

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิต
ไดเมทิลคาร์บอเนต จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล

Synthesis of Copper-Nickel/SBA-15 from Rice Husk Ash (RHA) catalyst for
Dimethyl Carbonate Production from Carbon dioxide and Methanol

เจมมาชาติ ศรีบุญขำ (Khemmachat Sriboonkham)* ดร.ไพศาล กองกาญจนาย (Dr.Paisan Kongkachuichay)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีเป้าหมาย ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับเมโซพอร์ชนิด SBA-15 เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) โดยตรง จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และเมทานอล (CH_3OH) ตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 เตรียมด้วยวิธี โซล-เจล โดยใช้เถ้าแกลบ (RHA) เป็นแหล่งซิลิกา และใช้ Pluronic P123 เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และทำการโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล ลงบนตัวรองรับ ด้วยวิธีการจุ่มชุบ ซึ่งตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธี XRD, BET surface area, DTA/TGA และ TPR ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบโดยการเร่งปฏิกิริยาการผลิต DMC ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ชนิด แพคเกจ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และความดัน 1.2 เมกะปาสกาล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu-Ni/SBA-15 มีประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยให้ค่าการแปรผันของเมทานอล และร้อยละผลได้ของ DMC เท่ากับ 89 เปอร์เซ็นต์ และ 3.04 เปอร์เซ็นต์ ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

ABSTRACT

The aim of this research is to synthesize the mesoporous SBA-15 supported Cu-Ni bimetallic catalyst for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from carbon dioxide (CO_2) and Methanol (CH_3OH). The SBA-15 were prepared from rice husk ash (RHA) as a silica sources and Pluronic P123 as a directing agent via a sol-gel process and the Cu-Ni bimetallic was loaded on the support by an incipient wetness impregnation. The structure of SBA-15 and the synthesized Cu-Ni/SBA-15 were characterized using several techniques. The catalytic activities were evaluated in a continuous packed bed reactor by the DMC production. The experimental results showed that the catalyst with bimetal loading of 5% by weight (5% Cu-Ni/SBA-15) exhibited the best catalytic activities. Under the reaction conditions of 110 °C and 1.2 MPa, the methanol conversion and DMC yield were 89 % and 3.04 % at 0.5 gram catalyst.

คำสำคัญ: เมโซพอร์ชนิด SBA-15 การผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต เถ้าแกลบ

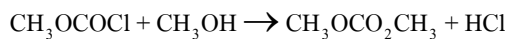
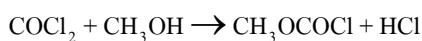
Key Words: Mesoporous SBA-15, Dimethyl carbonate production, Rice husk ash

* นิสิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

บทนำ

จากสภาวะปัญหาโลกร้อนในปัจจุบันทำให้หลายหน่วยงาน ตระหนักถึงความสำคัญทางด้านปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม และมลพิษมากขึ้น รวมถึงการใช้สารเคมีในภาคอุตสาหกรรมที่ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อม และสุขภาพของมนุษย์ ซึ่งภาคอุตสาหกรรมเป็นภาคส่วนขนาดใหญ่ และใช้สารเคมีในปริมาณมาก ดังนั้นการลด และใช้สารเคมีอื่น เพื่อทดแทนการใช้สารเคมีที่สร้างมลพิษ และเป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม จึงเป็นอีกส่วนที่มีความสำคัญ มีหลายงานวิจัยทำการศึกษเกี่ยวกับสารเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และให้ความสะดวกกับสารไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl carbonate, DMC) ซึ่งจัดเป็นตัวทำละลายที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Green Solvent) ใช้เป็น Methylation agent และ Fuel oxygenate additive ในอดีต DMC ถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างฟอสจีน (Phosgene) กับ เมทานอล ผ่านกระบวนการเมทิลคลอโรฟอเมต (Methyl chloroformate) ดังปฏิกิริยา



แต่ไม่เป็นที่แพร่หลาย เนื่องจากความเป็นพิษของฟอสจีน (Keller *et al.*, 2010) ปัจจุบันมีการผลิต DMC เชิงพาณิชย์ จากปฏิกิริยาระหว่าง Propylene carbonate กับ เมทานอล (methanol ester interchange reaction) และจากปฏิกิริยาระหว่าง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมทานอลและ ออกซิเจน ผ่านกระบวนการ Methanol Carbonyl Oxide Process

ได้มีความพยายามสังเคราะห์ DMC โดยตรงจาก ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล (Guo *et al.*, 2008; Yoshida *et al.*, 2006) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวการหลักที่ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจก ในอุตสาหกรรมการแยกก๊าซจากแหล่งก๊าซธรรมชาติจะมี ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

มาใช้เป็นวัตถุดิบหลัก ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตจะก่อให้เกิดประโยชน์ทั้งในแง่ การแก้ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังเป็นการนำก๊าซเสียจากกระบวนการผลิตมาใช้ให้เกิดประสิทธิภาพสูงที่สุด

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล ปัญหาหลักที่พบในปฏิกิริยาในสถานะของเหลว คือการนำตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับมาใช้ใหม่ยาก การเกิดปฏิกิริยาใช้ความดันสูง และการเสื่อมสภาพเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันมีการพัฒนาคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นการทำงานของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ทั้งในกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ เติตระอัลคอกไซด์ของโลหะ K_2CO_3 , ZrO_2 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - ZrO_2 , H_3PO_4 - V_2O_5 และ Cu-Ni/VSO แต่อัตราการเกิดไดเมทิลคาร์บอเนตยังอยู่ในปริมาณที่ต่ำ (Bian *et al.*, 2009)

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ โดยคาดหวังว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต จากเมทานอล กับคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Cu-Ni/SBA-15 โดยนำเถ้าแกลบมาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการสังเคราะห์ SBA-15 ซึ่งเป็นวัสดุเมโซพอร์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ มีพื้นที่ผิวสูง มีความทนทานต่อ ความร้อน ความดัน และสารเคมีได้ดี และสามารถพัฒนาคุณสมบัติได้หลากหลาย เนื่องจากมีหมู่ silanol (Si-OH) มาก (Zhang *et al.*, 2005)

สารเคมีและวิธีการ

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 ประกอบด้วย เติตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Reagent grade 98%, Sigma-Aldrich) สารละลายโซเดียมซิลิเกตจากเถ้าแกลบ Pluronic P-123 (Aldrich) กรดไฮโดรคลอริก (AR Grade, QRETM) คอปเปอร์ (II) ไนเตรต ไตรไฮเดรต (99.5% Purity, QRETM)

นิกเกิล (II) ในเตรต เฮกซะไฮเดรต (97.0 % Purity, QR₆CTM) และ น้ำปราศจากไอออน

สารเคมีที่ใช้ในทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 ประกอบด้วย เมทานอล (99.8%AR Grade, QR₆CTM) คาร์บอนไดออกไซด์ (99.99% Purity, TIG) ไบแก๊ว (Alltech) และ ทราย สำหรับใช้เป็นตัวรองรับเฉื่อย (Fluka)

2. เครื่องมือวิเคราะห์

เครื่อง X-Ray Diffraction (Phillips, Rigaku TTRAX III) เครื่อง Thermal Analysis (TA Instrument, STD 2960) เครื่องวิเคราะห์ Temperature programmed reduction (Shimadzu, GC-2014) เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Quantachrome Instruments, Autosorb-1-C) และ เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Hewlett Packard, 5890 series II) ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ ชนิด FID (Flame Ionization Detector) และคอลัมน์ชนิด HP-1

3. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การเตรียมซิลิกาจากแกลบ

นำแกลบไปล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งเจือปน ปล่อยให้แห้ง ชั่ง แกลบจำนวน 100 กรัม นำไปต้มในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้น นำไปล้างด้วยน้ำจนหมดความเป็นกรด นำไปอบให้แห้ง และนำไปทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยปรับอากาศเข้าเตาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำแกลบมาผ่านการลด และคัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องบดย่อยขนาด และเครื่องตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh เก็บในโถสุญญากาศขึ้นเพื่อรอการนำไปใช้งาน

3.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกต

สารละลายโซเดียมซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) เตรียมจากแกลบที่มีซิลิกา 99.7%โดยน้ำหนัก โดยใช้แกลบ 1 กรัม ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 7.40 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิในช่วง 80-100 องศาเซลเซียส และกวนจนกว่าปริมาณสารละลายลดลงเหลือ 1 ใน 2 ส่วนจะได้สารละลายโซเดียมซิลิเกต

3.3 การเตรียมตัวรองรับ SBA-15

ตัวรองรับ SBA-15 สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล โดยละลาย Pluronic P 123 (สารกำหนดโครงสร้าง) 1.7 กรัม ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 50.4 มิลลิลิตร ทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ทำการหยดสารละลายโซเดียมซิลิเกตจำนวน 4 กรัม ภายใต้การกวนอย่างรวดเร็ว จากนั้นหยุดกวน และบ่มสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปลี่ยนใส่ Teflon autoclave และเก็บใส่ตู้อบทิ้งไว้ 48 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำสารละลายเจลที่ได้มา กรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH เป็นกลาง อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (อัตราส่วนโมลขององค์ประกอบเจล; 1.00 sodium silicate : 0.017 P123 : 6 HCl : 160 H₂O)

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ (Incipient Wetness Impregnation) โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ไตรไฮเดรต และนิกเกิล (II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ในอัตราส่วนคอปเปอร์ – นิกเกิล 1 ต่อ 1 ที่ร้อยละ 5, 10 และ 15 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก

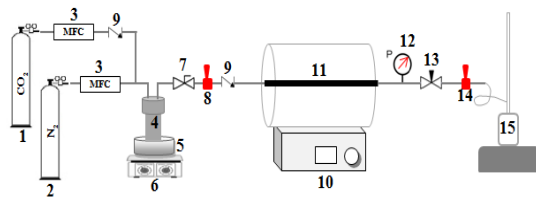
4. การวิเคราะห์ตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปขึ้นชั้นโครงสร้าง ด้วยเครื่อง Low Angle X-Ray Diffraction และ powder X-Ray Diffraction พร้อมทั้ง พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนด้วยเครื่อง Autosorb วิเคราะห์อุณหภูมิในการรีดิวซ์ด้วยเทคนิค TPR

5. การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 ทำการศึกษาด้วยปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิล คาร์บอนเนตจากเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทดสอบปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed Bed แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์ แสดงดัง รูปที่ 1

ซึ่งอัตราส่วนของ อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อ ไนโตรเจน เท่ากับ 3 ต่อ และอุณหภูมิที่ใช้ในการ ระเหยเมทานอลให้กลายเป็นไอ เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส



- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| 1: Gas reactant (CO ₂) | 9: Check valve |
| 2: Carrier gas (N ₂) | 10: Tube furnace |
| 3: Mass Flow Controllers | 11: Packed bed reactor |
| 4: Bubble tank | 12: Pressure gauge |
| 5: Oil bath | 13: Needle valve |
| 6: Hot plate stirrer | 14: Products sampling |
| 7: Ball valve | 15: Bubble flow meter |
| 8: Fresh feed sampling | |

รูปที่ 1 การติดตั้งอุปกรณ์ในการผลิต DMC

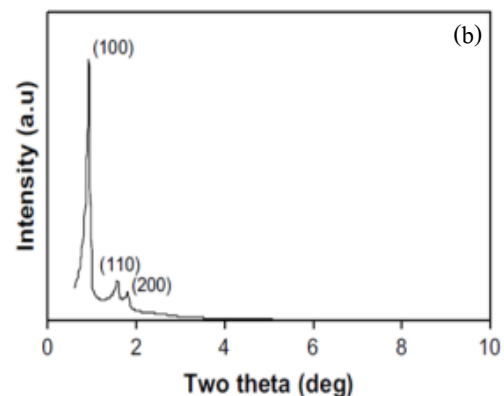
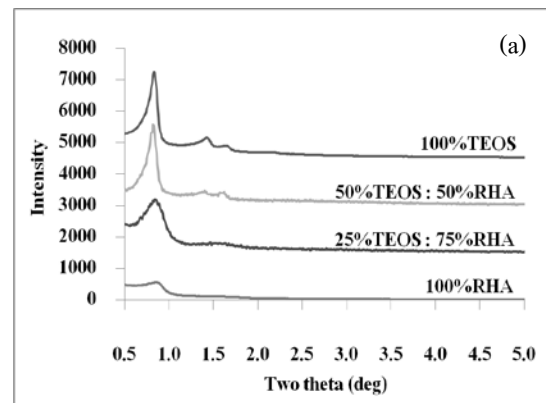
การตรวจวัดปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจะทำการสุ่มตัวอย่างทุกๆ ครึ่งชั่วโมง โดยการทำสุ่มตัวอย่างก่อนทำปฏิกิริยาที่ Fresh feed sampling point เพื่อตรวจหาปริมาณเมทานอลที่เข้าทำปฏิกิริยา และการสุ่มตัวอย่างหลังจากการทำปฏิกิริยาที่ Products sampling point เพื่อตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหา ค่าการแปรผันของเมทานอล (Methanol conversion) และค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Product yield)

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

1. ผลการสังเคราะห์ SBA-15 จากเถ้าแกลบ

จากการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิกา SBA-15 ในอัตราส่วนสารละลายสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากเถ้าแกลบ (RHA) และสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) ในอัตราส่วน 100:0, 75:25, 50:50 และ 0:100 พบว่า เกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็น

อนุภาคผงละเอียดสีขาวซึ่งคาดว่าจะเกิดเป็นเมโซพอร์ซิกา SBA-15 เมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธี XRD และนำ pattern ที่ได้ มาเปรียบเทียบกับ pattern มาตรฐานของเมโซพอร์ซิกา SBA-15 (Zhao *et al.*, 1998) ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 XRD pattern ของ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก

(a) SBA-15 สังเคราะห์จาก TEOS และ RHA ในอัตราส่วนต่างๆ และ (b) SBA-15 มาตรฐาน

จากการเปรียบเทียบ XRD-pattern ในรูปที่ 2 พบว่า การสังเคราะห์ SBA-15 จากสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 100% และ จากสารละลายโซเดียมซิลิเกต และ สารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ในอัตราส่วน 50% ต่อ 50% ให้ pattern ในลักษณะเดียวกับ pattern มาตรฐาน แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของสารละลายโซเดียมซิลิเกต กราฟที่ได้มีความแตกต่างจากการ

pattern มาตรฐานเล็กน้อย สรุปได้ว่าควรใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตจากเต้าแกลบ ในการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา SBA-15 ที่ 50% เพื่อให้ SBA-15 ที่ได้ยังคงความเป็นระเบียบมากของรูพรุนได้เหมือนกับการใช้ 100% สารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต

2. ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%, 10% และ 15% Cu-Ni/SBA-15 ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ ถูกนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเทคนิค การดูดซับไนโตรเจนแบบ Multipoint BET ได้ผลดังแสดงใน ตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

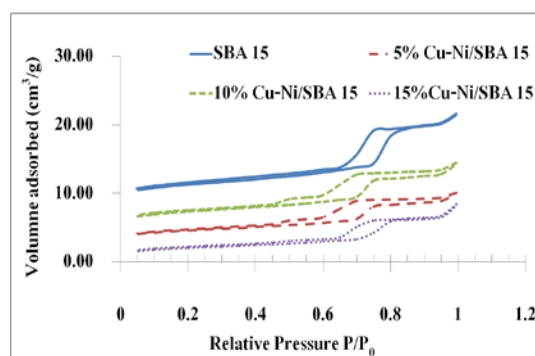
Sample	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm) ^a
SBA-15	1059	1.705	7.747
5% Cu-Ni/SBA-15	540	0.724	5.603
10% Cu-Ni/SBA-15	434	0.604	5.597
15% Cu-Ni/SBA-15	449	0.786	6.524

^a คำนวณโดยใช้ Desorption isotherm ด้วยวิธี BJH

จากตารางที่ 1 เมื่อทำการโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์ (II) และ นิกเกิล (II) ลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ SBA-15 พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ และ ปริมาตรของรูพรุนของ SBA-15 ลดลงจาก 1059 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 540 , 434 และ 449 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อโหลดโลหะร่วม 5, 10, 15 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนนั้น เป็นผลมาจากโลหะเข้าไปเคลือบหรือปกปิดรูพรุน ทำให้พื้นที่และปริมาตรภายในที่ได้จากรูพรุนลดลง ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 15% Cu-Ni/SBA-15 ที่มีพื้นที่ผิว

จำเพาะ และปริมาตรของรูพรุน (449 ตารางเมตรต่อกรัม) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu-Ni/SBA-15 (434 ตารางเมตรต่อกรัม) อาจเป็นผลมาจากปริมาณโลหะมากเกินไป ทำให้เกิดจับตัวกันเองเป็น Cluster ของโลหะร่วม จึงเกิดการสร้างพื้นที่ผิวและรูพรุนภายใน Cluster (Interstitial void) เพิ่มขึ้น

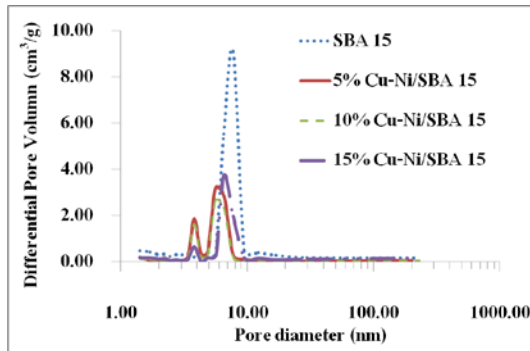
เมื่อทำการเปรียบเทียบ ไอโซเทอมของการดูดซับ และคายซับ (Adsorption-desorption Isotherm) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 กับตัวรองรับ SBA-15 (รูปที่ 3) พบว่า ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ซึ่งให้เห็นว่ามีการจับตัวของโลหะร่วม คอปเปอร์ – นิกเกิล บนตัวรองรับเกิดขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากขนาด Hysteresis Loop ที่ลดลง และ ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง สอดคล้องกับงานของ Luan *et al.*, (1999)



รูปที่ 3 N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวรองรับ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15

เมื่อพิจารณาถึง ค่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปที่ 4) พบว่า ความสูงของพีคหลัก (ขนาด 6-10 nm) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 มีความสูงลดลงมาก เมื่อทำเปรียบเทียบกับกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ SBA-15 แสดงถึงการลดลงของจำนวนรูพรุนที่มีขนาดในช่วง 6-10 nm เนื่องจาก โลหะที่โหลดเข้าไปปกปิดรูพรุน และรูพรุนบางส่วนมีขนาดเล็กลงจากการถูกเคลือบด้วยโลหะ

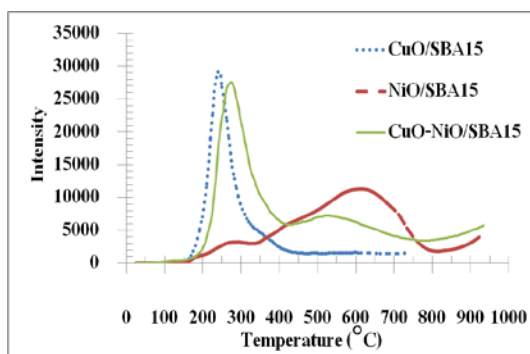
สังเกตได้จากขดฟีก shift มาทางซ้ายมือมากขึ้น นอกจากนั้นยังพบฟีกย่อยที่ 3-4 nm ซึ่งน่าจะมาจากช่องว่างระหว่าง Cluster ของโลหะร่วมตามที่กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15

3. ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-NiO/SBA-15 เปรียบเทียบกับ NiO/SBA-15 และ CuO/SBA-15 ด้วยเทคนิค Temperature - Programmed Reduction (TPR) ได้ผลแสดงดังรูปที่ 5



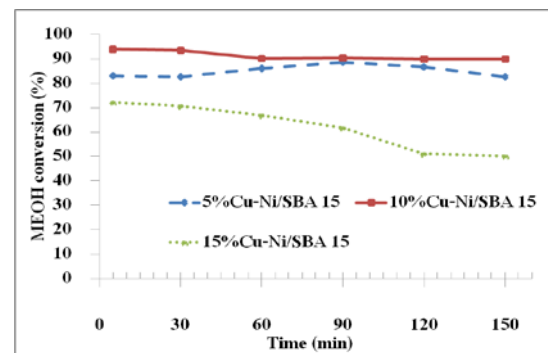
รูปที่ 5 TPR profile ของ CuO/SBA-15, NiO/SBA-15 และ CuO-NiO/SBA-15

กรณีของ CuO/SBA-15 เกิดฟีกหลักที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ฟีกหลักที่เกิดขึ้น เป็นฟีกที่เกิดจาก

การรีดิวซ์ 2 ขั้นตอน ของโลหะ CuO เป็น Cu_2O และ Cu ตามลำดับ สำหรับกรณีของ NiO/SBA-15 เกิดฟีกหลักที่อุณหภูมิ 630 องศาเซลเซียส เป็นฟีกที่เกิดขึ้นจากการรีดิวซ์ NiO เป็น Ni และฟีกที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นการรีดิวซ์อนุภาคโลหะ NiO ที่มีการกระจายตัวได้ดี (Bian *et al.*, 2009) สำหรับกรณี CuO-NiO/SBA-15 เกิดฟีกหลักที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นฟีกที่เกิดขึ้นจากการรีดิวซ์โลหะ CuO และฟีกที่อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส เป็นฟีกที่เกิดจากการรีดิวซ์โลหะ NiO และโลหะร่วม CuO-NiO

4. ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

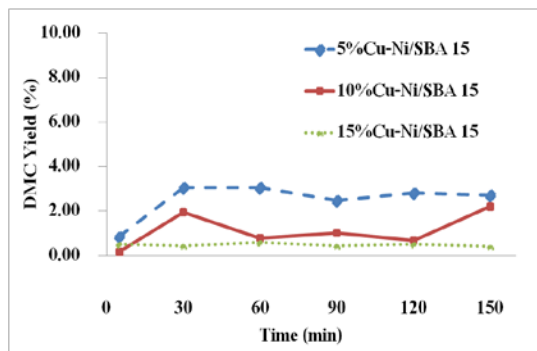
การทดสอบประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%, 10% และ 15% Cu-Ni/SBA-15 ในปฏิกิริยาการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ชนิด Packed bed ที่สภาวะการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ตามสภาวะที่รายงานโดย Bian *et al.* (2010) ผลการทดลองในรูปของค่าการแปลงผันของเมทานอล (Methanol conversion) และร้อยละผลได้ของ DMC (%Yield DMC) แสดงดังรูปที่ 6 และ 7 ตามลำดับ



รูปที่ 6 ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ได้จากการผลิต DMC ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA-15 ที่มีร้อยละของโลหะร่วมปริมาณต่างกัน

จากผลการทดลองดังกล่าว เมื่อพิจารณาถึง ค่าการแปรผันของเมทานอล (รูปที่ 6) พบว่า ตัวเร่ง

ปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA 15 มีประสิทธิภาพที่ดีในการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ni/SBA 15 และ 10% Cu-Ni/SBA 15 มีค่าการแปรผันของเมทานอลที่ค่อนข้างคงที่ ซึ่งมีค่าสูงสุด เท่ากับ 89 เปอร์เซ็นต์ และ 94 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แต่ในกรณีการใช้ 15% Cu-Ni/SBA 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่อเวลาผ่านไป ค่าการแปรผันของเมทานอลลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจเกิดจากการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerates) ของโลหะร่วมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ active sites ลดลง



รูปที่ 7 ร้อยละผลได้ของ DMC ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA 15 ที่มีร้อยละของโลหะร่วมปริมาณต่างกัน

เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของ DMC (รูปที่ 7) พบว่า การใช้ 5% Cu-Ni/SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีประสิทธิภาพ ในการผลิต DMC สูงที่สุด (3.04 เปอร์เซ็นต์ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Cu-Ni/SBA-15 (2.19 เปอร์เซ็นต์ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา) และ 15% Cu-Ni/SBA-15 (0.57 เปอร์เซ็นต์ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา) แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าผลได้ร้อยละของ DMC ที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ควบคู่กับค่าการแปรผันของเมทานอล ซึ่งให้เห็นว่า ปริมาณของผลผลิตของ DMC ที่เกิดขึ้น ยังคงมีปริมาณที่ค่อนข้างน้อย หรืออาจกล่าวได้ว่า การเลือกเกิดจำเพาะเป็น DMC มีความเป็นไปได้น้อย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมี

การปรับปรุง และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

สรุปผลการวิจัย

ตัวรองรับเมโซพอร์ SBA 15 สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค โซล-เจล ในสภาวะกรด โดยใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมได้จากเถ้าแกลบเป็นแหล่งซิลิกา และใช้สารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีประจุ (Pluronic P123) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ซึ่งตัวรองรับเมโซพอร์ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (1059 ตารางเมตรต่อกรัม) การลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะ และ ปริมาตรรูพรุน เมื่อทำการโหลดโลหะร่วม คอปเปอร์-นิกเกิล ซึ่งให้เห็นได้ว่า เกิดการกระจายตัวของโลหะร่วมบนตัวรองรับเมโซพอร์ SBA-15 ได้ดี ซึ่งการใช้ 5% Cu-Ni/SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล ที่สภาวะการทดลอง ความดัน 1.2 เมกะปาสกาล และ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ค่าการแปรผันของเมทานอล (Methanol conversion) สูงสุด เท่ากับ 89 เปอร์เซ็นต์ และ มีค่าร้อยละผลได้ของ DMC (% yield DMC) สูงสุดที่ 3.04 เปอร์เซ็นต์ต่อ 0.5 กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อเสนอแนะ

ตัวรองรับเมโซพอร์ชนิด SBA 15 เป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง และมีผนังของรูพรุนที่หนา ช่วยให้มี ความทนทานต่อ ความร้อน และความดัน จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาที่ใช้ความดันสูง เช่น ปฏิกิริยาการผลิต DMC แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/SBA 15 ยังคงให้ผลผลิตของ DMC ที่น้อยอยู่ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยายังมี Basic site ที่เอื้อต่อการเกิด DMC ในปริมาณน้อย ดังนั้น ควรมีการพัฒนาตัวเร่งโดยการเติมโลหะที่ช่วยเพิ่ม Basic site ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้มากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจาก
สถาบันวิจัย และพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

- Bian, J., Wei, X.W., Jin, Y.R., Wang, L., Luan, D.C., and Guan, Z.P. 2010. Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate over Activated Carbon Supported Cu-Based Catalysts. *Chem. Eng. J.* 165(2): 686-692.
- Bian, J., Xiao, M., Wang, S.-J., Lu, Y.-X., and Meng, Y.-Z. 2009. Carbon Nanotubes Supported Cu-Ni Bimetallic Catalysts and Their Properties for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. *Appl. Surf. Sci.* 255(16): 7188-7196.
- Guo, X.C., Qin, Z.F., Wang, G.F., and Wang, J.G. 2008. Critical Temperatures and Pressures of Reacting Mixture in Synthesis of Dimethyl Carbonate with Methanol and Carbon Dioxide. *Chinese Chem. Lett.* 19(2): 249-252.
- Keller, N., Rebmann, G., and Keller, V. 2010. Catalysts, Mechanisms and Industrial Processes for the Dimethyl Carbonate Synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 317(1/2): 1-18.
- Luan, Z., Maes, E.M., Heide, V., Paul, A.W., Zhao, D., Czernuszewicz, R.S., and Larry, K. 1999. Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. *Chem. Mater.* 11: 3680-3686.
- Yoshida, Y., Arai, Y., Kado, S., Kunimori, K., and Tomishige, K. 2006. Direct Synthesis of Organic Carbonates from the Reaction of CO₂ with Methanol and Ethanol over CeO₂ Catalysts. *Catal. Today* 115(1/4): 95-101.
- Zhang, F., Yan, Y., Yang, H., Meng, Y., Yu, C., Tu, B., and Zhao, D. 2005. Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15. *J. Phys. Chem. B* 109: 8723-8732.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., and Stucky, G.D. 1998. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120(24): 6024-6036.