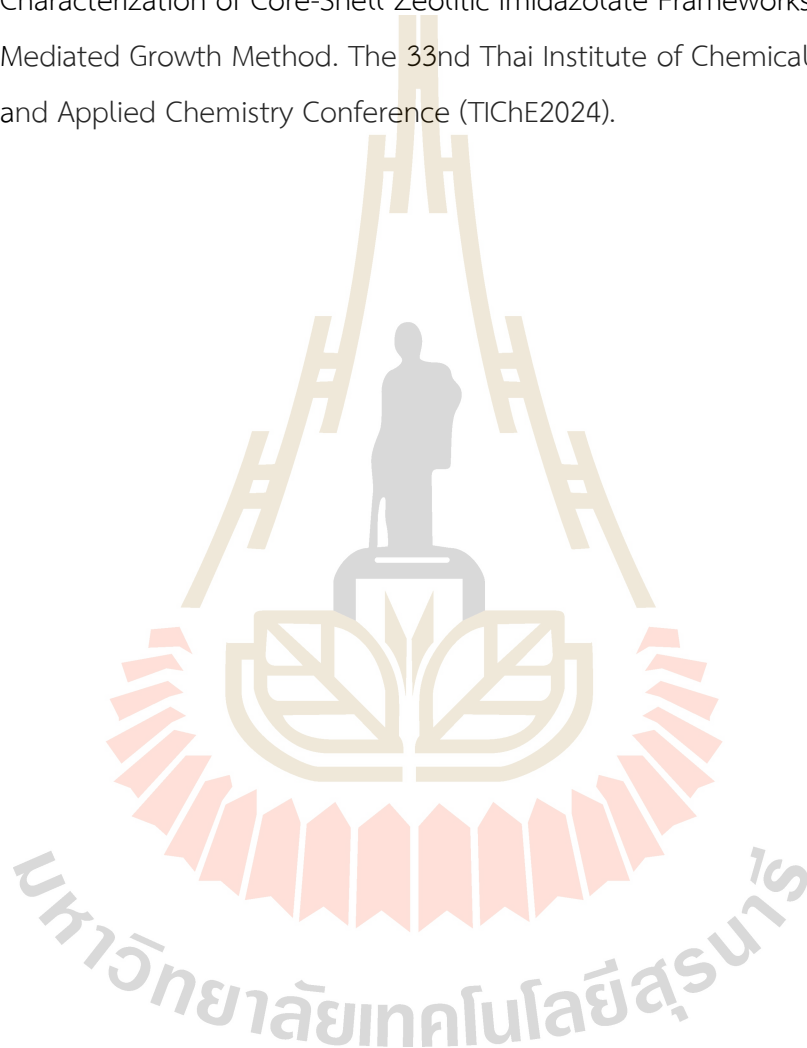
ภาคผนวก จ

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Threerattanakupron, N., Klomkliang N., & Supasitmongkol S. (2024). Synthesis and Characterization of Core-Shell Zeolitic Imidazolate Frameworks by Seed-Mediated Growth Method. The 33rd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICChE2024).



ประวัติผู้เขียน

นายันทนนท์ ตรีรัตน์กุลพร เกิดเมื่อวันที่ 25 เมษายน พ.ศ. 2540 สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนมวกเหล็กวิทยา จังหวัดสระบุรี ในปีการศึกษา 2557 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2561 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา

โดยได้รับทุนการศึกษาจากโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute of Science and Technology: TGIST) ในระหว่างการศึกษาได้ส่งผลงานในวารสารระดับนานาชาติ 1 ฉบับ นอกจากนี้ได้รับโอกาสในการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมระดับนานาชาติในงาน The 33rd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry International Conference (TICChE2024)



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี