

เอกติวติของเหล็กบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากเถ้าลอยลิกไนต์ในการเร่งปฏิกิริยาการ เติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ *

มกรา ทัพพุน¹⁾ ผึ้งผาย พรรณวดี²⁾ และ เมตตา เจริญพานิช³⁾

- 1) นักศึกษาปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ จังหวัดกรุงเทพฯ 10900
2) รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ จังหวัดกรุงเทพฯ 10900
3) รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ จังหวัดกรุงเทพฯ 10900

Email: fengphi@ku.ac.th

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากเถ้าลอยลิกไนต์ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 58.6% และเติมโลหะเหล็กโดยวิธีจุ่มซุบ.ในอัตราส่วน 6 wt% Fe/ZSM-5, 9 wt% Fe/ZSM-5 และ 12 wt% Fe/ZSM-5 ถูกทดสอบสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ก๊าซผสมที่เข้าทำปฏิกิริยา CO₂/H₂ ในอัตราส่วน 1:1.5 ถูกป้อนเข้าไปในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อัตราการไหล 50 cm³(STP)/min การทดลองดำเนินการที่อุณหภูมิ 350, 400, 450 และ 500°C และความดัน 10 บรรยากาศ ผลการทดลองแสดงว่าอุณหภูมิที่เกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุดสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 450°C เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เติมและไม่เติมโลหะเหล็ก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ที่เติมโลหะเหล็กให้ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ไม่เติมโลหะเหล็ก โดยเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงกว่า และเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุดในงานวิจัยนี้คือ 12 wt% Fe/ZSM-5 โดยเกิดผลิตภัณฑ์ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน อีเทน โปรพีน และโปรเพน ในปริมาณ 51.0, 20.1, 0.9, 3.9, 1.1 และ 1.1% ตามลำดับ

คำสำคัญ : การเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, เหล็กบนซีโอไลต์ ZSM5, เถ้าลอยลิกไนต์

* รับต้นฉบับเมื่อวันที่ 2 กรกฎาคม 2547 และได้รับบทความฉบับแก้ไขเมื่อวันที่ 19 กรกฎาคม 2547

Catalytic Activity of Iron on ZSM-5 Zeolite Support Prepared from Lignite Fly Ash for CO₂ Hydrogenation^{*}

Makara Tappoon¹⁾ Phungphai Phanawadee²⁾ and Metta Chareonpanich³⁾

¹⁾ Graduated Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900

²⁾ Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900

³⁾ Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900

Email: fengphi@ku.ac.th

Abstract

ZSM-5 zeolite catalysts prepared from fly ash (58.6 wt% purity) and impregnated with iron, i.e., 6 wt% Fe/ZSM-5, 9 wt% Fe/ZSM-5, and 12 wt% Fe/ZSM-5, were tested for CO₂ hydrogenation to convert CO₂ to hydrocarbon compounds. The CO₂/H₂ reactant gas mixture with a mole ratio of 1:1.5 was fed into a packed bed reactor with a flow rate of 50 cm³(STP)/min. The operating temperatures were 350, 400, 450 and 500°C and pressure was 10 atm. The results show that the highest yield of hydrocarbon products was obtained at 450°C for all tested catalyst. Compared with ZSM-5 catalyst without iron loading, ZSM-5 zeolite catalysts loaded with iron produced more hydrocarbon products with high number of carbon atom and also olefinic compounds. In this study, the highest percentage selectivity of hydrocarbon products was obtained from 12 wt% Fe/ZSM-5 with 51.0, 20.1, 0.9, 3.9, 1.1 and 1.1% of CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, and C₃H₈ respectively.

Keywords : carbon dioxide hydrogenation, iron loaded ZSM5 zeolite, lignite fly ash

^{*} Original manuscript submitted: July 2, 2004 and Final manuscript received: July 19, 2004

บทนำ

ปัญหาที่เกิดจากการใช้ถ่านหินลิกไนต์เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าคือ การเกิดเถ้าลอย (fly ash) ซึ่งเป็นกากของเสียปริมาณมหาศาล เพื่อแก้ปัญหาของเถ้าลอยเหลือทิ้ง ได้มีการนำเถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ต่างๆ เช่น การนำเอาเถ้าลอยมาทำอิฐทนไฟ การใช้เป็นวัสดุในโครงสร้างถนนและเป็นส่วนผสมของคอนกรีต เป็นต้น เนื่องจากเถ้าลอยลิกไนต์มีซิลิกอนและอะลูมิเนียมในรูปของสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่มีความบริสุทธิ์ถึง 50 % (ธีระพงษ์, 2543) การผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยลิกไนต์จึงเป็นวิธีหนึ่งในการพัฒนาการใช้ประโยชน์จากเถ้าลอย

ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ได้ดี ปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจ คือปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการเพิ่มมูลค่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่จัดเป็นก๊าซเรือนกระจก ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากเถ้าลอยลิกไนต์ได้ถูกทดสอบในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (วีระชัย และเมตตา, 2547) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทนและโพรเพน โดยการแปลงผัน (conversion) ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าประมาณ 20% ที่ 450 °C และ 10 บรรยากาศ

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้เคยถูกศึกษามาแล้วมีทั้งที่ใช้โลหะเป็นหลัก ได้แก่ เหล็ก (Ando et al., 2000, Kusama et al., 1997) โคบอลต์ (Zhang et al., 2002) โลหะผสมเหล็ก-ทองแดง-อะลูมิเนียม-โพแทสเซียม (Inui et al., 1999) และการใช้โลหะร่วมกับซีโอไลต์ ได้แก่ เหล็ก-ทองแดง-โซเดียมผสมเชิงกายภาพกับซีโอไลต์ชนิด Y และชนิด ZSM-5 (Xu et al., 1998) เหล็กจุ่มซุบ (impregnation) บนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (Riedel et al., 1999) โรเดียม-ลิเทียมจุ่มซุบบนซีโอไลต์ชนิด Y (Bando et al., 1998) การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากเถ้าลอยลิกไนต์คาดว่าจะสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมโลหะ คณะผู้วิจัยได้เลือกโลหะเหล็ก ซึ่งมีราคาถูกและมีสมบัติในการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนได้ดี (Inui et al., 1999)

ขอบเขตของงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากเถ้าลอยลิกไนต์และเติมโลหะเหล็กโดยวิธีจุ่มซุบ สำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีสารป้อนเป็นก๊าซผสม CO_2/H_2 อัตราส่วน 1:1.5 ที่อัตราการไหลคงที่ 50 cm^3 (STP)/min และความดัน 10 บรรยากาศ โดยทดลองที่อุณหภูมิคงที่ที่ 350, 400, 450 และ 500 °C

การทดลอง

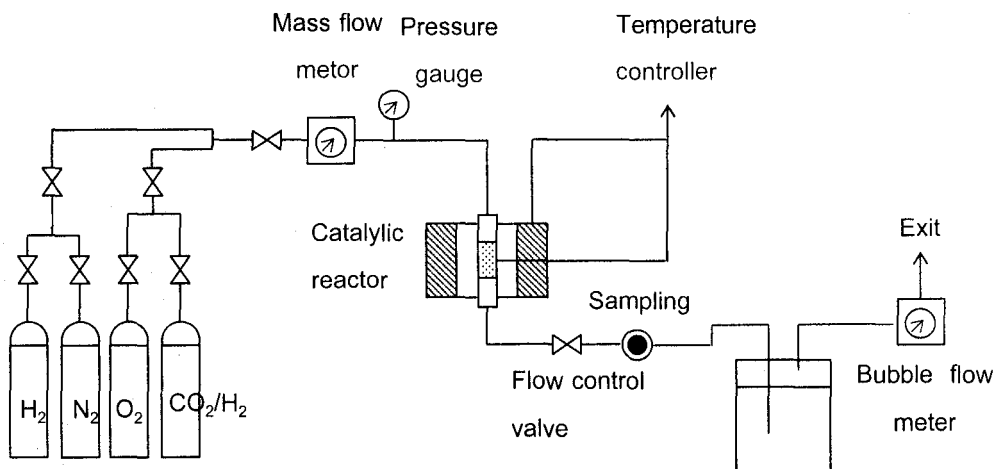
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยถ่านหินลิกไนต์ (เมตตา, 2542) ทำโดยนำเถ้าลอยลิกไนต์ขนาดเล็กกว่า 200 mesh ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.001 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) และสารกำหนดโครงสร้าง (structure-directing materials) ได้แก่ เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (tetrapropyl ammonium bromide) นำของผสมที่ได้ใส่ในปฏิกรณ์ทนแรงดันสูง อัดความดันเริ่มต้น 3 บรรยากาศ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างผลิตภัณฑ์ได้ด้วยน้ำกลั่น อบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เผาผนึก (calcine) ที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ไปวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกโดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) พบว่ามีความบริสุทธิ์ 58.6%

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 6 wt% Fe/ZSM-5, 9 wt% Fe/ZSM-5, 12 wt% Fe/ZSM-5 โดยวิธีจุ่มซุบ ทำโดยการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และสารละลายโลหะเหล็กในเตรต ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำของผสมมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนสุดท้ายทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

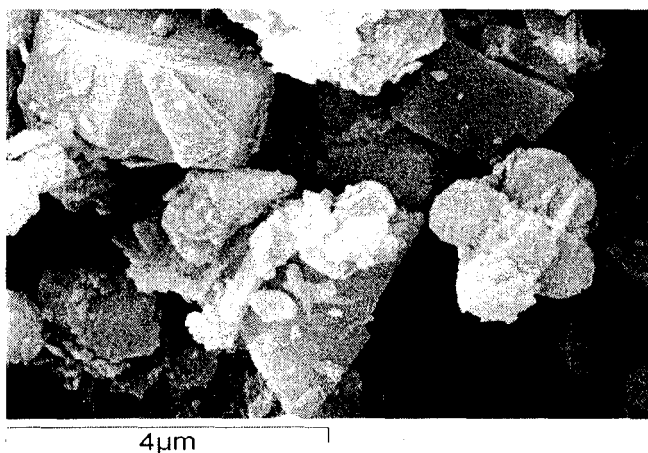
การทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed) ดังแสดงในภาพที่ 1 ประกอบด้วยท่อปฏิกรณ์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 3/8 นิ้ว ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ความยาวเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เซนติเมตร ซึ่งอยู่ระหว่างทรายและใยแก้ว (quartz wool) ก่อนการทดสอบปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ (reduce) ด้วยก๊าซไฮโดรเจน อัตราการไหล 30 cm³(STP)/min ที่ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นผ่านก๊าซผสมเข้าทำปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วย CO₂/H₂ อัตราส่วน 1:1.5 โดยมี CO ปนปริมาณเล็กน้อย อัตราส่วน CO₂/CO 1:0.02 อัตราการไหลของก๊าซผสมที่เข้าทำปฏิกิริยาเท่ากับ 50 cm³(STP)/min ความดันในปฏิกรณ์ 10 บรรยากาศ การทดลองทำที่อุณหภูมิคงที่ที่ 350, 400, 450 และ 500°C ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกจากปฏิกรณ์ถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) รุ่น Shimadzu C-R8A ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด TCD (thermal conductivity detector) และคอลัมน์ชนิด Parapack-Q ส่วนก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu C-R8A ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) และคอลัมน์ชนิด Parapack-Q



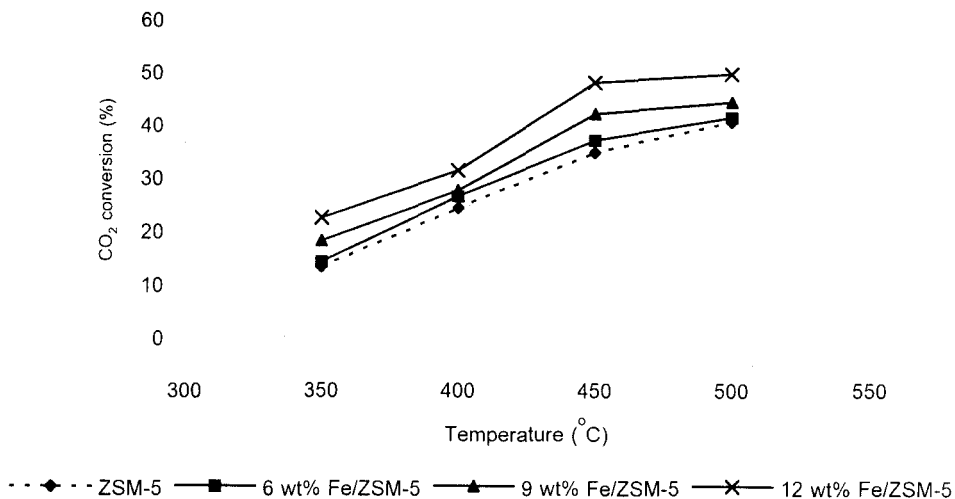
รูปที่ 1 ชุดทดลองปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ผลการทดลองและวิจารณ์

ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยลิกไนต์ถูกวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเครื่อง XRD พบว่ามีความบริสุทธิ์เท่ากับ 58.6% ภาพที่ 2 แสดงภาพถ่ายของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่ได้จาก Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า จะเห็นรูปร่างเป็นผลึกรูปเหลี่ยม ปะปนกับสารปนเปื้อน (impurity) ที่เกิดจากสารตั้งต้นที่เหลือจากขั้นตอนการสังเคราะห์ พื้นที่ผิวโดยเฉลี่ยที่วัดได้โดยเครื่อง Autosorb มีค่า 150 ตารางเมตรต่อกรัม และรัศมีรูพรุนเฉลี่ย 8.3 อังสตรอม



รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าการแปลงผันของ CO₂ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5, 6 wt% Fe/ZSM-5, 9 wt% Fe/ZSM-5 และ 12 wt% Fe/ZSM-5

ภาพที่ 3 แสดงผลการเปรียบเทียบการแปลงผันของ CO₂ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เตรียมขึ้น ทั้งที่เติมโลหะเหล็กและไม่เติมโลหะเหล็ก ที่อุณหภูมิ 350, 400, 450 และ 500 °C พบว่าการแปลงผันของ CO₂ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เติมโลหะเหล็กให้การแปลงผันของ CO₂ ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ไม่เติมโลหะเหล็กอย่างเห็นได้ชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเหล็กเพิ่มขึ้น ยิ่งทำให้การแปลงผันของ CO₂ สูงขึ้น ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ (% Selectivity) ที่อุณหภูมิดังกล่าว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวถูกแสดงในตารางที่ 1 – 4

Catalysts	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	others
ZSM-5	89.3	4.16	-	-	-	-	6.6
6 wt% Fe/ZSM-5	81.8	1.3	-	-	-	-	16.9
9 wt% Fe/ZSM-5	83.7	1.8	-	-	-	-	14.5
12 wt% Fe/ZSM-5	63.1	8.0	-	2.0	-	-	26.9

ตารางที่ 1 ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกทดสอบที่ 350 °C

Catalysts	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	others
ZSM-5	81.1	5.6	-	-	-	-	13.3
6 wt% Fe/ZSM-5	81.0	4.2	-	-	-	-	14.8
9 wt% Fe/ZSM-5	67.6	12.6	-	-	-	-	19.8
12 wt% Fe/ZSM-5	55.2	16.4	0.6	4.4	1.2	1.5	20.7

ตารางที่ 2 ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกทดสอบที่ 400 °C

Catalysts	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	others
ZSM-5	83.5	5.3	-	0.2	-	-	11.0
6 wt% Fe/ZSM-5	71.3	12.4	1.2	1.3	0.7	-	13.1
9 wt% Fe/ZSM-5	60.8	19.9	1.2	2.3	0.8	-	15.0
12 wt% Fe/ZSM-5	51.0	20.1	0.9	3.9	1.1	1.1	21.9

ตารางที่ 3 ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกทดสอบที่ 450°C

Catalysts	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	others
ZSM-5	83.0	6.2	-	0.1	-	-	10.7
6 wt% Fe/ZSM-5	73.8	7.6	0.5	0.4	-	-	17.7
9 wt% Fe/ZSM-5	60.3	15.7	0.5	0.5	-	-	23.0
12 wt% Fe/ZSM-5	53.7	21.2	0.5	1.9	-	-	22.7

ตารางที่ 4 ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกทดสอบที่ 500°C

ตารางที่ 1 แสดงว่าที่อุณหภูมิ 350°C ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5, 6 wt% Fe/ZSM-5 และ 9 wt% Fe/ZSM-5 ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และมีเทน (CH₄) เท่านั้น ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 12 wt% Fe/ZSM-5 เป็น คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และอีเทน (C₂H₆) นอกจากนี้พบว่า การเติมโลหะเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในปริมาณสูงขึ้น ทำให้การเกิดผลิตภัณฑ์คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ในขณะที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์มีเทนสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมขึ้นสามารถเปลี่ยน CO₂ ให้เป็น CO ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาฟิสเชอร์ - โทรป (Fischer-Tropsch) ได้เป็นมีเทนและสารไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงขึ้นได้ และการเติมโลหะเหล็ก ซึ่งมีสมบัติในการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอน (Inui et al., 1999) ทำให้มีโอกาสเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงขึ้นและผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ได้ดี จากการเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 12 wt% Fe/ZSM-5 แต่พบว่า มีผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีในปริมาณที่สูงที่สุดเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากการเติมโลหะเหล็กข้างต้น สามารถเพิ่มการสะสมของคาร์บอนไว้ในรูพรุนของซีโอไลต์ ดังนั้นการมีปริมาณโลหะเหล็กในซีโอไลต์สูง ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์อื่นสูงขึ้น

เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400°C พบว่าให้ผลใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 350°C ดังแสดงในตารางที่ 2 กล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5, 6 wt% Fe/ZSM-5 และ 9 wt% Fe/ZSM-5 ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เท่านั้น ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 12 wt% Fe/ZSM-5 เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงขึ้น ได้แก่ อีเทน และโพรเพน (C₃H₈) และเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ ได้แก่ อีทีน (C₂H₄) และโพรพีน

(C_3H_6) เท่ากับ 55.2, 16.4, 4.4, 1.5, 0.6 และ 1.2% ตามลำดับ และพบว่า การเติมโลหะเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในปริมาณสูงขึ้น ทำให้การเกิดผลิตภัณฑ์คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ในขณะที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์มีเทนและสารผลิตภัณฑ์อื่นสูงขึ้น

เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ $450^{\circ}C$ ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และอีเทน ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 6 wt% Fe/ZSM-5 และ 9 wt% Fe/ZSM-5 ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน อีเทน โพรพีน และผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 12 wt% Fe/ZSM-5 ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน อีเทน โพรพีน และ โพรเพน ซึ่งมีปริมาณร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงที่สุดในงานวิจัยนี้ การเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงและผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่เหล่านี้มีแนวโน้มลดลง เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงขึ้นคือ $500^{\circ}C$ ดังแสดงในตารางที่ 4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และอีเทน และผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 6 wt% Fe/ZSM-5, 9 wt% Fe/ZSM-5 และ 12 wt% Fe/ZSM-5 ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน และ อีเทน เท่านั้น ไม่พบการเกิดผลิตภัณฑ์โพรพีน และโพรเพน

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ดีที่สุดในอุณหภูมิ $450^{\circ}C$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดในงานวิจัยนี้ กล่าวคือสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนได้แก่ มีเทน อีเทน และโพรเพน และเกิดสารผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนประเภทพันธะคู่สูงที่สุด ขณะที่เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิต่ำกว่า สารผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีจำนวนอะตอมคาร์บอนต่ำและไม่เกิดไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เตรียมขึ้นจากเถ้าลอยลิกไนต์ไม่ว่องไวที่อุณหภูมิต่ำ (วีระชัย และเมตตา, 2547) ส่วนการทดลองที่อุณหภูมิสูงคือ $500^{\circ}C$ ให้ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงปริมาณน้อยลง เนื่องจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มที่รุนแรงขึ้น จึงมีโอกาสน้อยที่จะเกิดไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูง (Chareonpanich, 1996)

ผลการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เติมโลหะเหล็กและไม่เติมโลหะเหล็ก พบว่าการเติมโลหะเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ช่วยเร่งการเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงขึ้น และเกิดสารผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด สำหรับทุกอุณหภูมิในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 12 wt% Fe/ZSM-5 ให้ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุด

สรุปผลการวิจัย

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากเถ้าลอยลิกไนต์และจุ่มชุบด้วยเหล็ก สำหรับการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 350, 400, 450 และ 500°C ที่ความดัน 10 บรรยากาศ แสดงว่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 450°C ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เติมโลหะเหล็กได้แก่ 6 wt% Fe/ZSM-5, 9 wt% Fe/ZSM-5 และ 12 wt% Fe/ZSM-5 ให้ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ไม่เติมโลหะเหล็ก โดยเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนสูงขึ้น และเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุดในงานวิจัยนี้คือ 12 wt% Fe/ZSM-5 ซึ่งให้ร้อยละการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน อีเทน อีเพน โพรพีน และโพรเพน เป็น 51.0, 20.1, 0.9, 3.9, 1.1 และ 1.1% ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 450°C

เอกสารอ้างอิง

- ธีระพงษ์ นามโท, เมตตา เจริญพานิช และไพศาล คงกาญจนาย. 2543. การผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์. วารสารวิศวกรรมสาร ม.ก. 40: 62
- นริศรา สิงคณิภา. 2546. การแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของสารตัวแทนสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์บนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่ผลิตได้จากเถ้าลอย. [วิทยานิพนธ์ปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี] คณะวิศวกรรมศาสตร์: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- เมตตา ไท และมาริสสา สำราญ. 2542. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยลิกไนต์. เอกสารคำขอสิทธิบัตร เลขที่ 050022 (วันที่ 20 เมษายน 2542).
- เมตตา เจริญพานิช และวีระชัย มณีวงษ์. 2547. การผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากคาร์บอนไดออกไซด์จากคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์. การประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 42; กรุงเทพฯ
- Ando, H., Matsumura, Y. and Souma, Y. 2000. A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst. **J. Mol. Catal.** 154: 23-29.
- Bando, K.K., Soga, K., Kunimori, K. and Arakawa, H. 1998. Effect of Li additive on CO₂ hydrogenation reactivity of zeolite supported Rh catalysts. **Jpn. J. Appl. Catal.** 175: 67-81.
- Chareonpanich, M., Zhang, Z.G. and Tomita, A. 1996. Hydrocracking of Aromatic Hydrocarbons over USY-Zeolite. **Energy & Fuels.** 10: 927-931.
- Inui, T., Yamamoto, T., Inoue, M., Hara, H., Takeguchi, T. and Kim, J.B. 1999. Highly effective synthesis of ethanol by CO₂-hydrogenation on well balance multi-function FT-type composite catalysts. **Appl. Catal.** 186: 395-406.

- Kusama, H., Okabe, K., Sayama, K. and Arakawa, H. 1997 . Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh-fe/SiO₂ catalysts. **Energy**. 22: 343-348.
- Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S.S., Jun, K.W., Choi, M.J., Kishan, G. and Lee, K.W. 1999. Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. **Appl. Catal.** 186: 201-213.
- Xu, Q., He, D., Fujiwara, M., Tanaka, M., Souma, Y. and Yamanaka, H. 1998. Hydrogenation of carbon dioxide over Fe-Cu-Na/zeolite composite catalyst: Na migration via solid-solid reaction and its effects on the catalyst activity. **J. Mol. Catal.** 136: 161-168.
- Zhang, Y., Jacobs, G., Spark, D.E., Dry, M.E. and Davis, B.H. 2002. CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Catal Today**. 71: 411-418.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนบางส่วนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาวิศวกรรมศาสตร์ และ โครงการวิจัยร่วมภาครัฐ - เอกชน ของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีด้านอนุภาค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2546 และได้รับการสนับสนุนด้านวัตถุดิบและค่าปรึกษาจากคุณธนวัฒน์ นุกุลการ วิศวกรระดับ 10 โรงไฟฟ้าแม่เมาะ เหมือนแม่เมาะ การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย