การพัฒนาวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์จากก๊าซชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม

DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR REMOVAL OF CARBON DIOXIDE AND CONVERSION OF BENZYL ALCOHOL TO BENZALDEHYDE FROM INDUSTRIAL BIOGAS

จิตรลดา คชสีห์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์จากก๊าซชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม

จิตรลดา คชสีห์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์จากก๊าซชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม
Development of Nanostructured Materials for Removal of Carbon Dioxide and Conversion of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde from Industrial Biogas

ชื่อ – นามสกุล นางสาวจิตรลดา คชสีห์

สาขาวิชา เคมีประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์การันต์ บ่อบัวทอง

ปีการศึกษา 2564

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ
(อาจารย์วิชชา ตรีสุวรรณ, ปร.ด.)

.... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์สมพงษ์ แสนเสนยา, ปร.ด.)

.... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์การันต์ บ่อบัวทอง, ปร.ด.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)
วันที่ 4 เมษายน พ.ศ. 2565

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์จากก๊าซชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวจิตรลดา คชสีห์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์การันต์ บ่อบัวทอง, ปร.ด.
ปีการศึกษา	2564

บทคัดย่อ

การพัฒนาวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากก๊าซชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม ด้วยระเบียบวิธีเคมีคำนวณ (Computational Chemistry) พบว่าของเหลวไอออนิก ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวก และสารประกอบอินทรีย์หรือสารประกอบอนินทรีย์ที่มีประจุเป็นลบสามารถนำมาใช้ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในการศึกษานี้ของเหลวไอออนิกถูกแบ่งออกเป็น 4 ชนิดคือ กัวนิดินีน ไฮดรอกซิลแอมโมเนียม อิมิดาโซล และควอเทอร์นารีแอมโมเนียมของเหลวไอออนิกและเลือกใช้ซีโอไลต์ชนิด เบต้า (BEA zeolite) เป็นวัสดุห่อหุ้มของเหลวไอออนิกเพื่อใช้ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการดูดซับดังกล่าวในของเหลวไอออนิกบางชนิดมีพลังงานการดูดซับมากเกิน -30 กิโลแคลลอรี่ต่อโมล ซึ่งนับว่าไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานจริงเพราะทำให้เกิดการคายซับ (desorption) ยาก ต้องใช้พลังงานความร้อนเพื่อกระตุ้นให้เกิดการคายซับ ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย

นอกจากนี้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัม (Quantum chemistry) ถูกนำมาใช้ศึกษาการกำจัดเบนซิลแอลกอฮอล์ออกจากก๊าซชีวภาพโดยการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรของ Au_8 และ Au_6Pd_2 ผลการทดลองเผยให้ทราบว่าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้จากการกระตุ้นของ O_2 บน Au_8 และ Au_6Pd_2 เกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ไลทต์สปีชีย์ (Peroxide-like spesies) และนำไปสู่การดึงอะตอมไฮโดรเจนของเบนซิลแอลกอฮอล์จำนวนสองอะตอมจนเกิดเป็นเบนซัลดีไฮด์

ผลการวิจัยนี้แสดงว่าบทบาทของพาลาเดียมในการทำปฏิกิริยานี้คือเพิ่มการกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากพาราเดียมไปสู่อะตอมของทองที่ใกล้ที่สุดซึ่งจะช่วยกระตุ้น O_2 ได้ดีมากยิ่งขึ้น พาลาเดียมช่วยทำให้สภาวะทรานซิชัน (Transition state) มีความเสถียรมากขึ้น ส่งผลให้พลังงานการกระตุ้น (E_a) ของการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดบน Au_6Pd_2 ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่เกิดบน Au_8

คำสำคัญ: ของเหลวไอออนิก ซีโอไลต์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทองนาโน พาลาเดียม เบนซิลแอลกอฮอล์

Thesis Title	Development of Nanostructured Materials for Removal of Carbon Dioxide and Conversion of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde from Industrial Biogas
Name – Surname	Ms. Jitlada Kodchasee
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Karan Bobuatong, Ph.D.
Academic Year	2021

ABSTRACT

The development of nanostructured materials for removal of carbon dioxide has been performed by mean of the computational chemistry. It is found that the ionic liquid which possesses of organic anion compounds and organic/inorganic cation compounds are able to efficiently adsorb carbon dioxide. In this study, the ionic liquids have been classified into four groups; The guanidinium-based ionic liquid, the hydroxyl-based ionic liquid, the imidazole-based ionic liquid and the quaternary-based ionic liquid. The selected ionic liquids have been encapsulated by the beta zeolite (BEA) for the calculation of carbon dioxide adsorption. Nevertheless, it is found that some ionic liquids adsorb carbon dioxide with a strong interaction with the calculated adsorption energy above -30 kcal/mol. This results suggest that it is unwise to use those ionic liquid because it apparently needs the energy consumption process to desorb carbon dioxide.

Furthermore, the quantum chemistry has been performed to investigate the possibility to remove the benzyl alcohol from biogas. It is revealed that the benzyl alcohol could be transformed to the benzaldehyde on nanostructured gold and gold/palladium (Au_8 and Au_6Pd_2). The reaction is initiated by the oxygen activation on Au_8 and Au_6Pd_2 results in the formation of the Peroxide-like species and leading to the hydrogen abstraction form benzyl alcohol to form benzaldehyde.

This study showed that the role of palladium is directly involved the electron contribution from palladium to the next nearest gold atoms which enhance the O_2 activation. Moreover, we found that the palladium stabilizes the transition states leading to the low activation energies (E_a) throughout the reaction pathway on Au_6Pd_2 than those of observed on Au_8.

Keywords: ionic liquids, zeolite, carbon dioxide, nanogold, palladium, benzyl alcohol

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ดิฉันขอกราบพระคุณบุคคลและหน่วยงานดังต่อไปนี้ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.การันต์ บ่อบัวทอง เป็นอย่างสูงที่จัดหาทุนการศึกษา ให้ความรู้คำปรึกษาและคำแนะนำรวมทั้งตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆของการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยเพื่อใช้จัดทำเป็นวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ (Grant No. MSD60I0097) รวมไปถึง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญธิดา เอื้อพิพัฒนากูล ดร.สมชาย เอื้อพิพัฒนากูล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์.ดร.สมพงษ์ แสนเสนยา และ ดร.วิชชา ตรีสุวรรณ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้ง Professor Masahiro Ehara จาก Research center for Molecular Science, Institute of Molecular Science, Okazaki, Japan ที่อำนวยความสะดวกในเรื่องของคลัสเตอร์คอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงสำหรับการคำนวณ

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มทร. ธัญบุรี ที่เอื้ออำนวยสถานที่ในการเรียนและวิจัย รวมทั้งสำนักบัณฑิตศึกษา มทร. ธัญบุรี ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำ ตลอดการศึกษาของข้าพเจ้า สุดท้ายดิฉันต้องขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาและครูอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสาทวิชาความรู้

จิตรลดา คชสีห์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.. (3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.. (4)
กิตติกรรมประกาศ.. (5)
สารบัญ .... (6)
สารบัญตาราง.. (7)
สารบัญรูป.. (8)
บทที่ 1 บทนำ.. 11
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.. 11
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.. 18
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.. 18
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.. 19
บทที่ 2 งานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.. 20
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.. 37
3.1 การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก.... 37
3.2 การศึกษาการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา
โครงสร้างระดับนาโนของทองและทอง/พาลาเดียม.. 39
บทที่ 4 ผลการทดลอง.. 40
4.1 การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก.... 41
4.2 การศึกษาการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา
โครงสร้างระดับนาโนของทองและทอง/พาลาเดียม.. 81
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.. 91
บรรณานุกรม.. 93
ภาคผนวก.. 96
ประวัติผู้เขียน.. 115

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 ข้อดีและข้อจำกัดของเทคโนโลยีการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพ........ 13
ตารางที่ 2.1 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน... 28
ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite).... 41
ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)... 50
ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)... 57
ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)..... 64
ตารางที่ 4.5 พลังงานสัมพัทธ์ (relative energy) ของ Au_8 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่าง ๆ............. 82
ตารางที่ 4.6 พลังงานสัมพัทธ์ (relative energy) ของ Au_6Pd_2 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่างๆ..........84

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 แสดงโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการติดตั้งระบบผลิตและใช้ก๊าซชีวภาพ 12

รูปที่ 1.2 สารประกอบอินทรีย์หรือสารประกอบอนินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบที่สามารถ นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นผลิตของเหลวไอออนิกสำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.... 14

รูปที่ 1.3 ทองนาโนคลัสเตอร์ (Gold nanocluster) ในตัวกลางที่เป็นของเหลวจะถูก งานในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแอโรบิกต่าง ๆ.......................... 16

รูปที่ 1.4 ทองพาลาเดียมนาโนคลัสเตอร์ (Gold/Palladium nanocluster) ในตัวกลางที่เป็น ของเหลวสามารถถูกใช้เป็นงานตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาเคมีหลายชนิด.... 17

รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างไอออนบวกของของเหลวไอออนิก.. 20

รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างไอออนลบของของเหลวไอออนิก.. 21

รูปที่ 2.3 โครงสร้างกัวนิดินีนของของเหลวไอออนิก.. 22

รูปที่ 2.4 โครงสร้างไฮดรอกซิลแอมโมเนียมของของเหลวไอออนิก... 22

รูปที่ 2.5 โครงสร้างอิมิดาโซลของของเหลวไอออนิก.. 22

รูปที่ 2.6 โครงสร้างควอเทอร์นารีแอมโมเนียมของของเหลวไอออนิก... 23

รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ TO_4(SiO_4และ AlO_4^-) และ T-O-T.. 27

รูปที่ 2.8 ความถี่คลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า.. 30

รูปที่ 2.9 การกำเนิดของรังสีเอ็กซ์... 32

รูปที่ 2.10 การทางานของเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.. 35

รูปที่ 2.11 การทำงานของเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.. 36

รูปที่ 3.1 การออกแบบคู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบที่ห่อหุ้มด้วย ซีโอไลต์เพื่อใช้ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.. 38

รูปที่ 4.1 ตัวอย่างโมเดลการคำนวณระดับโมเลกุลด้วยเคมีคำนวณในการศึกษาการดูดซับก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก... 40

รูปที่ 4.2 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1.. 71

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.3 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1 72
รูปที่ 4.4 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1 72
รูปที่ 4.5 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2..73
รูปที่ 4.6 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2...... 74
รูปที่ 4.7 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2···Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2 75
รูปที่ 4.8 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3.. 76
รูปที่ 4.9 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3......... 77
รูปที่ 4.10 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2···Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3........................... 77

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.11 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจากลำดับ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4 78

รูปที่ 4.12 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2⋯Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจากลำดับที่ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4........ 79

รูปที่ 4.13 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2⋯Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจากลำดับที่ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4........ 79

รูปที่ 4.14 โครงสร้างที่เสถียร 11 โครงสร้างของ Au_8 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่าง ๆ........ 81

รูปที่ 4.15 โครงสร้างที่เสถียรของของ Au_6Pd_2 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่าง ๆ........ 83

รูปที่ 4.16 Mulliken charge และ NBO ของ Au_8 และ Au_6Pd_2 ที่เสถียรที่สุด........ 85

รูปที่ 4.17 (a) HOMO และ LUMO ของ O_2 , Au_8 และ Au_6Pd_2 (b) ออร์บิทอลของการดูดซับ O_2 บน Au_8 และ Au_6Pd_2 86

รูปที่ 4.18 กลไกปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ด้วย Au_8 และ Au_6Pd_2 87

รูปที่ 4.19 กลไกปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ด้วย Au_8 และ Au_6Pd_2........ 88

รูปที่ 4.20 กลไกการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst regeneration) โดยการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์และน้ำบน Au_8 และ Au_6Pd_2........ 89

รูปที่ 4.21 กลไกปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) โดยการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วย Au_8 และ Au_6Pd_2........90

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การลดลงของทรัพยากรแก๊สธรรมชาติและน้ำมันดิบอย่างต่อเนื่องส่งผลให้ภาคอุตสาหกรรมและครัวเรือนค่อยๆ เปลี่ยนการใช้ทรัพยากรดังกล่าวเป็นทรัพยากรทางเลือกรูปแบบใหม่เช่น ก๊าซชีวภาพ (biogas) พลังงานแสงอาทิตย์ (solar energy) และพลังงานลม (wind energy) กันอย่างแพร่หลายมากขึ้น ดังปรากฏทั้งในด้านการวิจัยระดับห้องปฏิบัติการ และการติดตั้งอุปกรณ์ผลิตพลังงานทางเลือกเพื่อใช้งานจริงทั้งในครัวเรือนและอุตสาหกรรมต่างๆทั่วโลก ก๊าซชีวภาพเป็นพลังงานทางเลือกที่ยั่งยืนสามารถผลิตได้จากกระบวนการย่อยสลายของสารอินทรีย์โดยจุลินทรีย์ในสภาวะปราศจากออกซิเจนซึ่งประกอบด้วยก๊าซมีเทน (CH_4) ร้อยละ 45-70 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ร้อยละ 25-50 และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ความชื้น ละอองน้ำ ไซลอกเซน และ เบนซิลแอลกอฮอล์ ร้อยละ 5-10 [1-7] คุณสมบัติของก๊าซชีวภาพที่จะถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในระดับอุตสาหกรรม (Natural-gas quality) ได้อย่างมีประสิทธิภาพนั้นจำเป็นต้องลดปริมาณก๊าซชนิดอื่นๆลงเช่นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จึงให้ค่าความร้อนสูงและใช้ทดแทนการเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆได้เป็นอย่างดี อีกทั้งองค์ประกอบอื่นๆในก๊าซชีวภาพล้วนเป็นสิ่งที่ไม่พึงประสงค์ต่อการใช้งานทั้งสิ้น เช่นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นต้นเหตุของปัญหาการกัดกร่อนอุปกรณ์ทุกชนิดที่สัมผัสกับก๊าซชีวภาพดังนั้นการปรับปรุงและควบคุมคุณภาพก๊าซชีวภาพ (biogas upgrading) จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นในการลดปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น

การกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเบนซิลแอลกอฮอล์ในก๊าซชีวภาพสามารถเพิ่มคุณภาพของก๊าซชีวภาพให้มากขึ้นและสามารถนำมาใช้ทดแทนก๊าซธรรมชาติคุณภาพสูงได้ เพราะก๊าซชีวภาพที่มีปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำจะมีค่าความร้อนรวมสูงอย่างไรก็ตามพบว่าในสัดส่วนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซมีเทนร้อยละ 40 ต่อ 60 จะให้ค่าความร้อน 2.16 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งน้อยกว่าค่าความร้อนของมีเทนบริสุทธิ์ 35.64 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร [1] หากปราศจากการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะนำไปสู่ปัญหาก๊าซชีวภาพติดไฟยากและการลุกไหม้ช้าลงจนเป็นเหตุให้เชื้อเพลิงเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในห้องเผาไหม้ เป็นก๊าซที่รับความร้อนจากการเผาไหม้และพาความร้อนไปสะสมบริเวณปล่องไอเสียจนเกิดการระเบิด รวมทั้งปัญหาการเกิดปฏิกิริยากับน้ำในสภาวะความชื้นของก๊าซสูงจนเกิดเป็นกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) ซึ่งถึงจะเป็นกรดอ่อนแต่มีฤทธิ์กัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆที่สัมผัสก๊าซชีวภาพเป็นระยะเวลานานเป็นต้น รวมทั้งสารประกอบเบนซิลแอลกอฮอล์นั้นจะมีแยกชั้นออกจากก๊าซมีเทน ณ. อุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าความร้อนต่อหน่วยของก๊าซชีวภาพไม่คงที่ [6]

รูปที่ 1.1 แสดงโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการติดตั้งระบบผลิตและใช้ก๊าซชีวภาพ [6]

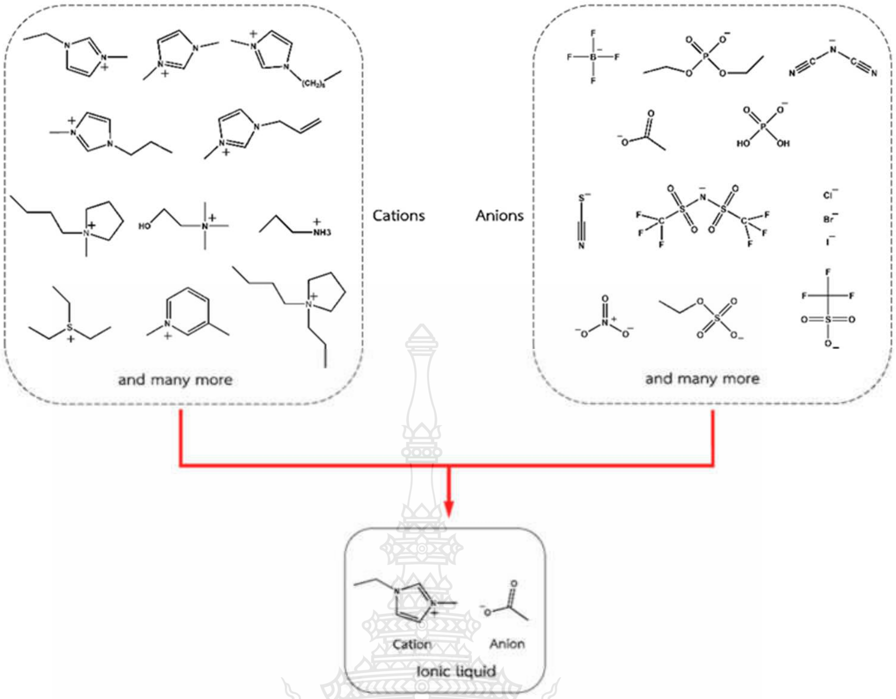
เทคโนโลยีการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพประกอบด้วย เทคโนโลยีการดักจับด้วยน้ำ (water scrubbing technology) การดูดซับโดยการเปลี่ยนความดัน (Water swing adsorption)การดูดซับด้วยสารละลายเอมีน (Amine Adsorption process) และการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน (Membrane Separation) กระบวนการดังกล่าวนี้เป็นเทคโนโลยีที่ถูกพัฒนาให้สามารถปรับปรุงและควบคุมคุณภาพของก๊าซชีวภาพให้ได้คุณภาพสูง โดยมีข้อดีข้อจำกัดดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ข้อดีและข้อจำกัดของเทคโนโลยีการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพ [7-8]

กระบวนการ	**การดูดซับโดยการเปลี่ยนแปลงความดัน**	**การดักจับด้วยน้ำ**	**การดูดซับด้วยสารละลายเอมีน**	**การแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน**
รูปแบบการดูดซึม	ดูดติดผิว	ทางกายภาพ	ปฏิกิริยาเคมี	ใช้เยื่อเลือกผ่าน
ระบบทำความสะอาด	จำเป็น	ไม่จำเป็น	จำเป็น	จำเป็น
ความดัน (bar)	4-7	4-7	1	16-40
ปริมาณก๊าซมีเทนที่สูญเสียไป	3-10%	1-2%	<0.1%	ไม่มีข้อมูล
ความเข้มข้นมีเทนสูงสุดที่ทำได้	>96%	>97%	>99%	90-94%
พลังงานที่ใช้ในระบบ (kWh/Nm^3)	0.25	<0.25	<0.15	ไม่มีข้อมูล
อุณหภูมิของระบบ (℃)	ปกติ	ปกติ	100	ปกติ
การคืนสภาพของสารเคมี	เป็นไปได้	เป็นไปได้	เป็นไปได้	ไม่มีข้อมูล
พลังงานที่ใช้ในการคืนสภาพสารดูดซับ	ปานกลาง	ปานกลาง	สูงมาก	ไม่มีข้อมูล

ข้อมูลจากตารางที่ 1.1 แสดงให้เห็นชัดว่าเทคโนโลยีทั้งสี่นั้นมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพซึ่งสามารถปรับความเข้มข้นของก๊าซมีเทนในก๊าซชีวภาพได้มากกว่า 90% แต่อย่างไรก็ตามคณะผู้วิจัยให้ความสนใจในการใช้ของวัสดุชนิดอื่น นั่นคือซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มเหลวไอออนิกเป็นทางเลือกในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพราะของเหลวไอออนิกสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันและอุณหภูมิโดยรอบ (ambient pressure and temperature) [9-11] จึงสามารถปรับปรุงข้อจำกัดของเทคโนโลยีการดูดซับโดยการเปลี่ยนแปลงความดัน (4-7 bar) รวมทั้ง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี



โอไลต์เป็นวัสดุรองรับเพื่อเพิ่มการยึดเกาะของของเหลวไอออนิก และสามารถแยกก๊าซชนิดอื่นเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ออกจากมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกัน

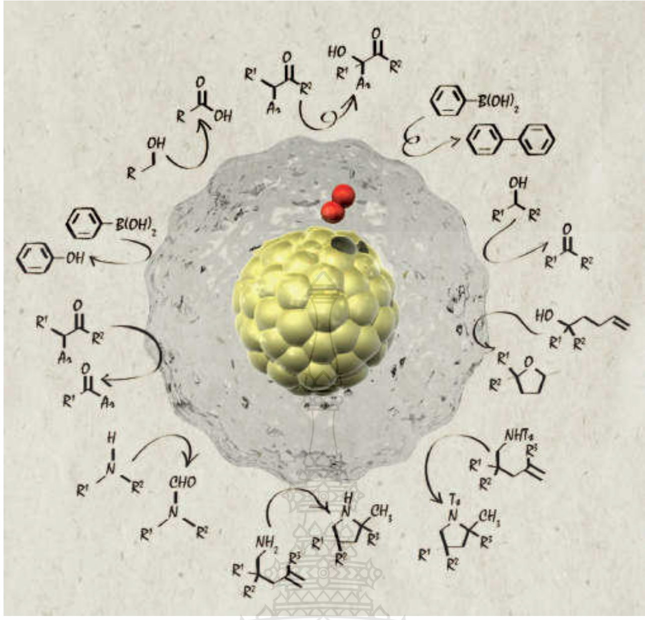
ของเหลวไอออนิก (ionic liquid) ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อใช้เป็นสารที่ใช้ในการดูดซับมลภาวะจากก๊าซเผาไหม้ของโรงไฟฟ้าและโรงงานอุตสาหกรรม [12-15] พบว่าของเหลวไอออนิกซึ่งประกอบด้วยสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวก (organic cations) และ สารประกอบอินทรีย์หรือสารประกอบอนินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นลบ

รูปที่ 1.2 สารประกอบอินทรีย์หรือสารประกอบอนินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบที่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นผลิตของเหลวไอออนิกสำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

(organic or inorganic anions) ดังรูปที่ 1.2 มีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ดีในการนำมาใช้ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น มีความดันไอต่ำ ระเหยได้ยากมาก (non-volatile solvent) ช่วงอุณหภูมิของการคงสถานะของเหลวกว้างเสถียรภาพทางความร้อนสูง (thermal stability) ไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม นำกลับมาใช้ได้ใหม่หลายครั้ง ลดขั้นตอนจากกระบวนการดักจับด้วยน้ำ [12] อีกทั้งยังสามารถเปลี่ยนชนิดของคู่สารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบได้อย่างหลากหลาย เพื่อให้เหมาะสมกับประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เนื่องจากแต่ละอุตสาหกรรมใช้วัตถุดิบเพื่อผลิตก๊าซชีวภาพแตกต่างกันเป็นผลให้มีองค์ประกอบของก๊าซที่ไม่พึงประสงค์ในอัตราส่วนที่ไม่เท่ากัน

อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของ ของเหลวไอออนิกบางประการยังคงต้องได้รับการปรับปรุงก่อนนำไปใช้จริงเช่น ช่วงอุณหภูมิที่ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แคบ และอันตรกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และของเหลวไอออนิกบางชนิดมีมากเกินไป ส่งผลให้การคายออก (desorption) ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นได้ยาก [16-17] ต้องเพิ่มอุณหภูมิแก่ของเหลวไอออนิกเพื่อช่วยการคายออกดังกล่าว ซึ่งทำให้ต้องสิ้นเปลืองพลังงานและเสี่ยงต่อการสลายตัวหรือเสื่อมสภาพของของเหลวไอออนิก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อนำไปใช้กับก๊าซเผาไหม้ที่มีการแปรผันของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซชนิดอื่นๆ เช่นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟล์สูงจะทำให้ความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำลงเมื่อเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ [18] ทางคณะผู้วิจัยมีความสนใจในการเลือกใช้ซีโอไลต์เป็นวัสดุรองรับของเหลวไอออนิกเพื่อใช้ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะซีโอไลต์มีความจำเพาะเจาะจงในการแยกก๊าซหลายๆชนิดออกจากกัน ทำให้สามารถขจัดปัญหาอิทธิพลของก๊าซชนิดอื่นๆที่มีผลต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิก รวมทั้งซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวในการรองรับของเหลวไอออนิกสูงและมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี โดยการดำเนินงานวิจัยจะเริ่มจากค้นหาคู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบที่ดูดซับและคายออกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพในสถาวะอุณหภูมิโดยรอบด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคำนวณ (computational chemistry) เนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกลั่นกรอง (screening) หาสารประกอบอินทรีย์ที่เหมาะสมจากการใช้สารประกอบอินทรีย์ที่มีจำนวนประมาณ 1,000 ชนิด และมีความเป็นไปได้ในการจับคู่สารประกอบอินทร์ได้เป็นจำนวนประมาณ 10^{14} คู่ เป็นการลดขั้นตอนการลองถูกลองผิด (trial and error) ช่วยประหยัดงบประมาณค่าดำเนินการสารเคมีและย่นระยะเวลาในการออกแบบของเหลวไอออนิก นอกจากนี้เอนทาลปี พลังงานอิสระ และกลไกการดูดซับและคายออกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกศึกษาด้วยระเบียบวิธีดังกล่าวเช่นเดียวกัน จากนั้นข้อมูลจากเทคนิคทางเคมีคำนวณ จะถูกใช้เป็นแนวทางทำการเลือกชนิดซีโอไลต์ที่มีขนาดโพรงขนาดกลาง (mesoporous zeolites) สำหรับห่อหุ้มของเหลวไอออนิก ก่อนการสังเคราะห์ขึ้นจริงและทดสอบการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ยังมีความร่วมมือจากผู้ประกอบการ บริษัท ไคเนติคส์คอร์ปอเรชั่น จำกัดที่มีประสบการณ์ในการเป็นตัวแทนจัดจำหน่ายออกแบบและจัดสร้าง อุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ ให้กับหลายหน่วยงานของรัฐบาลและเอกชน ช่วยให้คำแนะนำจากผู้เชี่ยวชาญ อำนวยความสะดวกด้านสถานที่ การวิเคราะห์ทางกายภาพ ตลอดจนทุนวิจัยบางส่วนเพื่อออกแบบและจัดสร้างเครื่องมือต้นแบบสำหรับการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หากประสบความสำเร็จในการดำเนินการวิจัยดังกล่าวไม่เพียงจะได้ต้นแบบซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก วิธีการใหม่ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพ และอุปกรณ์ต้นแบบสำหรับขยายขนาดกำลังผลิตเพื่อใช้งานจริงในภาคอุตสาหกรรม องค์ความรู้ที่ได้จะเป็นแนวทางในการต่อยอดพัฒนาวัสดุและอุปกรณ์สำหรับงานควบคุมมลพิษทางอากาศด้านอื่นๆต่อไป

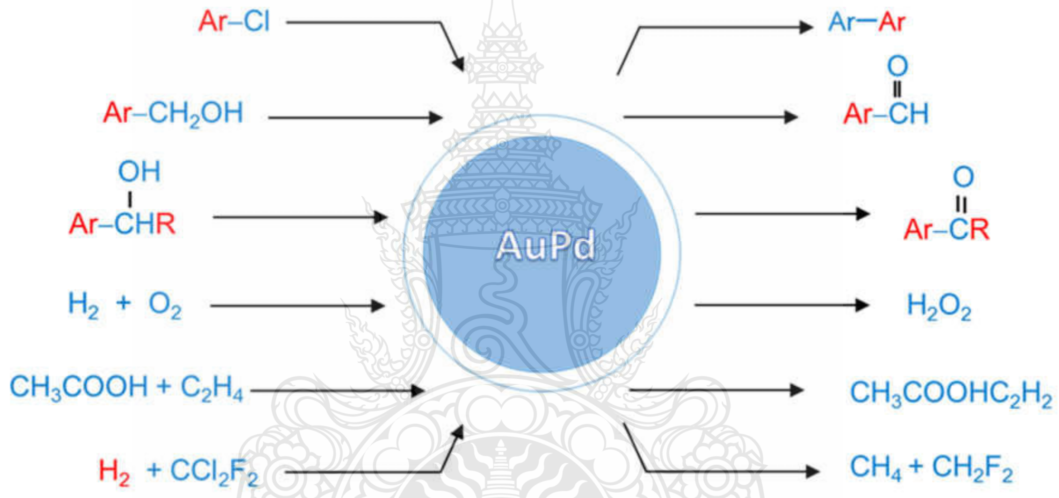
การกำจัดเบนซิลแอลกอฮอล์ออกจากก๊าซชีวภาพโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีวิวิธพันธุ์ให้เปลี่ยนเป็นสารที่มีมูลค่ามากขึ้นเช่น เบนซัลดีไฮด์หรือกรดเบนโซอิกได้รับความสนใจสำหรับนักวิทยาศาสตร์ในปัจจุบัน [1-3] ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ได้รับการพัฒนาออกมามากมาย โดยมีจุดมุ่งหมายหลักคือเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์ใน ปริมาณที่สูง ในขณะที่ใช้



รูปที่ 1.3 ทองนาโนคลัสเตอร์ (Gold nanocluster) ในตัวกลางที่เป็นของเหลวจะถูกงานในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแอโรบิกต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทอง (gold catalyst) หนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจและได้รับการพัฒนาเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยมักจะทำให้อยู่ในรูปของอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (nanoparticles) ทั้งนี้ในช่วงหลายปีที่ผ่านมานี้มีงานวิจัยที่ใช้ อนุภาคโลหะทองนาโน (gold nanoparticles) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกตีพิมพ์ออกมาอย่างต่อเนื่อง เป็นที่ทราบกันดีว่าทองในลักษณะที่เป็นทองบริสุทธิ์ (bulk gold) เป็นโลหะที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา แต่เมื่อถูกพัฒนาให้อยู่ในรูปแบบที่เป็นอนุภาคโลหะทองนาโนพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาทางเคมี อินทรีย์สังเคราะห์ต่างๆ ได้ดีกว่าเดิม และปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์เหล่านั้นดำเนินไปแบบมีความเฉพาะเจาะจง มากขึ้นทั้งด้าน chemo- และ regio-selectivity เมื่อ เทียบกับการใช้โลหะทรานสิชันอื่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในขั้นตอนของการสังเคราะห์อนุภาคโลหะทองนาโนนั้น เรายังสามารถควบคุมขนาดของ อนุภาคโลหะทองนาโนเพื่อให้เหมาะกับการใช้งานได้อีกด้วย อย่างไรก็ดีในการสังเคราะห์ อนุภาคโลหะทองนาโนนั้นจำเป็นจะต้องมีโมเลกุลที่เรียกว่าตัวรองรับหรือตัวพยุง (supporter) เพื่อให้โลหะทองสามารถเกาะติดอยู่ บนโมเลกุลของตัวรองรับเหล่านั้น เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปใช้และการนำกลับมาใช้ใหม่ในภายหลังแต่การใช้ อนุภาคโลหะทองนาโนนั้นอาจจะมีปัญหาที่เกิดจากการจับตัวกันเองของอนุภาคโลหะทองนาโนรวมกันเป็นอนุภาคใหญ่ (aggregation) และเสียสภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงน่าจะเป็นการดีถ้าสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวรองรับสำหรับโลหะขึ้นมาได้แนวคิดนี้จึงนำไปสู่การ พัฒนาอนุภาค

โลหะทองนาโนขึ้นมาสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอนุภาคโลหะทองนาโนนั้นเป็นโครงสร้างที่มี ขนาดเล็ก มีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูง ไม่มีพิษ มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ด้วยข้อดีของทองนาโนเหล่านี้จึงทำให้มันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธภัณฑ์ (heterogeneous catalysts) ที่น่าสนใจ นอกจากนี้การที่ไม่มีตัวรองรับเหมือนกับกรณีของโลหะออกไซด์ (metal oxides) ยังทำให้ง่ายต่อการเข้าใจ ความว่องไว (catalytic activity) ที่แท้จริงของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยไม่ต้องคำนึงถึงผลของตัวพยุงหรือตัวรองรับ (support effect) อีกด้วย อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังง่ายต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ (catalyst regeneration) โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนที่ยุ่งยากเหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ



รูปที่ 1.4 ทองพาลาเดียมนาโนคลัสเตอร์ (Gold/Palladium nanoclusters) ในตัวกลางที่เป็นของเหลวสามารถถูกใช้เป็นงานตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาเคมีหลายชนิด

ในการศึกษาครั้งนี้ การเร่งปฏิกิริยาของ AuPd รูปแบบ Bimetallic ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ ได้ถูกศึกษาด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคำนวณ (Computational Chemistry) โดยที่ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับ 5-8 นาโนเมตร ซึ่งสามารถทำงานได้ดีกว่ารูปแบบ Gold nanoparticle และยังสามารถนำมาใช้งานทางอุตสาหกรรมได้หลายประการ

ขั้นตอนแรกเริ่มจากการสร้างโครงสร้างของ Au and Au/Pd bimetallic nanoclusters (NC) ด้วย

Computational Details

1. Generating the stable Au and Au/Pd bimetallic nanoclusters (NC)
   Gupta many-body empirical potential
   Genetic Algorithm
   Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA) program

2. DFT calculations: Reaction mechanisms
   M06 functional
   6-31G(d,p) for H, C, and Br
   LANL2DZ for Au and Pd
   SMD solvation model (Solvent = water)
   GAUSSIAN09

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ออกแบบของเหลวไออนิกชนิดใหม่ที่เหมาะสมกับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคอมพิวเตอร์

1.2.2 ออกแบบของเหลวไออนิกที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เพื่อใช้เป็นวัสดุสำหรับใช้ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

1.2.3 เพื่อศึกษาทฤษฎีและตรวจสอบกลไกของการเกิดปฏิกิริยาแอโรบิคออกซิเดชั่นของเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนทองและทองพาลาเดียม

1.2.4 เพื่ออธิบายบทบาทของออกซิเจนและพาลาเดียมของทอง/พาลาเดียมที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเบซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ด้านพื้นที่พื้นที่ในเขตที่ที่ทำการทดลอง ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และ ห้องปฏิบัติการออกแบบและพัฒนาเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ในพื้นที่ของ บริษัท ไคเนติคส์คอร์ปอเรชั่น จำกัด

1.3.2 ด้านเนื้อหา คณะผู้วิจัย มุ่งเน้นการพัฒนาซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิกเพื่อใช้ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีขอบเขตด้านเนื้อหาดังต่อไปนี้

1.3.2.1 ระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์จะถูกนำมาใช้ในออกแบบคู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบ(ของเหลวไอออนิก) ในการดูดซับและคายออกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยจะพิจารณาเลือกคู่สารประกอบอินทรีย์ดังกล่าวที่มีเอนทาลปีและพลังงานอิสระในการดูดซับอยู่ในช่วงอุณหภูมิใกล้อุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานภายนอกเพื่อขับเคลื่อนการทำงานของ ของเหลวไอออนิก

1.3.2.2 ศึกษาอิทธิพลของการกักขังของเหลวไอออนิกด้วยซีโอไลต์ (confinement effect of zeolites) ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคอมพิวเตอร์ซึ่งเป็นอิทธิพลที่สำคัญในการยึดเหนี่ยวของเหลวไอออนิกภายในโพรงของซีโอไลต์และส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

1.3.3.3 ศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยาแอโรบิคออกซิเดชั่นของเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนทองและทองพาลาเดียม

1.3.3.4 ศึกษาบทบาทของออกซิเจนและพาลาเดียมของทอง/พาลาเดียมที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเบซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์

1.3.3 ด้านเวลา เดือนมิถุนายน 2561 – เดือนมีนาคม 2563

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 มูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ที่ได้จากการทำวิจัยหรือแก้ปัญหานี้ (ในเชิงปริมาณ) เพิ่มประสิทธิภาพในการบริการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์สำหรับอุตสาหกรรมต่างๆ อาจสร้างมูลค่าในการสร้างรายได้ให้ผู้ประกอบการ

1.4.2 องค์ความรู้ใหม่

คาดว่าจะได้รับองค์ความรู้ใหม่ด้านการออกแบบของเหลวไอออนิกเพื่อใช้ในการดูดซับ การคายออกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทอง/พาลาเดียมที่มีโครงสร้างระดับนาโน กลไกและขั้นตอนการดูดซับก๊าซดังกล่าวในระดับโมเลกุล รวมไปถึงความเข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะพื้นผิวภายในรูพรุนของซีโอไลต์และการยึดเกาะของเหลวไอออนิก

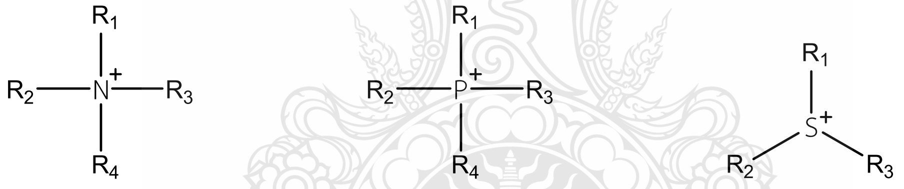
1.4.3 บทความตีพิมพ์

งานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีรายชื่อในฐานข้อมูล ISI หรือ Scopus 1 เรื่อง

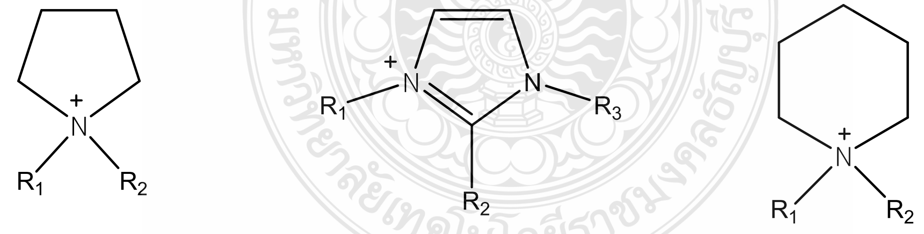
บทที่ 2
งานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ของเหลวไอออนิก (Ionic Liquids, IL)

ของเหลวไอออนิก คือ สารประกอบไอออนิก (เกลือ) ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า100 องศาเซลเซียส [14] และมีชื่อเรียกอื่น ๆ เช่น เกลือหลอมเหลว (molten salt), เกลือของเหลวอินทรีย์ (liquid organic salt), เกลือหลอมรวม (fused salt), ของเหลวไอออนิกหน้าที่เฉพาะ(Task SpecificIonic Liquid; TSIL), และ ตัวทำละลายของเหลวไอออนิก (solvent ionic liquid) โดยปกติสารประกอบไอออนิกประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกและไอออนลบที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไอออนิก ส่วนของเหลวไอออนิกประกอบด้วยไอออนบวกอินทรีย์ขนาดใหญ่ที่ไม่สมมาตร (bulky asymmetric organic cation) และไอออนลบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ยึดกันด้วยแรงคูลอมบ์ (Coulomb interaction) และในกรณีที่สารประกอบไอออนิกหนึ่งๆ หลอมเหลวได้ที่อุณหภูมิห้องจะเรียกว่า room temperature molten salt, ambient temperature molten salt/ionic liquid หรือ Room Temperature Ionic Liquid (RTIL)



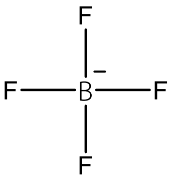
AmmoniumPhosphonium Sulfonium

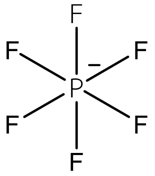


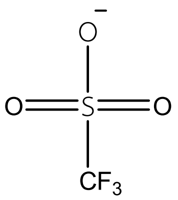
Pyrrolidinium Imidazolium Piperidinium

R1, R2, R3 และ R4 = Alkyl or Alkoxy groups or H

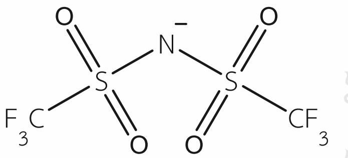
รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างแบบสองมิติ (two dimensional structure) ไอออนบวก (cation) ของเหลวไอออนิก

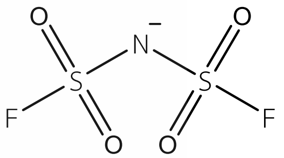




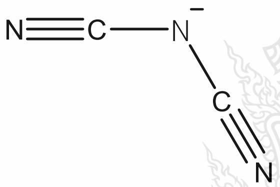


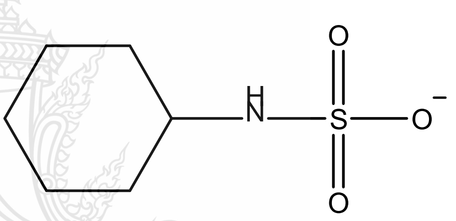
Tetrafluoroborate, BF_4 Hexafluorophosphate, PF_6^- Trifluoromethane sulfonate, Tf





Bis (Triflurormethane sulfonyl) imide, TFSI Bis (Fluorosulfonyl) imide, FSI





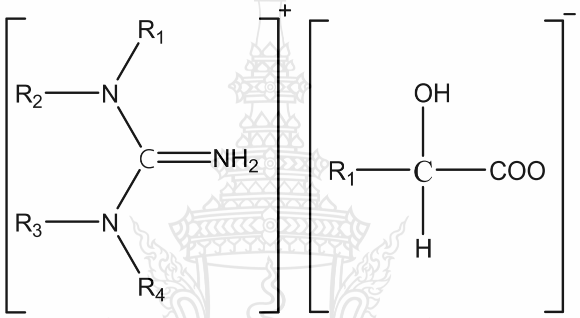
Dicyanamide, DC Cyclamate, CYC

รูปที่ 2.2 ตัวอย่างโครงสร้างแบบสองมิติ (two dimensional structure) ไอออนลบ (antions) ของเหลวไอออนิก

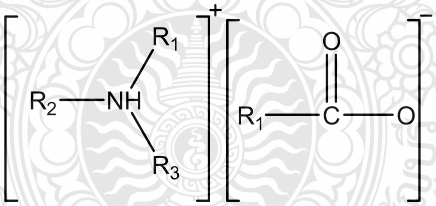
โดยมีคุณสมบัติเด่นดังนี้

1. ระเหยยากความดันไอต่ำที่สภาวะอุณหภูมิห้องเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
2. ติดไฟยากและทนต่อความร้อนได้มากกว่า 350 องศาเซลเซียส
3. จุดหลอมเหลวต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสซึ่งส่งผลดีต่อการเคลื่อนที่ของไอออนในกรณีที่ถูกใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์
4. มีช่วงสถานะเป็นของเหลวกว้าง
5. มีความหนืดและความหนาแน่นสูงกว่าตัวทำละลายทั่วไปอาจเป็นประโยชน์ในการแยกสารหรือปฏิกิริยาที่มีความแตกต่างของเฟสตัวทำละลาย
6. เป็นตัวทำละลายที่ดีและมีช่วงการทำงานที่ค่อนข้างกว้างคือสามารถละลายได้ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ (ขึ้นอยู่กับชนิดของของเหลวไอออนิก)
7. มีความสามารถในการซอลเวชัน (solvation)

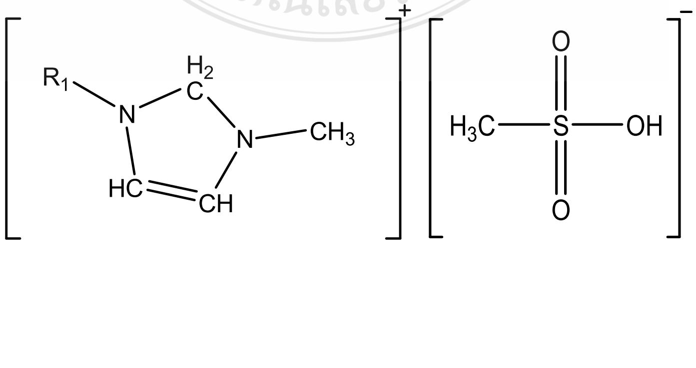
8. สามารถออกแบบสมบัติจากโครงสร้างได้หลากหลาย (designability) เช่นความสามารถในการละลายในน้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์ขึ้นอยู่กับความยาวของโซ่ข้าง (sidechain) บนไอออนบวกและชนิดของไอออนลบหรือเพิ่มความสามารถหรือหน้าที่เฉพาะในความเป็นกรด-เบสหรือลิแกนด์ลงไปในโครงสร้างได้
9. มีช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีที่กว้าง (wide electrochemical potential window) จากนั้นเริ่มการพัฒนาของเหลวไอออนิกจึงดำเนินเรื่อยมาจนสามารถแบ่งของเหลวไอออนิกออกเป็น 4 กลุ่มดังนี้ กลุ่มกัวนิดินีน (Guanidinium based Ionic liquids), กลุ่มไฮดรอกซิลแอมโมเนียม (Hydroxyl ammonium based Ionic liquids), กลุ่มอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) และกลุ่มนำสารควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (Quanternary ammonium based Ionic liquids) [15-16]



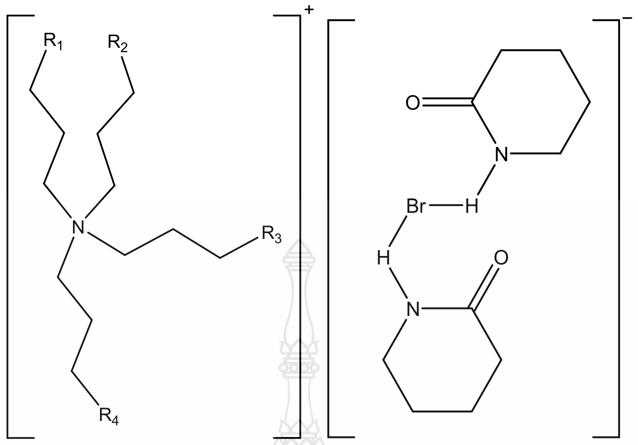
รูปที่ 2.3 โครงสร้างกัวนิดินีนของของเหลวไอออนิก R1, R2, R3 และ R4 = Alkyl หรือ Alkoxy groups หรือ H



รูปที่ 2.4 โครงสร้างไฮดรอกซิลแอมโมเนียมของของเหลวไอออนิก R1, R2 และ R3 = Alkyl หรือ Alkoxy groups หรือ H



รูปที่ 2.5 โครงสร้างอิมิดาโซลของของเหลวไอออนิก R_1 = Alkyl หรือ Alkoxy groups หรือ H



รูปที่ 2.6 โครงสร้างควอเทอร์นารีแอมโมเนียมของของเหลวไอออนิก R1, R2, R3 และ R4 = Alkyl หรือ Alkoxy groups หรือ H

2.2 ตัวอย่างการนำของเหลวไอออนิกไปใช้ในด้านต่างๆ

2.2.1 กระบวนการทางเคมี (Chemical Processes)

ใช้เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยาสังเคราะห์สารอินทรีย์เช่น Diels-Alder, Heck reaction, esterification, isomerization reaction และ coupling reaction

2.2.2 อุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Device)

ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบตเตอรี่ลิเทียมเซลล์เชื้อเพลิงและเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell) ในกรณีที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์สาหรับแบตเตอรี่ลิเทียมนั้นของเหลวไอออนิกจะแสดงสมบัติที่ดีกว่าสารประกอบคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์แบบเดิมเนื่องจากของเหลวไอออนิกมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาให้และรับอิเล็กตรอนที่ดีกว่าสังเกตได้จาก electrochemical window ซึ่งบ่งชี้ถึงช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สามารถใช้งานได้โดยไม่เสียสภาพทางเคมีไม่ติดไฟมีความดันไอต่ำทนต่อความร้อนได้ดีกว่ามีจุดเดือดสูงและสามารถละลายเกลือลิเทียมได้ดีนอกจากนี้ของเหลวไอออนิกระเหยยากจึงช่วยลดปัญหาสารอิเล็กโทรไลต์แห้งระหว่างใช้งานแต่ความหนืดที่มากอาจส่งผลกระทบต่อค่าการนำไฟฟ้าของลิเทียมไอออน [17]

2.2.3 เทคโนโลยีการสกัดสาร (Extraction Technology)

ใช้สกัดแยกโลหะไอออนสารอินทรีย์ที่เป็นพิษหรือสารชีวโมเลกุลเช่นการสกัดแยกไซโทโครมซี (cytochrome C) ออกจากฮีมโปรตีนที่ละลายอยู่ในชั้นน้ำ (aqueous phase) โดยใช้คราวน์

อีเทอร์(crown ether) เพื่อทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนขนาดใหญ่(crown ether + cytochrome C) ที่สามารถละลายในชั้นของของเหลวไอออนิก

2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT)

การคำนวณโดยใช้พื้นฐานความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของอะตอมและโมเลกุลใช้ในการคำนวณหาคาตอบด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ใช้อธิบายสมบัติต่างๆของโลหะสารกึ่งตัวนำและฉนวนยังสามารถนาไปใช้คำนวณหาสมบัติต่างๆของโปรตีนและวัสดุนาโนทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิโช (*ab*-intio method) โดยจะเริ่มจากกฎเกณฑ์หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณเพื่อทำนายสมบัติของสารทั้งก้อนโดยไม่ได้พึ่งพาหรือนำผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณ

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นประกอบไปด้วย 3 ส่วนหลักดังนี้

1. Kohn-Sham Formalism ใช้หาคุณสมบัติของอิเล็กตรอนเดี่ยวตัวเดียวเช่นพลังงานจลน์พลังงานศักย์จากนิวเคลียสของอะตอมเป็นต้น
2. Exchange Energy ใช้อธิบายถึงอิเล็กตรอนสองตัวที่มีลักษณะเหมือนกันมี spin ที่เหมือนกันเมื่ออยู่ใกล้กันจะทำอันตรกิริยาต่อกันเช่น Dirac Exchange
3. Correlation Energy ใช้อธิบายพลังงานของอิเล็กตรอนสองตัวที่ spin ต่างกันมีอันตรกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงที่สัมพันธ์ต่อกัน

Hybrid functionals คือ เป็นการคำนวณการประมาณค่าของพลังงาน Exchange correlation ของ Density functional Theory ซึ่งรวมกับ Hartree fock Theory ซึ่งเป็นการคำนวณแบบผสม ถึงแม้ว่าสามการของ Hartree fock และสมการของ Kohn Sham จะมีลักษณะคล้ายกันมากในทางทฤษฎีแต่ก็มีความแตกต่างกันมากเช่นกัน โดยเฉพาะสมการของ Hartree fock เกิดจากการลดฟังก์ชันคลื่นในอนุภาค ในขณะที่สมการของ Kohn sham เกิดจากการลดขนาดเทียบกับความหนาแน่นตัวอย่างชนิดของ Pure functionals เช่น PW91 (Perdew/Wang 91) Meta-Hybrid functionals เช่น M06 M062X M06L M06HF โดยที่ ชุดฟังก์ชัน M06 เป็นชุดของ Meta-hybrid GGA 4 เซตและ Meta-GGA DFT functionals ซึ่งฟังก์ชันเหล่านี้ถูกสร้างขึ้นโดยการปรับพารามิเตอร์และถูกจำกัดให้อยู่ในรูปelectron gas โดยฟังก์ชั่น M06 M062X M06L และ M06HF ที่แต่ละตัวจะมีการแลกเปลี่ยนจำนวน Hartree fock ที่แน่นอน แต่ตัว M06L จะเป็นแบบเต็มพื้นที่โดยไม่มีการแลกเปลี่ยน Hartree fock (จึงไม่ถือว่าเป็น hybrid) M06 จะมีอัตราแลกเปลี่ยน Hartree fock 27% , M062X 54% และ M06HF 100% ประกอบไปด้วย M06L, revM06L, M06, M062X และ M06HF ข้อดีของแต่ละ functional คือ M06 สามารถทำปฏิกิริยากับกลุ่มของ thermochemistry และ non-covalent interactions M062X สามารถทำปฏิกิริยากับ thermochemistry, kinetic และ non-covalent interactions ได้ดีกว่า M06 และ M06L สามารถทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วเหมาะสำหรับโลหะที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปอนินทรีย์และอิมัลชันของโลหะ M06HF สามารถถ่ายโอนประจุในฟังก์ชัน TD-DFT

ข้อดีของ Density functional Theory คือเหมาะสมสำหรับการหาคำตอบโดยวิธีการคำนวณด้วยโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ ในการคำนวณหาอิเล็กตรอนของอะตอมและโมเลกุล โดยที่กระบวนการดังกล่าวนั้นไม่จำเป็นต้องเพิ่งพาหรือนำผลการทดลองมาคำนวณแต่อย่างใด ซึ่งสามารถทำนายสมบัติของสารก้อนใหญ่ได้เป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่งในการนำทฤษฎีในระดับอนุภาคมาทำนาย

ข้อจำกัดของ Density functional Theory คือในการอธิบายระบบโดยใช้ฟังก์ชันคลื่นจะมีปัญหาสำคัญคือ ฟังก์ชันคลื่นเป็นฟังก์ชันซึ่งขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนทุกตัวในระบบ Ψ (X1, Y1, Z1, X2, Y2, Z2, ..., Xn, Yn, Zn) ในการแก้สมการจะทำได้ลำบากเนื่องจากมีตัวแปรเป็นจำนวนมาก

2.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorotion Isotherm)

ไอโซเทอมของการดูดซับอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลกับจำนวนของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ที่มีการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่สำหรับการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวแข็งจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิใดๆ

2.4.1 ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

ในปีค.ศ. 1916 แลงเมียร์ (Lrving Langmuir) ให้เสนอไอโซเทอมแบบง่ายสุดโดยมีสมมติฐานคือ

- ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption)
- โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน
- ในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้นในแต่ละตำแหน่งค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกันพลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆพื้นที่ของตัวดูดซับ
- โมเลกุลที่จะถูกดูดซับไม่สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้

สมการแลงเมียร์เป็นสมการง่ายๆ แบบจำลองเป็นพื้นฐานทางฟิสิกส์และสามารถนำมาใช้งานได้ในช่วงที่กว้าง ในขณะที่สมการของแลงเมียร์มีข้อจำกัดของการใช้งาน ได้แก่ พลังงานของการดูดซับเป็นอิสระจากระดับการควบคุม แรงที่ใช้ในการดึงดูดเป็นแรงอ่อน ๆ ที่สามารถผันกลับได้และใช้ได้ในกรณีที่ผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียวเท่านั้น สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์เขียนได้ดังนี้

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{(1 + bC_e)} \qquad (2.1)$$

เมื่อ q_e คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (mg) ต่อปริมาณของตัวดูดซับ (g) ที่สภาวะสมดุลหรือเรียกว่าค่าการดูดซับที่สมดุล

q_m คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (mg/g) ที่ถูกดูดซับเพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว (Monolayer)

b คือค่าคงที่ทางพลังงานของแรงการดูดซับหรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg)

C_e คือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)

สมการที่ 2.1 จัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรงคือ

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

จากสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ (สมการ 2.2) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง C_e/q_e กับ C_e ค่า q_e และ b หาได้จากความชัน (Slop) และจุดตัดแกน (Intercept) สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ยังอาจแสดงได้ด้วยปัจจัยของการแยกหรือค่าตัวแปลที่สภาวะสมดุล (Separation factor or equilibrium parameter, R_L) ดังสมการ

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.3)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (mg/L) โดยค่า RL จะเป็นตัวบอกรูปร่างของไอโซเทอมว่าสอดคล้องกับการดูดซับหรือไม่ ถ้า $R_L > 1$ การดูดซับไม่ดี (Unfavorable), $R_L = 1$ การดูดซับเป็นเส้นตรง (Linear), $0 < R_L < 1$ การดูดซับดี (Favorable) และ $R_L = 0$ การดูดซับเกิดผันกลับได้ (Irreversible)

2.4.2 ไอโซเทอมแบบ Freundlich (Freundlich Isotherm)

สมการของ Freundlich มีสมมติฐานของการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (พื้นผิวของการดูดซับมีลักษณะขรุขระ) พื้นที่ผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบเลขชี้กำลัง ใช้ทั้งกับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ ไอโซเทอมแบบ Freundlich เป็นไอโซเทอมที่พัฒนาจากไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ที่เกิดบนผิวหน้าไม่เป็นเนื้อเดียว (Heterogeneous) โดยการดูดซับบนพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2.5)$$

เมื่อ C_e คือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)

q_e คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (mg) ต่อปริมาณของตัวดูดซับ (g) ที่สภาวะสมดุล

K_F คือค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (mg/g)

N คือค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง logq_e กับ logC_e จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ 1/n และมีจุดตัดแกนเท่ากับ logK_f จากสมการการดูดซับแบบ Freundlich ความสามารถในการดูดซับพิจารณาจากความชันของกราฟระหว่าง logq_e กับ logC_eโดยถ้าเส้นกราฟที่ได้มีค่าความเข้มข้นต่าค่า 1/n อธิบายถึงไอโซเทอมของการดูดซับถ้าเท่ากับ 1 ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรงแต่ค่ามากกว่า 1 อธิบายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณจากัดที่จะใช้ในการดูดซับ [18]

2.5 ซีโอไลต์ (Zeolites)

ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่าไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) คาว่าซีโอไลต์มาจากภาษากรีก “ซีโอ (zeo)” แปลว่า “เดือด” และ “ลิโธส (lithos)” แปลว่า “หิน” เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมาและซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือเป็นกระบวนการผันกลับได้ซีโอไลต์พบได้ทั้งในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ซึ่งซีโอไลต์ที่ได้จากสังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างที่ต้องการได้โดยอาศัยการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์เช่นโครงสร้างอะลูมิโนฟอสเฟต (aluminophosphates) หรือเมทัลโลซิลิเกต (metallosilicates) เป็นต้นซึ่งซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันตามลักษณะทางโครงสร้างส่งผลให้ซีโอไลต์ได้รับความสนใจและนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในปัจจุบัน

2.5.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์ (Zeolite Compositions)

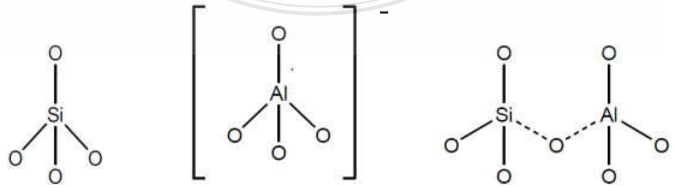
สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์คือ Mx/n(AlO_2)x(SiO_2)y

เมื่อ n คือประจุของไอออนบวก M

x+y คือจานวนหน่วยเททระฮีดรอลต่อหน่วยเซลล์

y/xคืออัตราส่วน Si/Al แปลผันได้จาก 1 ถึง∞

ประกอบด้วยโครงสร้างหน่วยปฐมภูมิเททระฮีดรอล (tetrahedral structure) ของ TO_4เมื่อ TO_4แทน SiO_4และ/หรือ AlO เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจนเขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย TO_4หลายหน่วยจัดเรียงตัวกันซ้าๆจะก่อตัวเป็นผลึกพอลิเมอร์ (polymeric crystalline) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก TO_4 ก่อตัวเป็นหน่วยย่อย (subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้นเป็นแลตทิซ (lattice)



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ TO_4(SiO_4และ AlO_4^-) และ T-O-T

2.5.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (Pore Structure)

การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับหรือการเร่งปฏิกิริยาต้องอาศัยหลักการแพร่ของโมเลกุลสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ซึ่งขนาดรูพรุนของซีโอไลต์จะหาได้จากการพิจารณาโพรงเปิด (aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้างเททระฮีดรอล TO_4โดยขนาดโพรงเปิดที่เล็กที่สุดที่สารสามารถแพร่ผ่านได้ต้องประกอบด้วย T 8 หน่วย (8T) หรือเรียกว่า 8-membered ring (8MR) โดยโครงสร้างซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุนได้เป็น 3 ชนิดดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน

Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

2.5.3 ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์ (active site)

องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการสังเคราะห์และการผ่านกรรมวิธีบำบัด (treatment) หลังการสังเคราะห์รวมถึงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบภายในรูพรุนของซีโอไลต์ก็สามารถทำได้ซึ่งเหล่านี้ทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงสมบัติเป็นได้ทั้งกรด-เบสรีดอกซ์หรือไบฟังก์ชัน (bifunction) ซึ่งส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปกรดหรือไบฟังก์ชัน

2.5.4 คุณสมบัติของซีโอไลต์

- มีโครงสร้างผลึกและสามารถกำหนดขนาดผลึกได้
- สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่างทางเรขาคณิตได้
- มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (shape selectivity)
- มีสมบัติความเป็นกรดที่แรงและสามารถปรับค่าความแรงของกรดได้
- มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
- โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถปรับปรุงได้หลังจากการสังเคราะห์

2.5.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ปัจจุบันการสังเคราะห์ซีโอไลต์มีหลายวิธีการเช่นการใช้ Microwave ในการให้ความร้อนการใช้สารละลายที่มีฟลูออไรด์การสังเคราะห์โดยไม่ใช้น้ำเป็นต้นการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมใช้

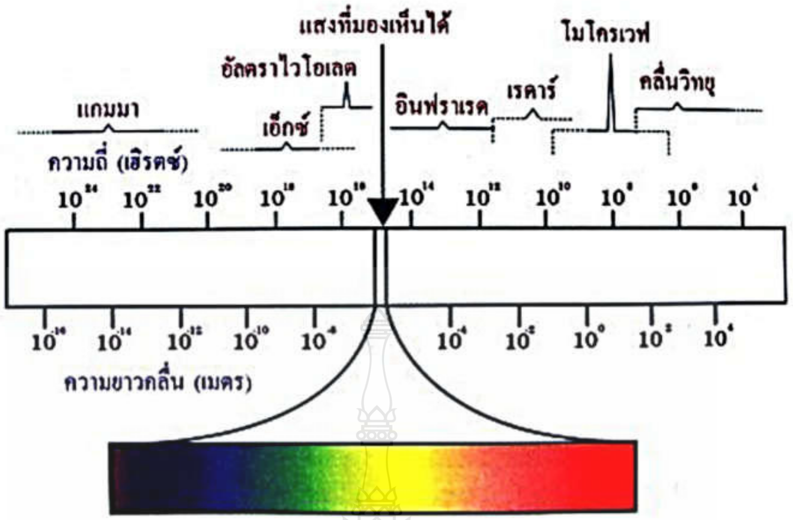
สารละลายเบสเป็นตัวกลางสังเคราะห์เลียนแบบซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาตินำไปสู่การสังเคราะห์ซีโอไลต์ใหม่ๆที่มีชนิดโครงสร้างและอัตราส่วนธาตุต่างๆตามที่ต้องการกระบวนการก่อผลึกจะเกิดในระบบปิด (Autogeneous Pressure) ผ่านการเป็นเจลของสารประกอบภายใต้สมดุลการเป็นสารละลายและเจลเรียกว่ากระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Process) [19 -22]

2.5.6 ทฤษฎีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความถี่คลื่นอยู่ระหว่าง 300 เมกะเฮิรตซ์ (MHz) - 300 จิกะเฮิรตซ์ (GHz) และความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 1 มิลลิลิตร – 1 เมตรดังที่แสดงในรูปภาพ 2.8ความถี่คลื่นที่นามาใช้ในอุตสาหกรรมโดยทั่วไปคือ 915 เมกะเฮิรตซ์และ 2.45 จิกะเฮิรตซ์ซึ่งใช้กับเตาไมโครเวฟอุ่นอาหารในครัวเรือนโดยทั่วไปและยังมีความถี่ 5.8 จิกะเฮิรตซ์และ 24.124จิกะเฮิรตซ์ซึ่งใช้กับงานเฉพาะทางวิทยาศาสตร์และทางการแพทย์อื่นๆ

กลไกในการเกิดความร้อนภายใต้คลื่นไมโครเวฟเกิดจากการที่วัสดุร้อนขึ้นได้ภายใต้คลื่นไมโครเวฟนั้นเกิดขึ้นจากกลไก 2 ประการคือกระบวนการโพลาไรเซชั่น (Po]arization process) หรือเกิดจากการนำไฟฟ้าของวัสดุ (Conduction process) กระบวนการโพลาไรเซชั่นนั้นจะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวประจุใหม่การสั่นหรือการหมุนของไดโพล์ภายใต้สนามไฟฟ้าหรือแม่เหล็กซึ่งถือเป็นการเคลื่อนที่ของประจุในระยะสั้น (Short – rage displacement) เมื่อเทียบกับการเคลื่อนที่ของประจุซึ่งเกิดจากกระบวนการราไฟฟ้า

คลื่นไมโครเวฟจะถูกดูดกลืนและนำไปเหนี่ยวนำเข้ามาในเนื้อวัสดุให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นภายในและสนามไฟฟ้านี้จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุต่าง ๆ หรือเกิดกระบวนการโพลาไรเซชั่นขึ้นภายในวัสดุนั้นแรงต้านทานการเคลื่อนซึ่งรวมไปถึงแรงเฉื่อย,แรงยืดหยุ่นและแรงเสียดทานจากการชนกันของประจุต่างๆเหล่านี้เองทำให้เกิดเป็นความร้อนในที่สุดหรือที่เรียกกันว่า Losses ในเนื้อวัสดุซึ่งจะเป็นความร้อนที่เกิดขึ้นทั่วทั้งวัสดุ (Vokumetric heating) หลังการเกิดความร้อนนี้สามารถอธิบายว่าน้ำภายใต้เตาไมโครเวฟร้อนได้เนื่องจากโมเลกุลของน้ำที่ไม่เป็นกลางทางไฟฟ้ากลับตัวไปมาตามความถี่ของคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ (2.45 จิกะเฮิรตซ์) เป็นจานวน 2,450 ล้านรอบต่อวินาทีซึ่งในหนึ่งรอบคลื่นจะประกอบด้วยคลื่นช่วงบวกและคลื่นช่วงลบของโมเลกุลไปทางขั้วบวกของสนามไฟฟ้าอีก 2,450 ล้านครั้งต่อวินาทีรวมแล้วโมเลกุลต้องกลับขั้วถึง 4,900 ล้านครั้งต่อวินาทีทำให้เกิดการชนเสียดสีเกิดเป็นความร้อนทำให้อุณหภูมิน้ำสูงขึ้นในที่สุดนอกจากนี้การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟยังช่วยลดระยะเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มอัตราการเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นและลดการใช้พลังงานอีกด้วยดังนั้นจึงทำให้การประยุกต์ใช้ไมโครเวฟเป็นแหล่งความร้อนในการสังเคราะห์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากอย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการให้ความร้อนแบบทั่วไปพบว่าเป็นการให้ความร้อนจากภายนอกวัตถุและแพร่เข้าสู้ภายในวัตถุซึ่งส่งผลให้เนื้อวัสดุได้รับความร้อนที่ไม่ถั่วถึงเกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดีใช้ระยะเวลานานในสังเคราะห์และสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก [23-25]



รูปที่ 2.8 ความถี่คลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

ที่มา : http://www.oocities.org/nawo_chemicalsandbeauty/what_is_UV_ray.htm

2.5.7 การเคลือบฝัง (Impregnation method)

วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation method) เป็นวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ทั่วไปเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายไม่มีขั้นตอนกระบวนการที่ซับซ้อนแต่จะมีข้อกำหนดในการเตรียมการเคลือบฝังคือความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำหรือตัวทำละลายอื่นๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีลักษณะเปียกถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียกระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศหรือเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายที่มีคุณสมบัติเปียกกับตัวรองรับที่นำมาใช้งานโดยทั่วไปโลหะที่เติมลงบนตัวรองรับต้องมีปริมาณอยู่ในช่วงร้อยละ 20-40 ของตัวรองรับผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้งและแคลซิเนชันเพื่อกาจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตัวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีคือการเคลือบฝังตัวแบบเปียก (Wetness impregnation method) วิธีนี้ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอด้วยกระบวนการระเหยตัวทำละลายดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะมีค่าเท่ากับปริมาณเกลือโลหะที่อยู่ในสารละลายเริ่มต้นของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการเคลือบฝังตัวชนิดแห้ง (Dry impregnation method) วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมเริ่มต้นโดยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวบนตัวรองรับโดยหยดสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสมโดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อยข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีนี้คือโลหะที่ต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้เคลือบฝังสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้

เกือบทั้งหมดมีตกค้างอยู่บนผิวภาชนะที่ใช้ในการเคลือบฝังน้อยซึ่งเหมาะแก่การเติมโลหะที่มีราคาสูง (เช่น Pt Pd และAg เป็นต้น) การเตรียมวิธีนี้มีอาจเกิดปัญหาขึ้นเนื่องจากปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับนั้นต่ำไปซึ่งจะทำให้ปริมาตรตัวทำละลายนั้นต่ำไปด้วยและเกลือของโลหะที่ต้องการเติมนั้นละลายในตัวทาละลายได้น้อยทำให้ไม่สามารถละลายเกลือของโลหะที่ต้องการในการละลายเพียงครั้งเดียวจึงต้องทำการเคลือบฝังหลายครั้งโดยค่อยๆละลายเกลือโลหะทีละน้อยๆในตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากับรูพรุน จากนั้นจึงนำสารละลายนั้นไปทำการเคลือบฝังอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังแล้วให้แห้งและทำการเคลือบฝัง-อบแห้งซ้ำอีกเพื่อให้สามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ [26]

2.6 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)

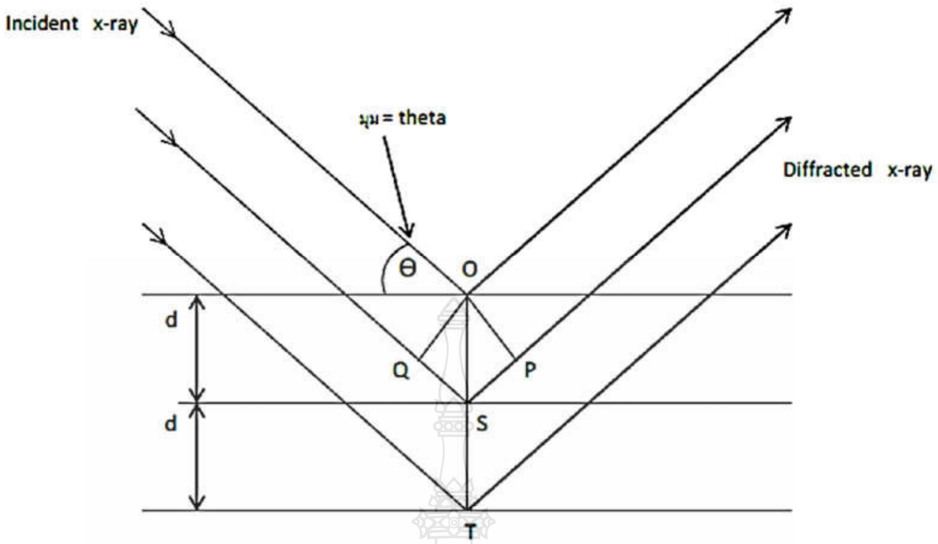
เป็นก๊าซไม่มีสี ซึ่งหากหายใจเอาก๊าซนี้เข้าไปในปริมาณมาก ๆ จะรู้สึกเปรี้ยวที่ปาก เกิดการระคายเคืองที่จมูกและคอ เนื่องจากอาจเกิดการละลายของแก๊สนี้ในเมือกในอวัยวะ ก่อให้เกิดกรดคาร์บอนิกอย่างอ่อน คาร์บอนไดออกไซด์มีความหนาแน่น 1.98 kg/m^3 ซึ่งเป็นประมาณ 1.5 เท่าของอากาศ โมเลกุลประกอบด้วยพันธะคู่ 2 พันธะ (O=C=O) หรือ CO_2น้ำหนักโมเลกุล 44.01ไม่ติดไฟและไม่ทำปฏิกิริยา

คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของแข็งเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าคาร์บอนไดออกไซด์แข็ง หรือ solid carbon dioxide เตรียมได้จากการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาผ่านกระบวนการอัดและทำให้เย็นลงภายใต้ความดันสูงกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์เหลว แล้วลดความดันลงอย่างรวดเร็วโดยการพ่นคาร์บอนไดออกไซด์เหลวสู่ความดันบรรยากาศ ผลที่ได้คือเกล็ดน้ำแข็งคล้ายเกล็ดหิมะแล้วจึงนำมาอัดเป็นรูป คาร์บอนไดออกไซด์จะกลายเป็นของแข็งที่มีสีขาวอุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส โดยไม่ผ่านการเป็นของเหลวก่อน หากต้องการทำให้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นของเหลว ต้องใช้ความดันไม่น้อยกว่า 5.1 บรรยากาศ คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายน้ำได้ 1 เปอร์เซนต์ของสารละลายนั้นจะกลายเป็นกรดคาร์บอนิกซึ่งจะเปลี่ยนรูปเป็นไบคาร์บอเนตและคาร์บอเนตในภายหลัง

2.7 เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถทาการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วยในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากันทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากันทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆกับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ซึ่งจะทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆมีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้นยังสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่างและค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วยนอกจากนี้ยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางและคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย [27-28]



$$\sin\theta = \frac{QS}{d} = \frac{SP}{d}$$

$$d\sin\theta = QS = SP$$

$$QS+SP = 2d\sin\theta$$

$$n\lambda = QS+SP$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

โดยกำหนดให้ดังนี้

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ = มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์กับระนาบในผลึก

d = ระยะห่างระหว่างระนาบในผลึก

n = ลำดับการเลี้ยวเบนโดยเป็นเลขจำนวนเต็ม

รูปที่ 2.9 การกำเนิดของรังสีเอ็กซ์

ที่มา : WILSON (1987), XRD, accessed May 10, 2014, available from http://www.vijairid.com/x-ray%20technic.htm

2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ขั้นสูงที่มีความสำคัญต่อการวิจัยตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันนิยมเรียกสั้นๆว่า SEM ถูกสร้างขึ้นครั้งแรกเมื่อปีค .ศ. 1938 โดย Manfred Von Ardenne นักฟิสิกส์และนักประดิษฐ์ชาวเยอรมันกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดทำงานโดยควบคุมให้ลำอิเล็กตรอนกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการศึกษาโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาเช่นลักษณะรูปร่าง,ลวดลายบนพื้นผิวและขนาดของตัวอย่างซึ่งภาพที่ได้เป็นภาพสามมิติสามารถศึกษาได้ทั้งตัวอย่างทางชีวภาพและตัวอย่างทางด้านวัสดุศาสตร์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีกาลังขยายสูงจึงมีบทบาทต่อการศึกษาและวิจัยด้านต่างๆมากมายเช่นในงานด้านพฤกษศาสตร์,สัตวศาสตร์,จุลชีววิทยา,ใช้ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการจัดจำแนกสิ่งมีชีวิตด้านอุตสาหกรรมการเกษตรใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอาหารและตรวจสอบคุณภาพของผลิตภัณฑ์และบรรจุภัณฑ์ต่างๆที่ประดิษฐ์คิดค้นขึ้นการศึกษาทางเคมี,ฟิสิกส์และวิศวกรรมเช่นการผลิตท่อนาโน,ซีเมนต์,ดินและการตรวจสอบอนุภาคต่างๆที่สังเคราะห์ขึ้นด้านการแพทย์การผลิตยารวมถึงการศึกษาความเปลี่ยนแปลงทางด้านปฐพีวิทยาเช่นศึกษาความเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ต่างๆว่าในอดีตเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างไรบ้างอาทิเคยเป็นทะเลมาก่อนหรือการศึกษาลักษณะของหินแร่ต่างๆหรือศึกษาปัจจัยที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของดินและหินเช่นน้ำและลมเป็นต้นการศึกษาฟอสซิลต่างๆเพื่อบ่งชี้ถึงวิวัฒนาการการเปลี่ยนแปลงของโลกในยุคต่างๆนอกจากนี้ยังมีความสำคัญต่องานด้านนิติวิทยาศาสตร์และการตรวจสอบทางด้านศิลปะเช่นการตรวจสอบสีหรือวัสดุต่างๆที่ใช้ในงานจิตกรรมอีกด้วยจากที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ขั้นสูงที่ใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆมากมายจึงควรทำความเข้าใจถึงความแตกต่างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดซึ่งมีหลายชนิดอันจะก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดต่อผู้วิจัยในการเลือกใช้งานได้ตรงตามวัตถุประสงค์ในการศึกษารายละเอียดของตัวอย่างต่อไปทั้งนี้สามารถแบ่งตามความแตกต่างของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนมีผลให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแต่ละชนิดมีสมรรถนะในการการศึกษารายละเอียดของตัวอย่างแตกต่างกันไปแหล่งำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Source) หรือปืนยิงอิเล็กตรอน (Electron Gun) มี 3 ชนิดด้วยกัน

- Tungsten Hairpin Electron Gun ปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยใช้ความร้อนเรียกว่าเทอร์มิโอนิคอิมิชัน (thermionic emission) ภายในจะประกอบด้วยไส้หลอดทังสเตน (tungsten filament) ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นลวดทังสเตน (tungsten) ที่งอเป็นรูปตัววี (V) ต้องทำงานที่ความดันสุญญากาศสูงประมาณ 10 - 4 ถึง 10 - 5 ทอร์มีอายุการใช้งานประมาณ 30-100 ชั่วโมง

- Lanthanum hexaboride (LaB_6) Electron Gun ปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยใช้ความร้อนเช่นเดียวกันผลึกของ LaB_6จะให้ความสว่างของอิเล็กตรอนสูงกว่าชนิดทังสเตนและมีอายุการใช้งานนานกว่าต้องทำงานที่ความดันสุญญากาศสูงประมาณ 10 - 6 ถึง 10 - 7 ทอร์บริเวณปลายของผลึกมีขนาดเล็กว่าลวดทังสเตนจึงทำให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้ดีกว่า

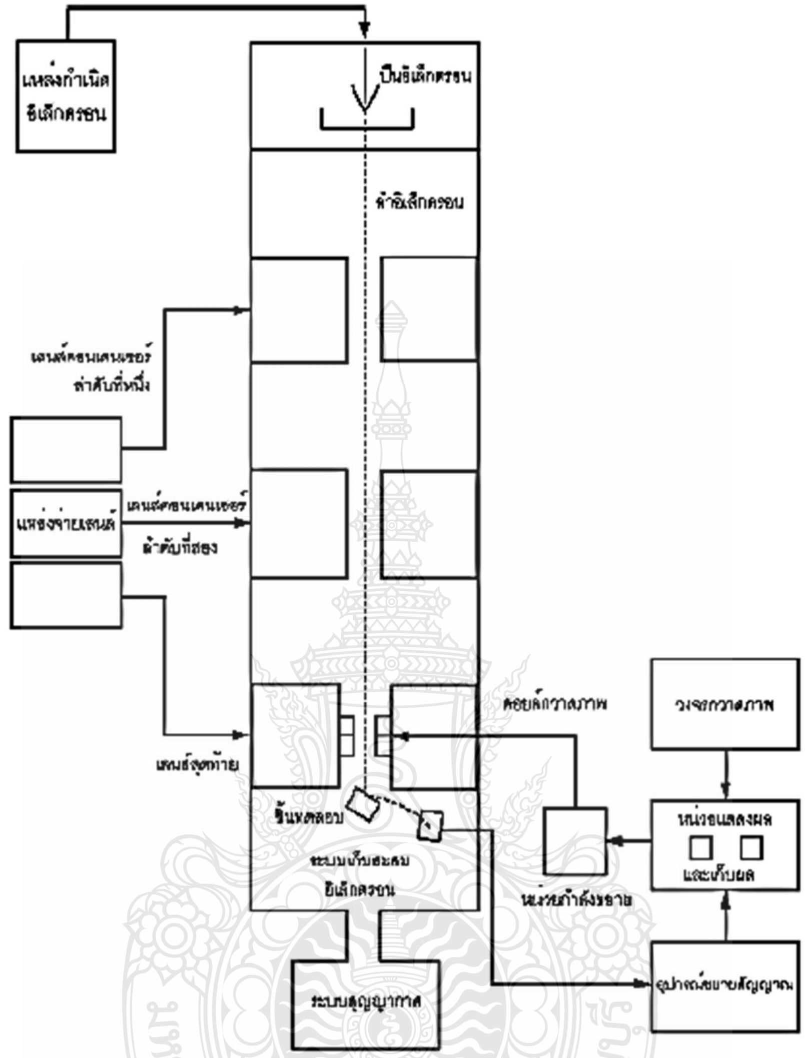
- Field Emission Gun ใช้สนามไฟฟ้าเหนียวนำอิเล็กตรอนจากปลายโลหะแหลมให้หลุดออกมาทำจากผลึกของทังสเตนมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่เกิดจากการดึงอิเล็กตรอนออกมาจาก

ผลึกด้วยสนามไฟฟ้าตรงบริเวณปลายซึ่งมีรัศมีประมาณ 100 นาโนเมตรหรือน้อยกว่าทำงานที่ความดันสุญญากาศสูงประมาณ 10^{-9} ถึง 10^{-10} ทอร์ซึ่งลักษณะดังกล่าวมีผลให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้สูงกว่า LaB_6 และทังสเตน [29-32]

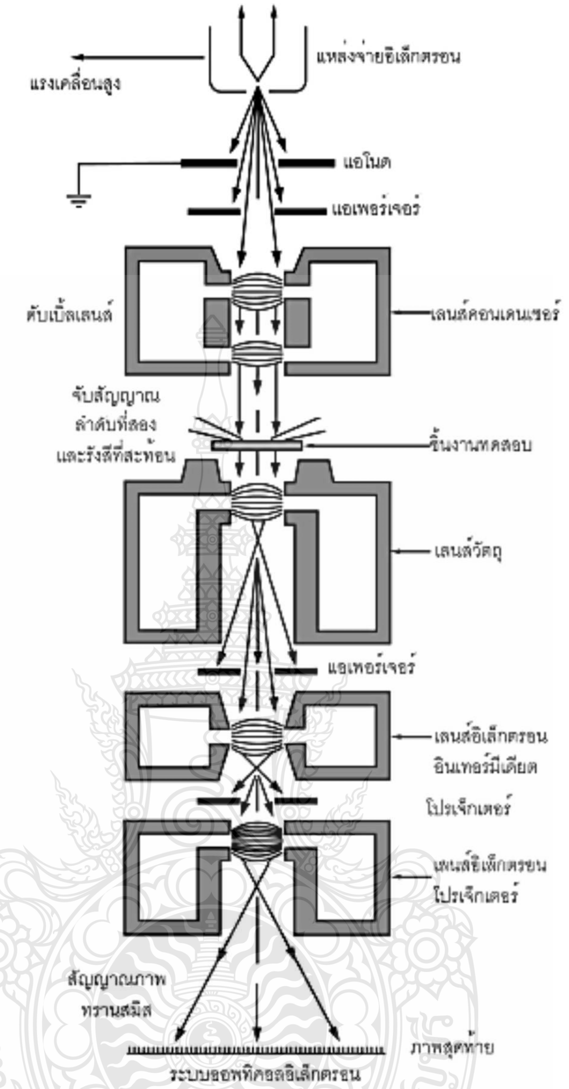
2.9 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)

จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope) หรือเรียกสั้นๆว่า TEM เป็นกล้องที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่มีกาลังขยายถึง 10,000 เท่าและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของอะตอมในเนื้อวัสดุ TEM ใช้การยิงอิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานบางๆแล้วตรวจจับสัญญาณบนจอรับภาพหรือแผ่นฟิล์มโดยมีหลักการทางานดังนี้คือลำแสงอิเล็กตรอนถูกผลิตขึ้นจากฟิลาเมนต์ทังสเตนที่อยู่ในส่วนบนของคอลัมน์สุญญากาศด้านบนด้วยความร้อนและลำแสงอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกเร่งให้พุ่งลงสู่ด้านล่างด้วยความต่างศักย์ที่สูงซึ่งมีค่าตั้งแต่75 - 120 กิโลโวลต์จากนั้นขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic coils) จะถูกใช้ในการควบแน่นลาแสงอิเล็กตรอนจากนั้นลำแสงอิเล็กตรอนจะพุ่งผ่านชิ้นส่วนของโลหะที่บางมากโดยมีความหนาประมาณ 100 นาโนเมตรหรือน้อยกว่าที่วางบนชั้นวางตัวอย่างชิ้นงานตัวอย่างจะต้องมีความบางเพียงพอที่จะยอมให้อิเล็กตรอนสามารถผ่านได้ขณะที่อิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานตัวอย่างอิเล็กตรอนบางส่วนจะถูกดูดซับและบางส่วนจะเกิดการหักเหกระจัดกระจายเปลี่ยนทิศทางไปความแตกต่างของการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงผลึกจะเป็นสาเหตุทำให้อิเล็กตรอนเกิดการหักเหกระจัดกระจายขึ้นหลังจากที่ลำแสงอิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นตัวอย่างลำแสงอิเล็กตรอนนั้นจะถูกรวบรวมด้วยเลนส์วัตถุจากนั้นจะถูกทำให้ใหญ่ขึ้นและโปรเจกต์ลงบนจอรับภาพฟลูออเรสเซนซ์บริเวณในชิ้นตัวงานอย่างของโลหะที่มีแนวโน้มที่ทำให้ลำแสง [29-32] อิเล็กตรอนเกิดการหักเหกระจัดกระจายออกไปมากจะสังเกตเห็นเป็นแนวมืดบนจอภาพดังนั้นดิสโลเคชันหรือตำหนิในโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมที่ไม่เป็นระเบียบเชิงเส้นจะปรากฏเป็นแนวมืดเป็นเส้นๆบนจอรับภาพของเครื่อง TEM

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี



รูปที่ 2.10 การทางานของเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)
ที่มา : http://www.ea.rmuti.ac.th/2009/news_files/Metallurgy



รูปที่ 2.11 การทำงานของเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)
ที่มา : http://www.ea.rmuti.ac.th/2009/news_files/Metallurgy

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

3.1 การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก

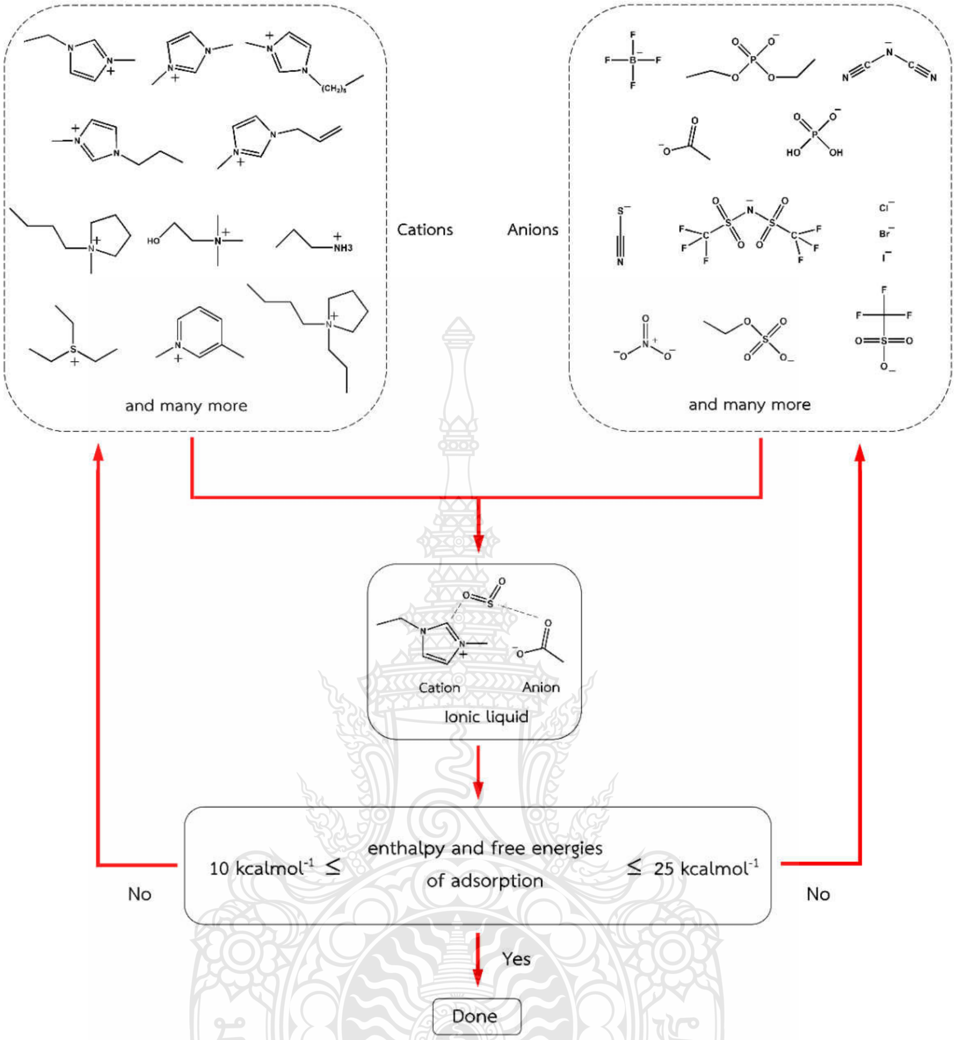
การศึกษาการพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิกเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากก๊าซชีวภาพนั้นประกอบด้วยขั้นตอนของการศึกษาดังต่อไปนี้

3.1.1 ค้นหาและสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ค้นหาคู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบ (ของเหลวไอออนิก) ทั้งในและนอกห้องปฏิบัติการและสืบค้นงานข้อมูลของงานวิจัยเพื่อใช้งานได้จริงจากฐานข้อมูลทางวิชาการ เช่น Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0) เป็นต้น

3.1.2 คำนวณพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนคู่ของสารประกอบอินทรีย์

คำนวณพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนคู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบเนื่องจากชนิดของของเหลวไอออนิกมีความแตกต่างกันแล้วเมื่อทำการเปลี่ยนชนิดของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกหรือลบของเหลวไอออนิกใหม่จะส่งผลให้ค่าเอนทาลปี (entalpy) และพลังงานอิสระ (free energy) ของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก็จะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย โดยที่คู่สารที่เหมาะสมในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบที่ให้ค่าการดูดซับและการคายอยู่ระหว่า 15 - 30 kcal mol^{-1} จะถูกคัดเลือกไว้เพราะเป็นช่วงพลังงานการดูดซับที่สภาวะอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) หลังจากนั้นศึกษาอิทธิพลการกักขังของเหลวไอออนิกด้วยซีโอไลต์ (confinement effect of zeolites) ซึ่งเป็นอิทธิพลต่อเสถียรภาพของของเหลวไอออนิกและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในซีโอไลต์เพื่อให้ทราบการกระจายตัวของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมภายในโพรงซีโอไลต์ที่มีขนาดของโพรงขนาดกลาง (BEA zeolite) โดยใช้ระเบียบวิธีเคมีคำนวณ Density Fictional Theory (DFT) ชนิด M06 และทำการเปรียบเทียบเอนทาลปี (entalpy) และพลังงานอิสระ (free energy) การดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิกที่ได้จากขั้นตอนข้างต้น



รูปที่ 3.1 การออกแบบคู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวกและลบที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เพื่อใช้ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

3.2 การศึกษาการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโครงสร้างระดับนาโนของทองและทอง/พาลาเดียม

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของทองและทอง/พาลาเดียมเพื่อเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์จากก๊าซชีวภาพด้วยระบียบวิธีเคมีคำนวณ มีขั้นตอนการทำการทดลองดังนี้

3.2.1 เริ่มต้นโดยการสร้างโครงสร้างทางเคมีของทองและทองพาราเดียมด้วยโปรแกรม Gupta many-body empirical potential และใช้เป็นโครงสร้างทางเคมีเริ่มต้นสำหรับขั้นตอนต่อไป

3.2.2 คำนวณหาโครงสร้างทางเคมีที่มีเสถียรภาพมากขึ้นด้วยโปรแกรม Gaussian 09

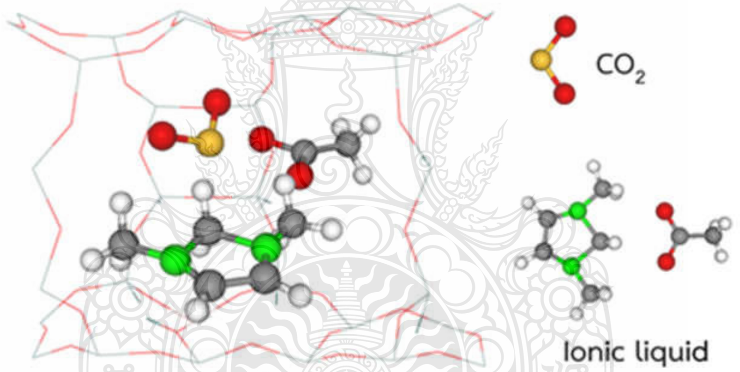
3.2.3 คำนวณหากลไกปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเลนซัลดีไฮด์บนโครงสร้างทางเคมีของทองและทองพาราเดียมด้วยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมดังนี้

DFT calculations: Reaction mechanism
M06 functional
6-31G(d,p) for H, C, and O
LANL2DZ for Au and Pd
SMD solvation model (Solvent = water)
GAUSSIAN09

บทที่ 4
ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก

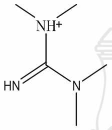
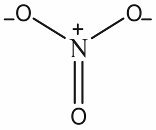
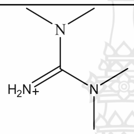
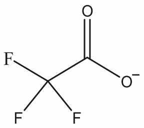
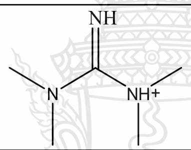
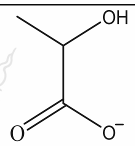
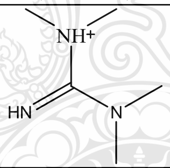
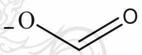
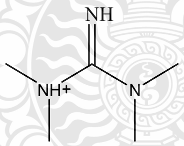
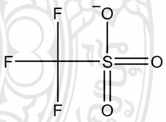
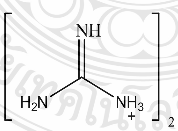
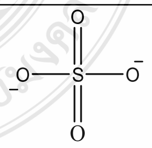
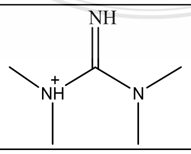
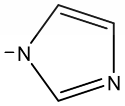
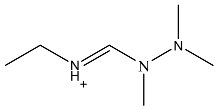
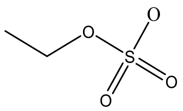
ระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ (DFT: M06/6-31G**) ถูกนำมาใช้ในออกแบบซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิกในการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเราเลือกซีโอไลต์เบต้า (Beta zeolite; BEA) มาห่อหุ้มของเหลวไอออนิกจำนวน 200 ชนิด การคำนวณเอนทาลปี (ΔH) และพลังงานอิสระ (ΔG) ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ช่วงอุณหภูมิ 25-30 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) ที่ไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานภายนอกเพิ่มเติมเพื่อขับเคลื่อนการทำงานของของเหลวไอออนิก



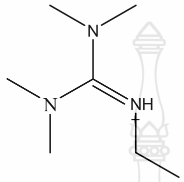
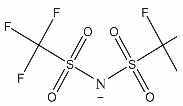
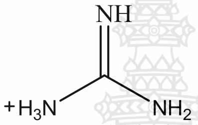
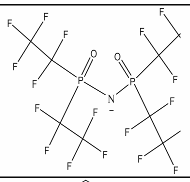
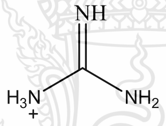
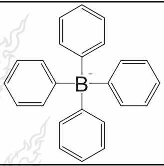
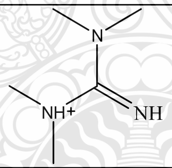
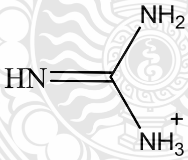
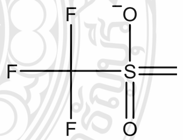
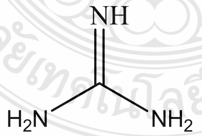
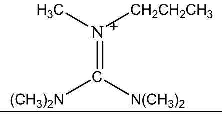
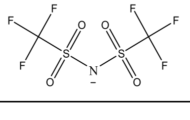
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างโมเดลการคำนวณระดับโมเลกุลด้วยเคมีคำนวณในการศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยซีโอไลต์ที่ห่อหุ้มของเหลวไอออนิก

ผลการคำนวณเอนทาลปี (ΔH) และ พลังงานอิสระ (ΔG) ด้วยระเบียบวิธีเคมีคอมพิวเตอร์มีค่าดังแสดงในตารางที่ 4.1 ถึง ตารางที่ 4.4

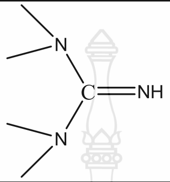
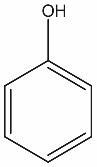
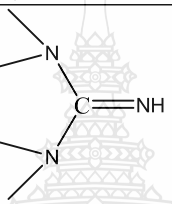
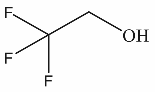
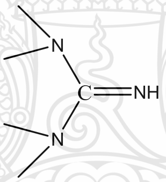
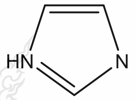
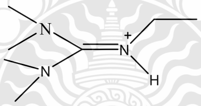
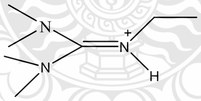
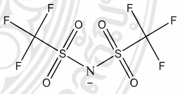
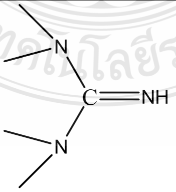
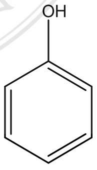
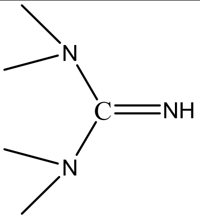
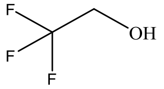
ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid – Guanidinium based ILs: Cation	Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
1	tetramethylguanidinium nitrate			-15.2	-16.5
2	N,N,N',N'-tetramethylguanidine 2,2,2-trifluoroacetate			-24.4	-23.2
3	1,1,3,3-tetramethylguanidinium lactate			-17.2	-15.4
4	1,1,3,3-tetramethylguanidinium formate			-19.5	-14.2
5	1,1,3,3-tetramethylguanidinium trifluoromethanesulfonate			-20.5	-18.2
6	Guanidinium sulfate			-21.4	-20.4
7	1,1,3,3-tetramethylguanidinium imidazol-1-ide			-18.2	-17.2
8	2-ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate			-19.5	-17.5

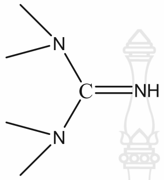
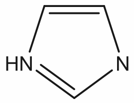
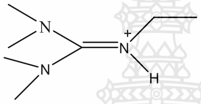
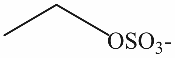
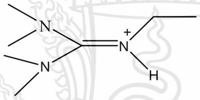
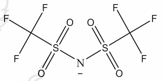
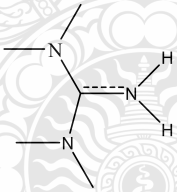
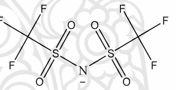
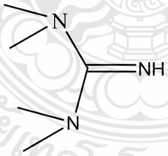
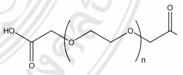
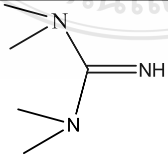
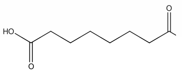
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
9	2-ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide			-18.2	-10.3
10	Guanidinium bis (bis(perfluoroethyl) phosphoryl)imide			-24.3	-14.8
11	guanidinium tetraphenylborate			-22.5	-21.1
12	1,1,3,3-tetramethylguanidinium tetrafluoroborate			-24.1	-23.7
13	guanidinium trifluoromethanesulfonate			-19.2	-18.2
14	Guanidinium bromide		Br^-	-21.3	-21.2
15	bis(trifluoromethanesulfonylimide)			-20.9	-15.3

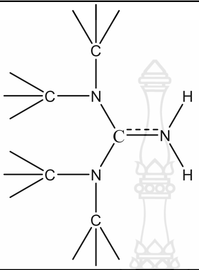
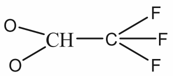
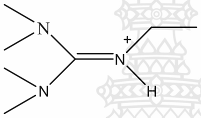
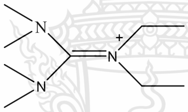
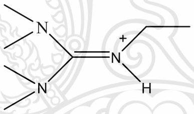
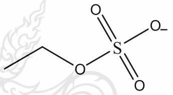
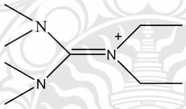
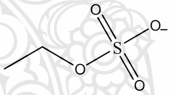
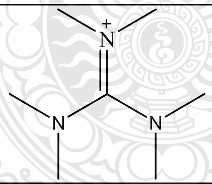
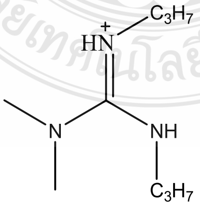
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
16	[1,1,3,3 tetramethyl guanidinium][phenol] ([TMG][PHE])			-17.2	-16.8
17	[1,1,3,3-tetramethyl guanidinium][2,2,2-trifluoroethanol] ([TMG][TE])			-18.1	-17.1
18	[1,1,3,3-tetramethyl guanidinium][imidazole] ([TMG][IM])			-17.5	-13.2
19	2-ethyl-1,1,3,3-tetramethyl guanidiniumethylsulfate			-16.5	-14.9
20	2-ethyl-1,1,3,3-tetramethyl guanidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide			-14.8	-11.0
16	[1,1,3,3-tetramethyl guanidinium][phenol] ([TMG][PHE])			-17.2	-16.8
17	[1,1,3,3-tetramethyl guanidinium][2,2,2-trifluoroethanol] ([TMG][TE])			-18.1	-17.1

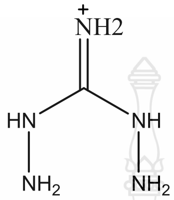
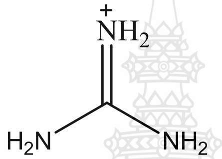
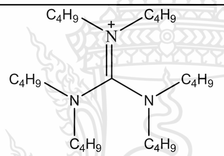
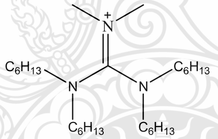
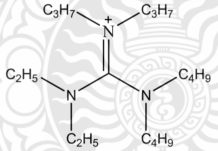
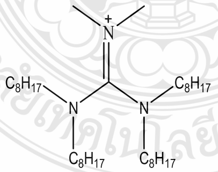
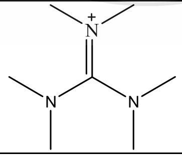
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
18	[1,1,3,3-tetramethyl guanidinium][imidazole] ([TMG][IM])			-17.5	-13.2
19	2-ethyl-1,1,3,3-tetramethyl guanidi niumethyl sulfate			-16.5	-14.9
20	2-ethyl-1,1,3,3-tetramethyl guanidinium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide			-14.8	-11.0
21	1,1,3,3-tetramethyl guanidiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([tmgHH][Tf2N])			-20.5	-19.4
22	[1,1,3,3-tetramethyl guanidinium][Poly(ethyleneglycol)bis(carboxymethyl) ether] ([TMG][PBE])			-15.0	-11.4
23	1,1,3,3-tetramethyl guanidinium] [Suberic acid] ([TMG][SUB])			-14.8	-13.5

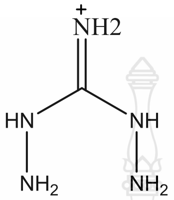
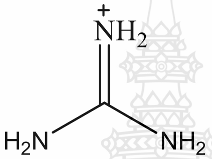
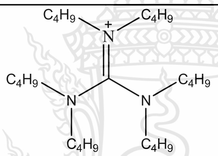
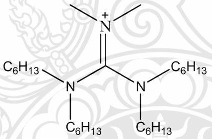
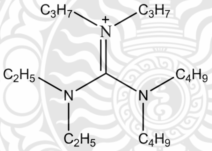
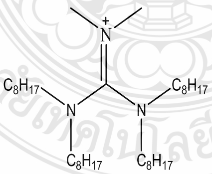
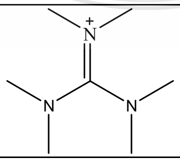
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
24	1,1,3,3-tetramethyl guanidinium trifluoroacetate ([tmgH][T])			-20.4	-18.7
25	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		I^-	-17.2	-15.5
26	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		I^-	-18.0	-16.4
27	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate			-21.0	-20.1
28	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate			-17.5	-10.5
29	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate		Cl^-	-16.4	-14.9
30	1,1,3,3-tetramethylguanidinium] [Suberic acid] ([TMG][SUB])		Cl^-	-19.5	-16.7

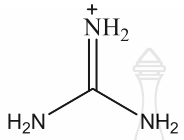
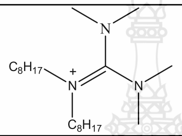
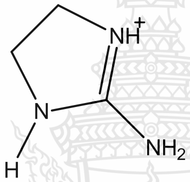
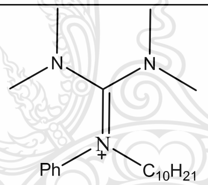
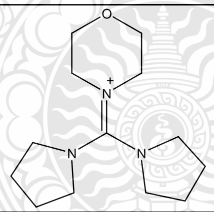
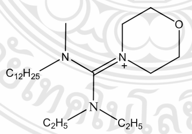
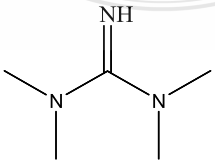
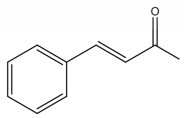
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
31	1,1,3,3-tetramethylguanidinium trifluoroacetate ([tmgH][T])		Cl^-	-18.4	-17.1
32	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		Cl^-	-17.5	-15.4
33	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		Cl^-	-29.5	-28.1
34	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate		Cl^-	-28.4	-24.5
35	1,1,3,3-tetramethyl guanidinium trifluoroacetate ([tmgH][T])		Cl^-	-15.4	-14.5
37	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		Cl^-	-48.1	-45.7
38	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate		BPh_4^-	-69.2	-62.4

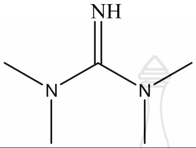
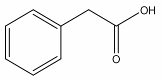
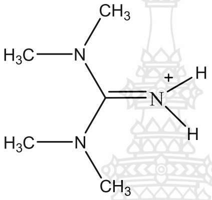
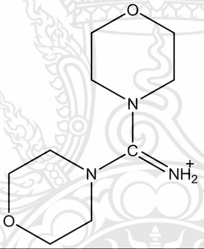
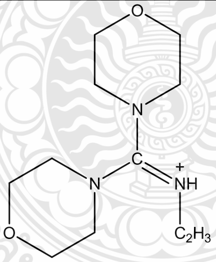
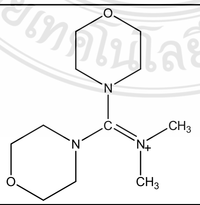
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
31	1,1,3,3-tetramethyl guanidinium trifluoroacetate ([tmgH][T])		Cl^-	-18.4	-17.1
32	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		Cl^-	-17.5	-15.4
33	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		Cl^-	-29.5	-28.1
34	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate		Cl^-	-28.4	-24.5
35	1,1,3,3-tetramethyl guanidinium trifluoroacetate ([tmgH][T])		Cl^-	-15.4	-14.5
37	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		Cl^-	-48.1	-45.7
38	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate		BPh_4^-	-69.2	-62.4

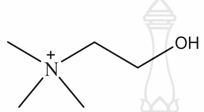
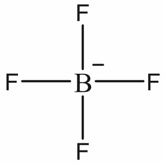
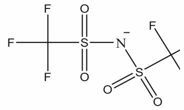
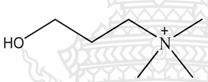
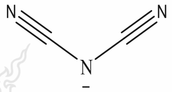
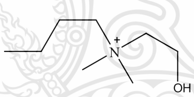
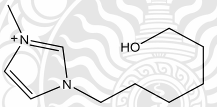
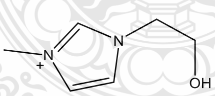
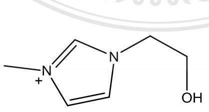
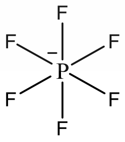
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
39	1,1,3,3-tetramethylguanidinium rifluoro acetate ([tmgH][T])		BPh_4^-	-99.4	-97.9
40	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		BPh_4^-	-78.2	-60.1
41	2,2-Diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium iodide		BPh_4^-	-47.1	-44.2
42	2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium ethyl sulfate		Br^-	-88.4	-80.1
43	4,4-iminomethyl enedimorpholinium azide		Br^-	-56.7	-55.1
44	N-ethyl-4,4-iminomethyl enedimorpholinium azide		I^-	-49.2	-42.9
45	1,1,3,3-tetramethylguanidinium cinnamate			-63.1	-63.0

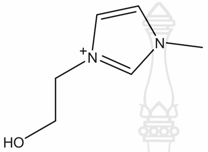
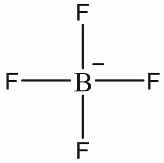
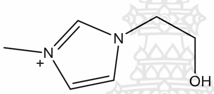
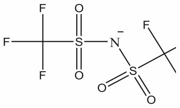
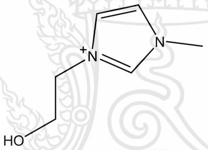
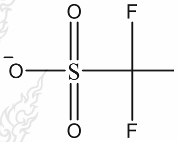
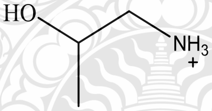
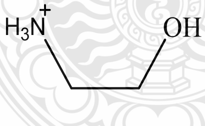
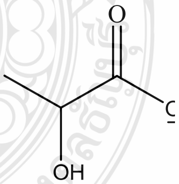
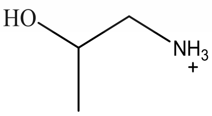
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Guanidinium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
46	1,1,3,3-tetramethyl guanidinium phenylacetate			-78.1	-71.8
47	Tetramethylguanidiniumchloro sulfonate Tetramethyl guanidinium chlorosulfonate		$ClSO_3^-$	-49.8	-43.4
48	4,4-iminomethyl enedimorpholinium azide		N_3^-	-55.7	-55.1
49	N-ethyl-4,4-iminomethylenedi morpholinium azide		N_3^-	-69.7	-67.1
50	N-dimethyl-4,4-iminomethylenedi morpholinium azide		N_3^-	-99.3	-98.1

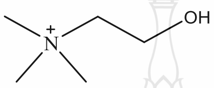
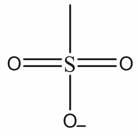
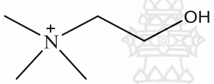
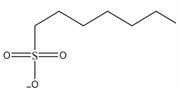
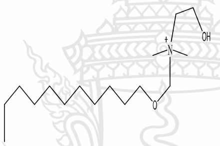
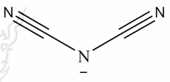
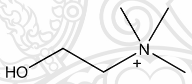
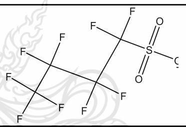
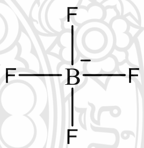
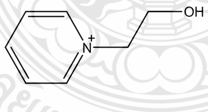
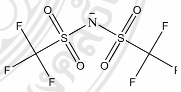
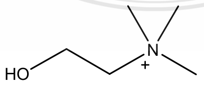
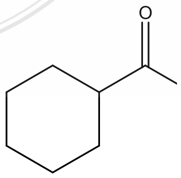
ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
1	cholinium bis(nonafluorobutyl sulfonyl)imide			-25.6	-24.8
2	choline bis(trifluoromethyls ulfonyl)imide			-19.2	-18.4
3	N-ethyl-2-hydroxyethyl-N,N-dimethylammoniu m dicyanamide			-20.5	-18.5
4	N-(2-hydroxyethyl)-N,N-dimethyl butanaminium bromide		Br^-	-16.2	-14.8
5	3-(6-hydroxyhexyl)-1-methyl imidazolium chloride		Cl^-	-19.5	-18.7
6	1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-imidazolium chloride		Cl^-	-15.2	-14.9
7	3-(2-hydroxyethyl)-1-methyl imidazolium hexafluorophospha te			-21.3	-20.1

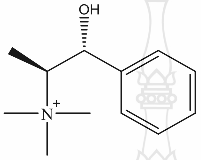
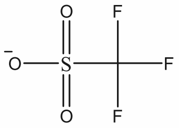
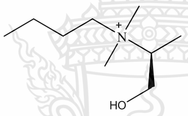
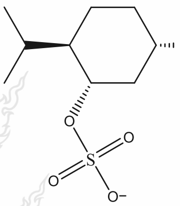
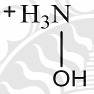
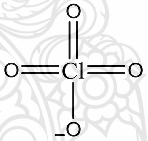
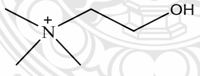
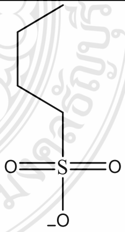
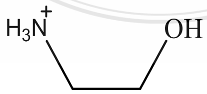
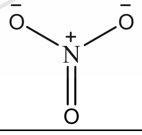
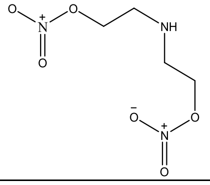
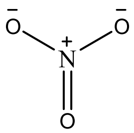
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
8	1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate			-19.5	-19.4
9	1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide			-18.2	-17.9
10	3-(2-hydroxyethyl)-1-methyl imidazolium 1,1,1-trifluoromethanesul fonate			-24.3	-23.5
11	2-hydroxy propanaminium formate			-22.5	-21.8
12	2-aminoethanol-2-hydroxypropanoate			-14.8	-14.3
13	diethanolammoniu m formate			-20.4	-18.5
14	2-hydroxy-N-(2-hydroxyethyl)-N-methylethanaminiu m chloride		Cl^-	-17.2	-16.4

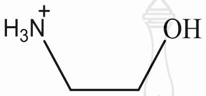
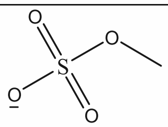
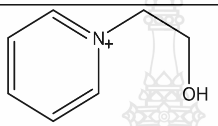
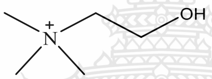
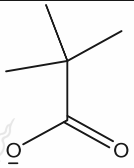
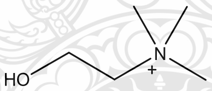
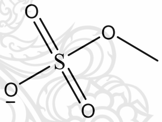
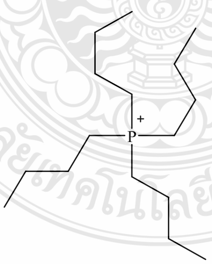
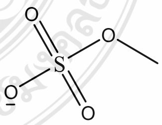
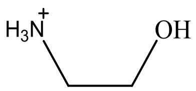
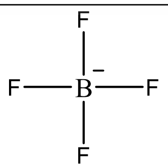
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
15	2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium 1-octane sulfonate sulfonate			-18.0	-17.8
16	2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium 1-octanesulfonate			-21.0	-19.4
17	(2-hydroxyethyl)-dimethylundecyloxymethylammonium dicyanamide			-17.5	-11.5
18	cholinium perfluorobutanesulfonate			-29.5	-27.5
19	hexyl(2-hydroxyethyl) dimethylammonium tetrafluoroborate			-28.4	-22.5
20	1-(2-hydroxyethyl)-pyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide			-15.4	-13.5
21	2-hydroxy-N,N,N-trimethylethan-1-aminium cyclohexane carboxylate			-24.1	-22.1

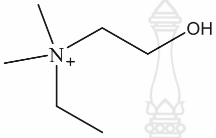
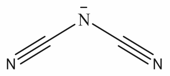
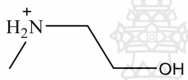
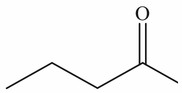
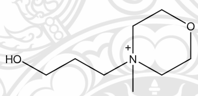
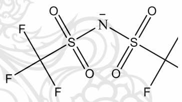
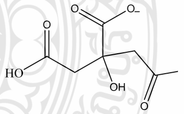
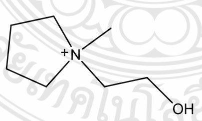
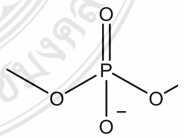
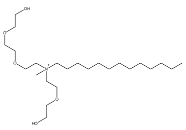
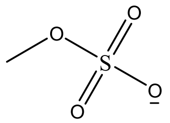
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
22	(1S,2R)-1-hydroxy-N,N,N-trimethyl-1-phenylpropan-2-aminium trifluoromethanesulfonate			-19.2	-17.8
23	N-[(2S)-1-hydroxybutan-2-yl]-N,N-dimethylbutan-1-aminium (1S,2R,5S)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl sulfate			-21.3	-18.5
24	hydroxylammonium perchlorate			-20.9	-17.5
25	2-hydroxy-N,N,N-trimethyl-ethanaminium 1-butanesulfonate			-17.2	-15.2
26	ethanolammonium nitrate			-21.3	-20.4
27	2,2-dihydroxy diethylamine			-17.5	-15.7

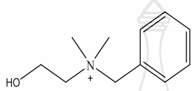
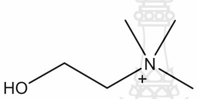
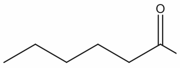
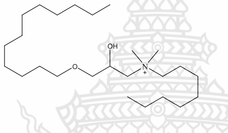
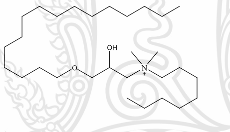
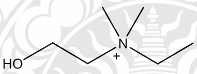
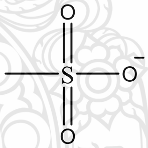
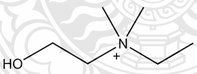
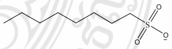
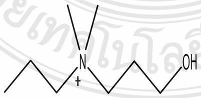
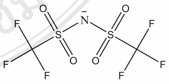
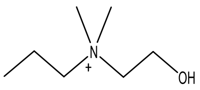
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
29	ethanolammonium methyl sulfate			-52.1	-54.7
30	1-(2-hydroxyethyl pyridinium bromide		Br^-	-46.2	-45.4
31	choline pivalate			-58.6	-50.4
32	2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium 3-((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl) propan-2-yl(amino)-2-hydroxy propanesulfonate			-67.1	-65.4
33	tetrabutylphosphonium 3-((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)amino)-2-hydroxypropanesulfonate			-77.9	-75.4
34	2-hydroxy ethanaminium tetrafluoroborate			-89.2	-80.1

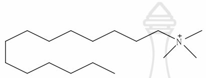
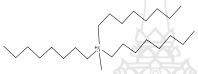
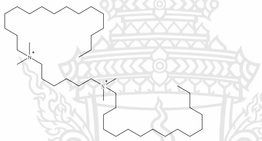
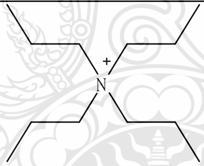
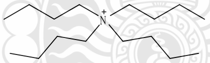
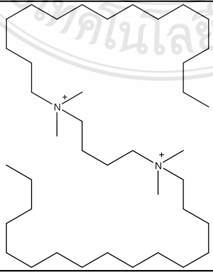
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
35	N-ethyl-2-hydroxyethyl-N,N-dimethylammonium dicyanamide			-55.8	-51.6
36	N-methyl-2-hydroxyethyl ammonium butanoate			-78.6	-70.0
37	dodecyl(2-hydroxyethyl)dimethylammonium bromide		Br^-	-69.9	-65.4
38	4-(3-hydroxy propyl)-4-methyl morpholinium bis (trifluoromethyl sulfonyl)amide			-99.5	-78.2
39	ammonium 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylate	NH_4^+		-88.5	-81.5
40	1-(2-hydroxyethyl)-1-methyl pyrrolidinium dimethyl phosphate			-56.3	-54.9
41	N-{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethyl}-N-[2-(2-hydroxyethoxy)ethyl]-N-methyl tridecan-1-aminium methyl sulfate			-67.5	-68.4

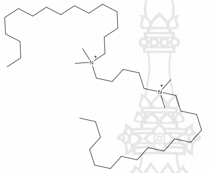
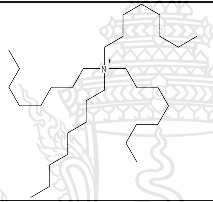
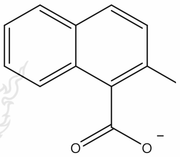
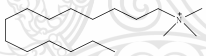
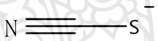
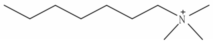
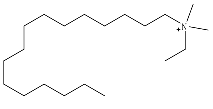
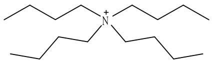
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Hydroxy ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
42	Benzyl (2-hydroxyl ethyl)dimethylammonium chloride		Cl^-	-78.5	-78.0
43	2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium hexanoate			-88.1	-84.2
44	N-(3-(dodecyloxy)-2-hydroxypropyl)-N,N-dimethyloctan-1-aminium bromide		Br^-	-65.2	-63.1
45	N-(3-hexadecyloxy)-2-hydroxypropyl)-N,N-dimethyloctan-1-aminium bromide		Br^-	-98.3	-90.4
46	N-ethyl-2-hydroxy-N,N-dimethyl ethanaminium methanesulfonate			-45.6	-36.1
47	N-ethyl-2-hydroxy-N,N-dimethyl ethanaminium 1-octanesulfonate			-87.5	-70.4
48	propylcholinium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}imide			-87.3	-87.9
49	N-(2-hydroxyethyl)-N,N-dimethyl propanaminium bromide		Br^-	-87.5	-87.2

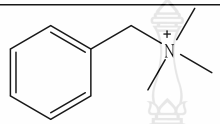
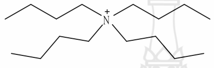
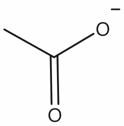
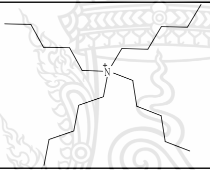
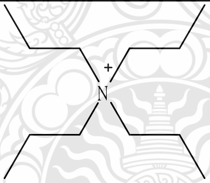
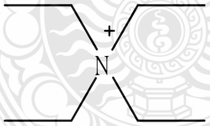
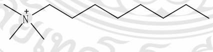
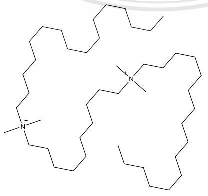
ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Quaternary ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
1.	tetradecyltrimethyl ammonium bromide		Br^-	-20.0	-11.2
2.	N-methyl-N,N-dioctyl-1-octanaminium thiocyanate			-20.5	-18.2
3.	N1,N6-dihexadecyl-N1,N1,N6,N6-tetramethylhexane-1,6-diaminium bromide		$2\ Br^-$	-18.4	-15.4
4.	tetrapropylammonium bromide		Br^-	-15.2	-10.1
5.	tetrabutylammonium dodecyl sulfate			-12.0	-9.5
6.	N,N,N-trimethyl-1-hexadecanaminium bromide		Br^-	-11.5	-10.1
7.	N1,N4-dihexadecyl-N1,N1,N4,N4-tetramethylbutane-1,4-diaminium bromide		$2\ Br^-$	-19.2	-12.3

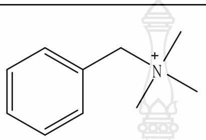
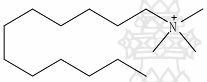
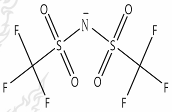
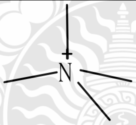
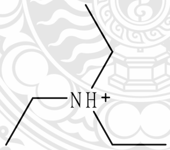
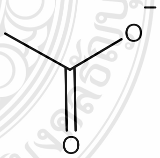
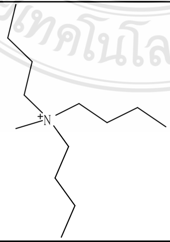
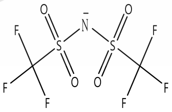
ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid: Quaternary ammonium based ILs – Cation	Ionic liquid: Quaternary ammonium based ILs – Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
8.	N1,N5-dihexadecyl-N1,N1,N5,N5-tetramethylpentane-1,5-diaminium bromide		2 Br^-	-17.6	-15.1
9.	tetraoctylammonium 2-methyl-1-naphthoate			-20.9	-20.2
10	N,N,N-trimethyl-1-decanaminium iodide		I^-	-25.7	-16.5
11.	tetrapentylammonium thiocyanate			-10.8	-8.4
12	tetrabutylammonium thiocyanate			-29.5	-28.4
13	hexyltrimethylammonium bromide		Br^-	-24.8	-23.2
14	ethylhexadecyldimethylammonium bromide		Br^-	-20.4	-18.2
15	dodecyltrimethylammonium bromide		Br^-	-17.2	-15.7

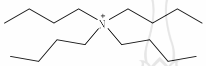
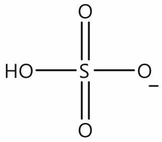
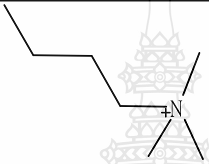
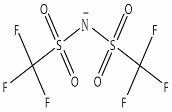
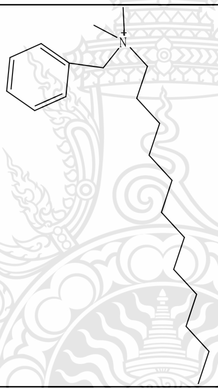
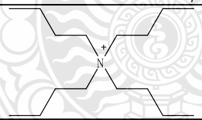
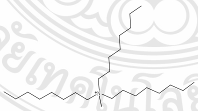
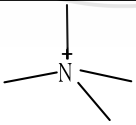
ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Quaternary ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
16	benzyltrimethylammonium bromide		Br^-	-29.5	-15.7
17	tetrabutylammonium fluoride		F^-	-28.4	-26.9
18	trimethylammonium acetate			-15.4	-10.8
19	tetrapentylammoniumbromide		Br^-	-24.1	-23.4
20	tetrapropylammonium chloride		Br^-	-19.2	-17.9
21	tetraethylammonium chloride		Br^-	-21.3	-20.4
22	octyl trimethyl ammonium bromide		Br^-	-60.5	-40.5
23	N1,N10-dihexadecyl-N1,N1,N10,N10-tetramethyldecane-1,10-diaminium bromide		2 Br^-	-69.8	-68.1

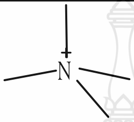
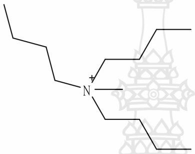
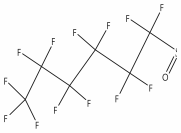
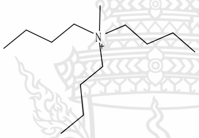
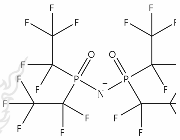
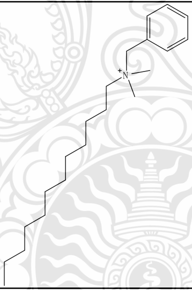
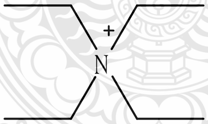
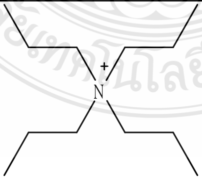
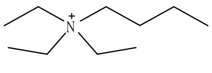
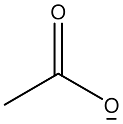
ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Quaternary ammonium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
24	trimethylbenzylammonium chloride		Br^-	-99.5	-93.5
25	N,N,N-trimethyl-1-dodecanaminium chloride		Br^-	-87.2	-84.3
26	methyltrioctylammonium 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide			-65.7	-60.6
27	tetramethylammonium chloride		Br^-	-74.5	-72.9
28	triethylammonium acetate			-58.4	-44.4
29	tributylmethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide			-65.8	-62.4

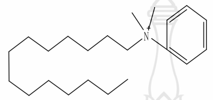
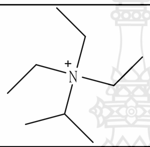
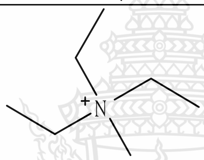
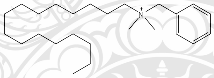
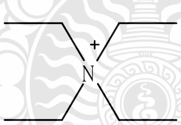
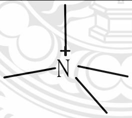
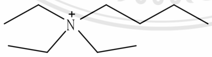
ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid: Quaternary ammonium based ILs		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
		Cation	Anion		
30	tetrabutylammonium hydrogen sulfate			-78.5	-70.2
31	butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide			-88.9	-70.1
32	benzenemethanaminium, N-dodecyl-N,N-dimethyl, bromide		Br^-	-67.7	-60.3
33	tetrabutylammonium chloride		Cl^-	-85.6	-80.2
34	N-methyl-N,N-dioctyl-1-octanaminium chloride		Cl^-	-66.4	-60.2
35	tetramethylammonium bromide		Br^-	-55.4	-50.4

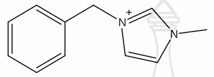
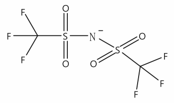
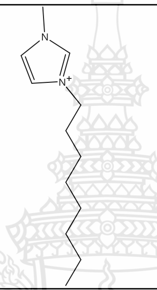
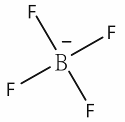
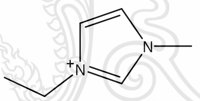
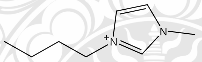
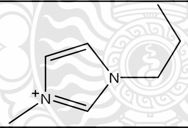
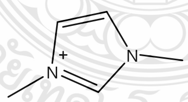
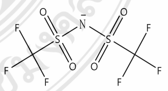
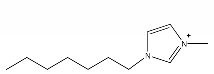
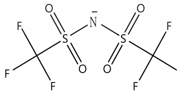
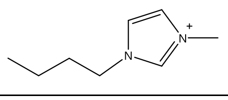
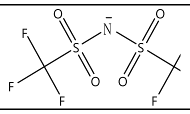
ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid: Quaternary ammonium based ILs		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
		Cation	Anion		
36	tetramethylammonium iodide		I^-	-65.3	-61.7
37	tributylmethylammonium tridecafluoro-1-hexanesulfonate			-87.2	-80.5
38	tributylmethylammonium bis(bis(perfluoroethyl)phosphoryl)imide			-66.2	-62.0
39	benzenemethanaminium, N-dodecyl-N,N-dimethyl, chloride		Cl^-	-55.4	-53.1
40	tetraethylammonium bromide		Br^-	-96.3	-80.1
41	tetrapropylammonium bromide		Cl^-	-63.9	-61.0
42	N,N,N-triethylbutanaminium acetate			-54.8	-52.2

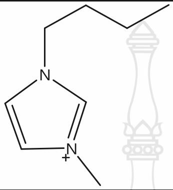
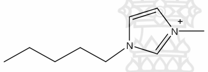
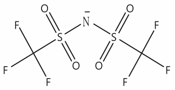
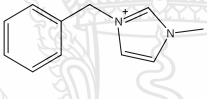
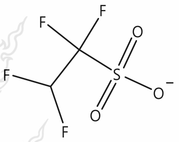
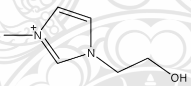
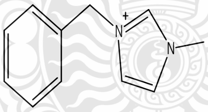
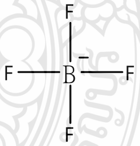
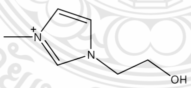
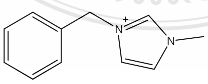
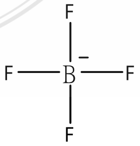
ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
		Quaternary ammonium based ILs			
		Cation	Anion		
43	benzyldimethyltetradecylammonium chloride		Cl^-	-45.6	-43.4
44	triethylisopropylammonium iodide		I^-	-94.2	-90.7
45	methyltriethylammonium iodide		I^-	-57.8	-50.4
46	2-chloro-N,N,N-trimethylethanaminium chloride		Cl^-	-88.3	-87.5
47	cetalkonium chloride		Cl^-	-40.2	-34.2
48	N1,N1,N1,N12,N12,N12-hexamethyl dodecane-1,12-diaminium bromide		2 Br^-	-58.6	-50.7
49	N,N,N-trimethyl-1-octadecanaminium bromide		Br^-	-69.4	-66.1
50	triethyloctylammonium bis [(trifluoromethyl)sulfonyl]imide		Cl^-	-70.5	-69.1

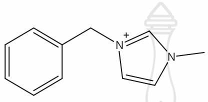
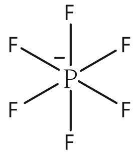
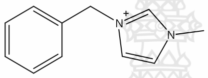
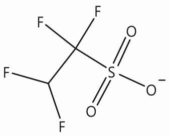
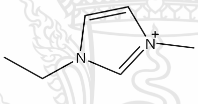
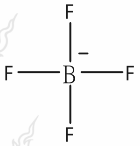
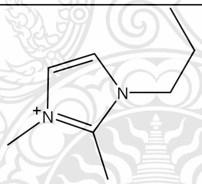
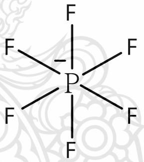
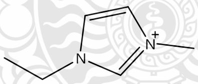
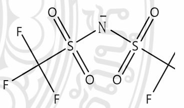
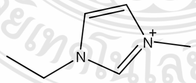
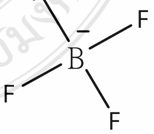
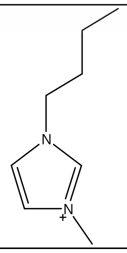
ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid: Imidazolium based ILs – Cation	Ionic liquid: Imidazolium based ILs – Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
1.	1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide			-20.5	-19.8
2.	1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate			-18.4	-16.2
3.	1-ethyl-3-methylimidazolium iodide		I^-	-15.2	-10.5
4.	1-butyl-3-methylimidazolium iodide		I^-	-12.0	-10.5
5.	1-methyl-3-propylimidazolium bromide		Br^-	-11.5	-9.4
6.	1,3-dimethyl imidazolium bis((trifluoromethyl) sulfonyl)amide			-19.2	-15.1
7.	1-heptyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyls ulfonyl)amide			-17.6	-16.9
8.	1-butyl-3-methylimidazolium			-20.9	-15.4

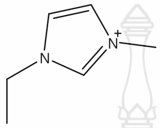
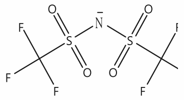
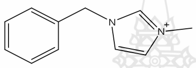
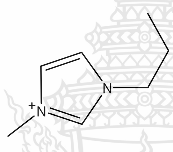
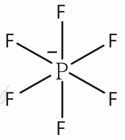
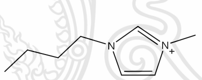
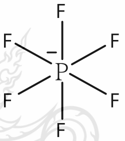
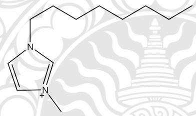
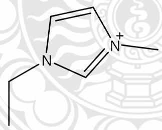
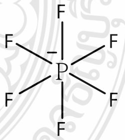
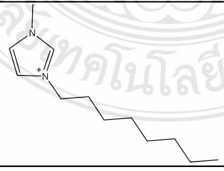
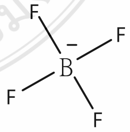
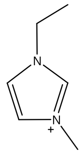
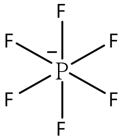
ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Imidazolium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
9.	1-butyl-3-methylimidazolium bromide		Br^-	-25.7	-20.1
10.	1-methyl-3-pentyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide			-10.8	-8.7
11.	1-benzyl-3-methyl imidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate			-29.5	-11.5
12.	1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-imidazolium chloride		Cl^-	-24.8	-21.9
13.	1-benzyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate			-20.4	-19.2
14.	1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide		Br^-	-17.2	-15.6
15.	1-dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate			-29.5	-28.1

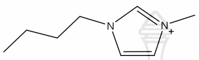
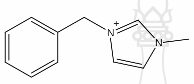
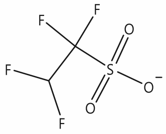
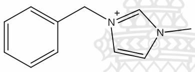
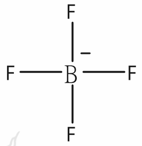
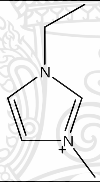
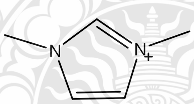
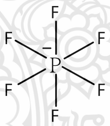
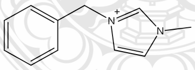
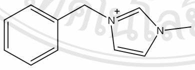
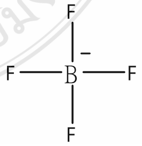
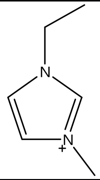
ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid Imidazolium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
16.	1-decyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate			-28.4	-22.5
17.	1-benzyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate			-15.4	-16.4
18.	1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate			-24.1	-20.5
19.	1,2-dimethyl-3-propylimidazolium hexafluorophosphate			-19.2	-15.9
20.	1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide			-21.3	-18.5
21.	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate			-30.0	-20.8
22.	1-butyl-3-methylimidazolium chloride		Cl^-	-25.9	-19.7

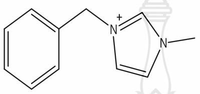
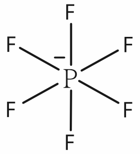
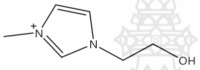
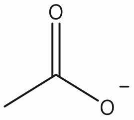
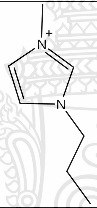
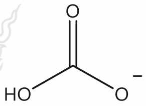
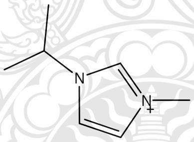
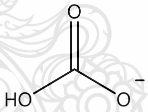
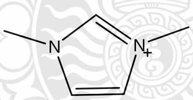
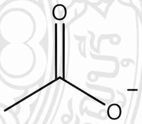
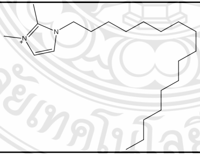
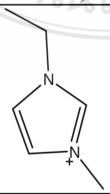
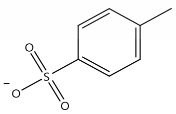
ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid		ΔH	ΔG
		Imidazolium based ILs		(kcal/mol)	(kcal/mol)
		Cation	Anion		
24.	1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide			-19.5	-10.1
25.	1-benzyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride		Cl^{-}	-24.6	-23.2
26.	1-methyl-3-propyl imidazolium hexafluorophosphate			-26.8	-25.9
27.	1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate			-15.8	-13.7
28.	1-methyl-3-octyl imidazolium chloride		Cl^{-}	-12.5	-11.8
29.	1-dodecyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate			-56.2	-45.7
30.	1-methyl-3-octyl imidazolium tetrafluoroborate			-63.1	-60.1
31.	1-ethyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate			-64.8	-63.1

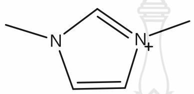
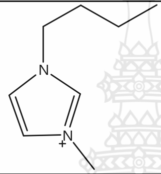
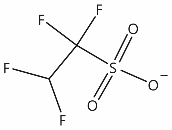
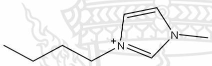
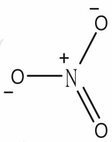
ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

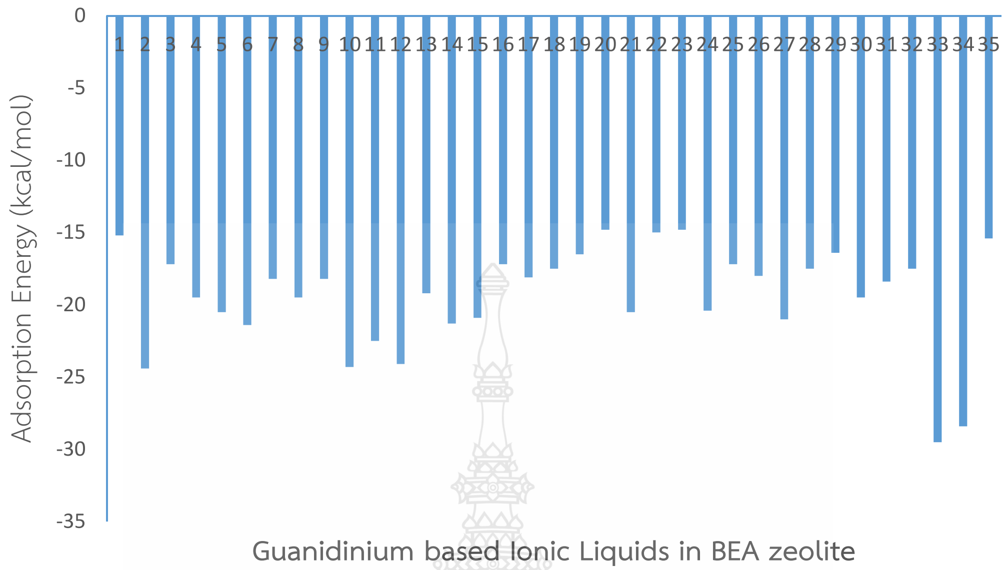
No	Name	Ionic liquid Imidazolium based ILs Cation	 Anion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
32.	1-hexyl-3-methyl imidazolium iodide		I^-	-88.7	-87.5
33.	1-benzyl-3-methyl imidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate			-99.4	-90.9
34.	1-benzyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate			-78.2	-75.7
35.	1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride		Cl^-	-64.5	-60.8
36.	3,3'-(butane-1,4-diyl)bis(1-methyl-1H-imidazolium) hexafluorophosphate(V)			-45.6	-43.1
37.	1-decyl-3-methyl imidazolium bromide		Br^-	-52.1	-48.1
38.	1-hexadecyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate			-52.9	-48.2
39.	1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide		Br^-	-63.4	-56.8

ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
		Imidazolium based ILs			
		Cation	Anion		
40.	1-benzyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate			-89.7	-86.5
41.	1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium acetate			-45.8	-40.5
42.	1-metyl-3-propyl imidazolium hydrogen carbonate			-47.9	-40.2
43.	1-isopropyl-3-methyl imidazolium hydrogen carbonate			-34.0	-33.5
44.	1,3-dimethyl imidazolium acetate			-60.4	-50.7
45.	1-hexadecyl-2,3-dimethylimidazolium bromide		Br^-	-90.6	-55.9
46.	1-ethyl-3-methyl imidazolium 4-methylbenzenesulfonate			-65.8	-60.2

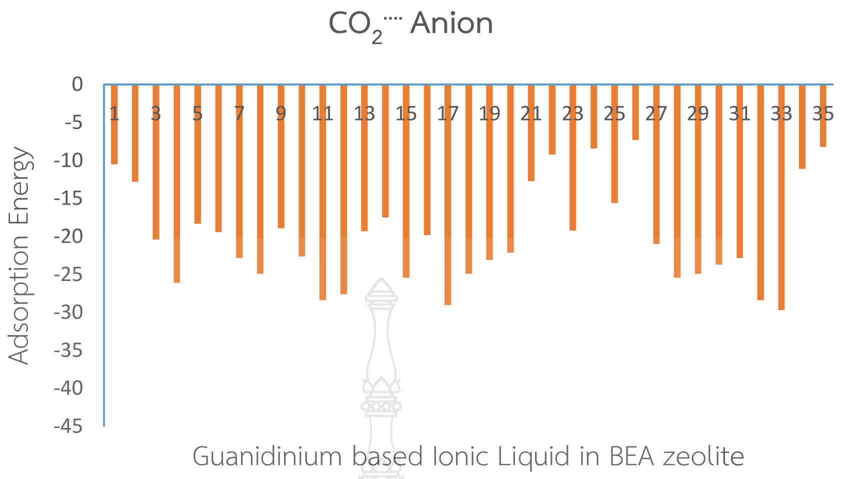
ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ค่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ถูกห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite)

No	Name	Ionic liquid		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
		Imidazolium based ILs			
		Cation	Anion		
48.	1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide		Br^-	-93.1	-87.5
49.	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate			-80.1	-75.9
50.	1-butyl-3-methylimidazolium nitrate			-48.1	-32.8



รูปที่ 4.2 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1

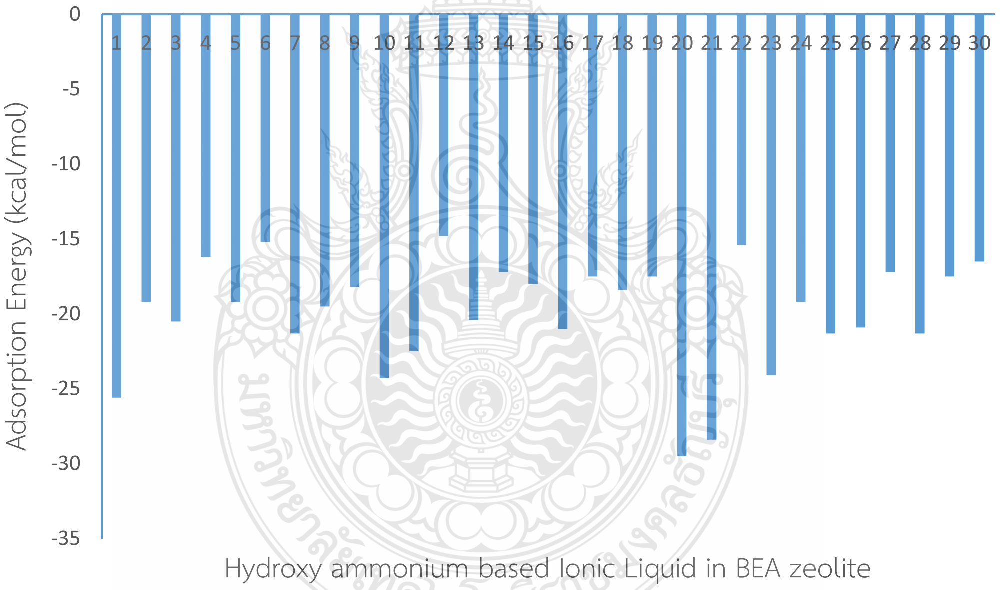
จากค่าพลังงานการดูดซับพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้า ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1 พบว่ามีค่าเอนทาลปีของการดูดซับอยู่ระหว่าง -15 ถึง -30 kcal/mol (ดังแสดงในรูปที่ 4.2) ซึ่งเป็นค่าพลังงานการดูดซับที่สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) จึงสรุปได้ว่า ของเหลวไอออนิกชนิด กัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้า ลำดับที่ 1 ถึง 35 เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง ในทางตรงกันข้ามการดูดซับของลำดับที่ 36 ถึง 50 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับมากกว่า -30 kcal/mol ซึ่งนับว่าเป็นการดูดซับที่มากเกินไปไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน เพราะจะเกิดปัญหาการคายซับ (desorption) ที่ยากต้องให้พลังงานความร้อนแก่ของเหลวไอออนิกเพื่อช่วยให้การคายซับเกิดขึ้น ซึ่งนับเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย



รูปที่ 4.3 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1

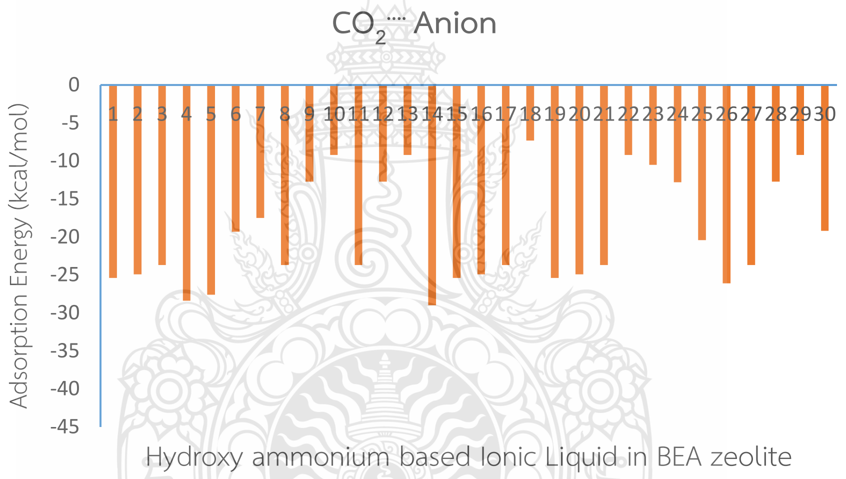
รูปที่ 4.4 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2···Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 35 ของตาราง 4.1

เนื่องจากของเหลวไอออนิกประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกและลบ เราได้คำนวณพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เฉพาะกับสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (รูปที่ 4.3) และเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (รูปที่ 4.4) ของของเหลวไอออนิกชนิดกัวนิดิเนียม (Guanidinium based Ionic liquids) แล้วพบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกด์มีแนวโน้มในการดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบมากกว่าเพราะมีค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -10 ถึง -20 kcal/mol ในทางตรงกันข้ามก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกน้อย ค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -3 ถึง -10 kcal/mol จึงสรุปได้ว่าหากต้องการเพิ่มพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการเพิ่มความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) ในทางตรงกันข้ามหากต้องการลดพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการลดความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group)

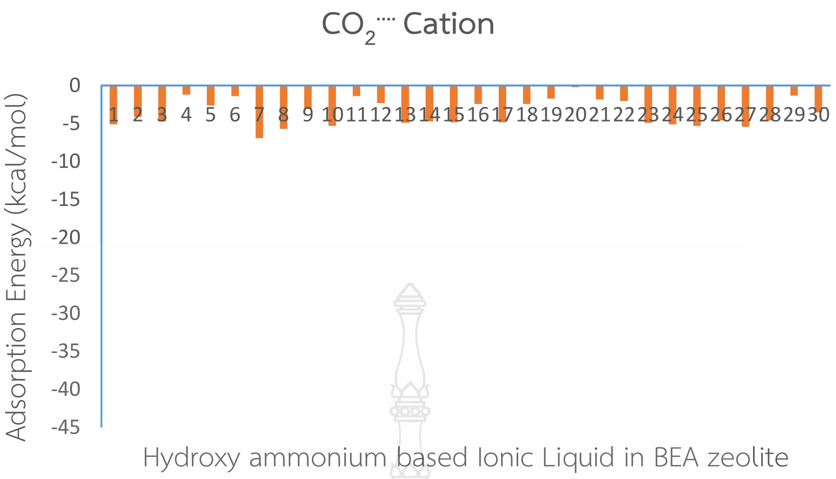


รูปที่ 4.5 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2

จากการคำนวณพบว่าค่าพลังงานการดูดซับพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้า ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับอยู่ระหว่าง -12 ถึง -30 kcal/mol ซึ่งเป็นค่าพลังงานการดูดซับที่สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) จึงสรุปได้ว่า ของเหลวไอออนิกชนิด ไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้า ลำดับที่ 1 ถึง 30 เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง ในทางตรงกันข้ามการดูดซับของลำดับที่ 31 ถึง 50 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับมากกว่า -30 kcal/mol ซึ่งนับว่าเป็นการดูดซับที่มากเกินไปไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานจริง เพราะจะเกิดปัญหาการคายซับ (desorption) ที่ยาก ต้องให้พลังงานความร้อนแก่ของเหลวไอออนิกเพื่อช่วยให้การคายซับเกิดขึ้น ซึ่งนับเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย

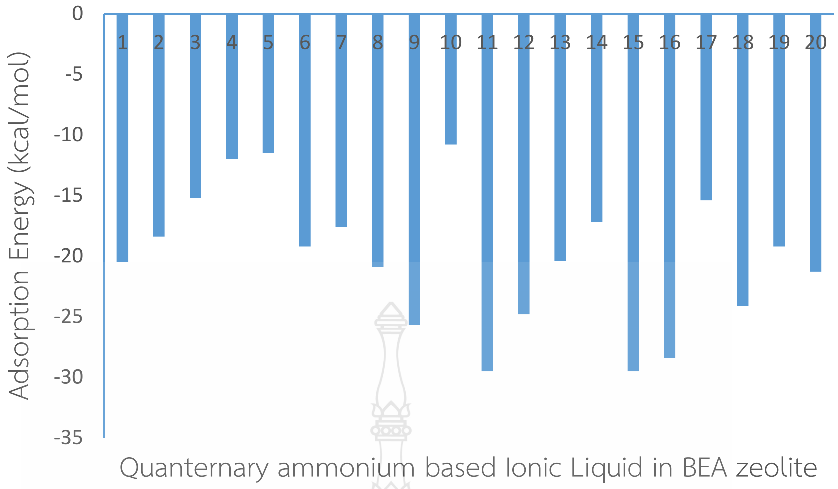


รูปที่ 4.6 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2····Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2



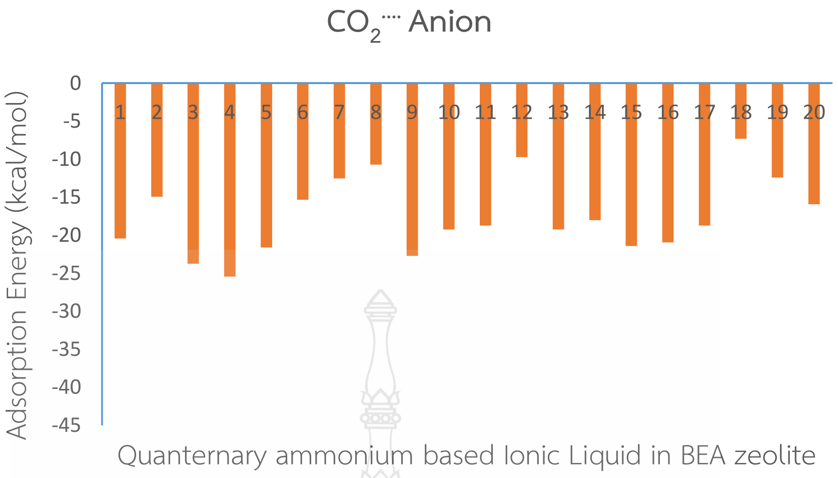
รูปที่ 4.7 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2····Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซี แอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 30 ของตาราง 4.2

เนื่องจากของเหลวไอออนิกประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกและลบ เราได้คำนวณพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เฉพาะกับสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (รูปที่ 4.6) และเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (รูปที่ 4.7) ของของเหลวไอออนิกชนิดไฮดรอกซีแอมโมเนียม (Hydroxy ammonium based Ionic liquids) แล้วพบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกด์มีแนวโน้มในการดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบมากกว่าเพราะมีค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -10 ถึง -30 kcal/mol ในทางตรงกันข้ามก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกน้อย ค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -3 ถึง -5 kcal/mol จึงสรุปได้ว่าหากต้องการเพิ่มพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการเพิ่มความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) ในทางตรงกันข้ามหากต้องการลดพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการลดความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group)

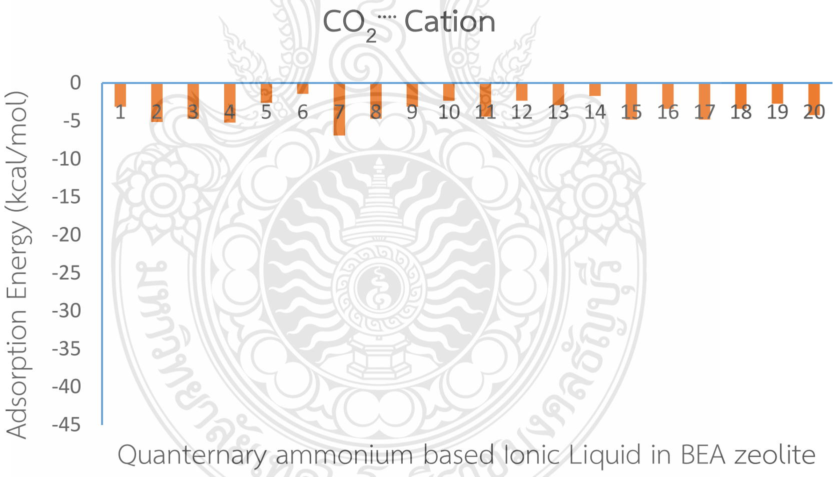


รูปที่ 4.8 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3

จากการคำนวณพบว่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับอยู่ระหว่าง -13 ถึง -30 kcal/mol ซึ่งเป็นค่าพลังงานการดูดซับที่สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) จึงสรุปได้ว่า ของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้า ลำดับที่ 1 ถึง 20 เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง ในทางตรงกันข้ามการดูดซับของลำดับที่ 21 ถึง 50 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับมากกว่า -30 kcal/mol ซึ่งนับว่าเป็นการดูดซับที่มากเกินไปไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานจริง เพราะจะเกิดปัญหาการคายซับ (desorption) ที่ยาก ต้องให้พลังงานความร้อนแก่ของเหลวไอออนิกเพื่อช่วยให้การคายซับเกิดขึ้น ซึ่งนับเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย



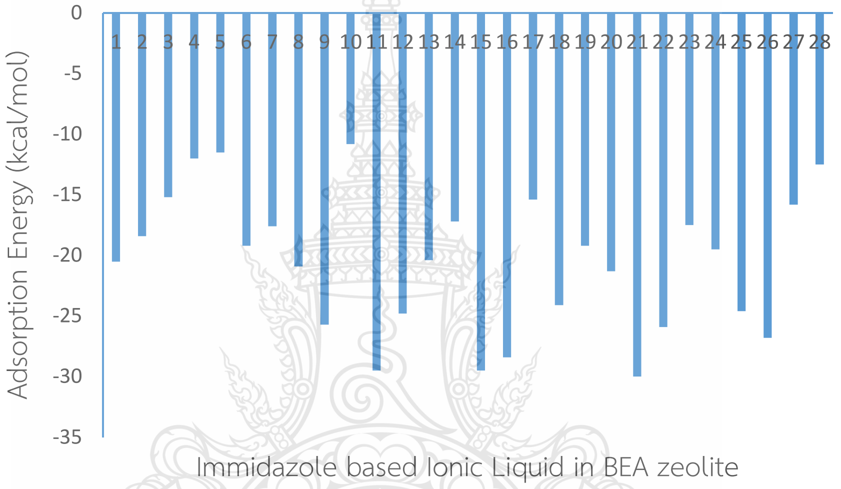
รูปที่ 4.9 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3



รูปที่ 4.10 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2···Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม (Quaternary ammonium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 20 ของตาราง 4.3

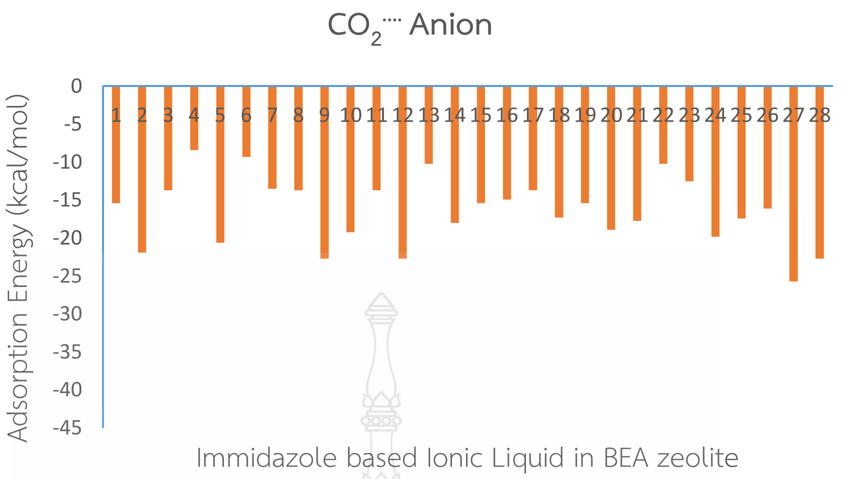
เนื่องจากของเหลวไอออนิกประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกและลบ เราได้คำนวณพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เฉพาะกับสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (รูปที่ 4.9) และเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (รูปที่ 4.10) ของของเหลวไอออนิกชนิดควอเทอร์นารี่แอมโมเนียม

(Quaternary ammonium based Ionic liquids) แล้วพบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกด์มีแนวโน้มในการดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบมากกว่าเพราะมีค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -12 ถึง -25 kcal/mol ในทางตรงกันข้ามก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกน้อย ค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -2 ถึง -5 kcal/mol จึงสรุปได้ว่าหากต้องการเพิ่มพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการเพิ่มความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) ในทางตรงกันข้ามหากต้องการลดพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการลดความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group)

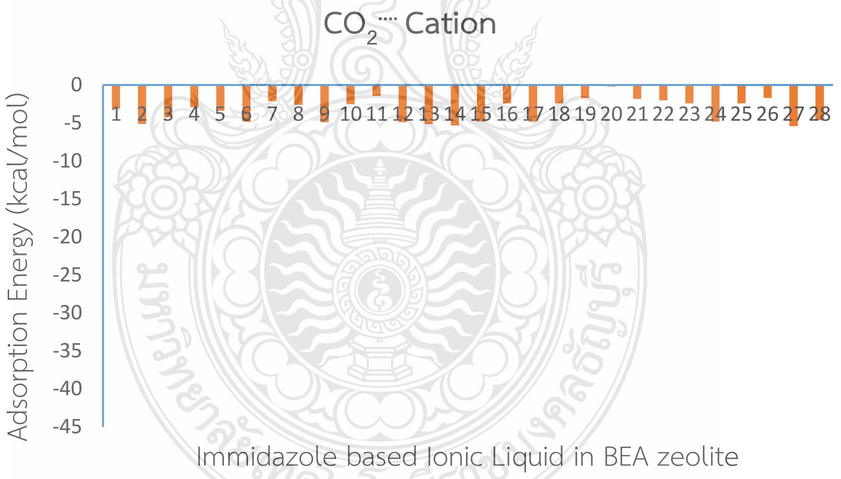


รูปที่ 4.11 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจาก ลำดับที่ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4

จากการคำนวณพบว่าพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกกลุ่มของอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าลำดับที่ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับอยู่ระหว่าง -12 ถึง -30 kcal/mol ซึ่งเป็นค่าพลังงานการดูดซับที่สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) จึงสรุปได้ว่าชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้า ลำดับที่ 1 ถึง 20 เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง ในทางตรงกันข้ามการดูดซับของลำดับที่ 29 ถึง 50 มีค่าเอนทาลปีของการดูดซับมากกว่า -30 kcal/mol ซึ่งนับว่าเป็นการดูดซับที่มากเกินไปไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานจริง เพราะจะเกิดปัญหาการคายซับ (desorption) ที่ยาก ต้องให้พลังงานความร้อนแก่ของเหลวไอออนิกเพื่อช่วยให้การคายซับเกิดขึ้น ซึ่งนับเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย



รูปที่ 4.12 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (CO_2···Anion) ของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจากลำดับที่ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4



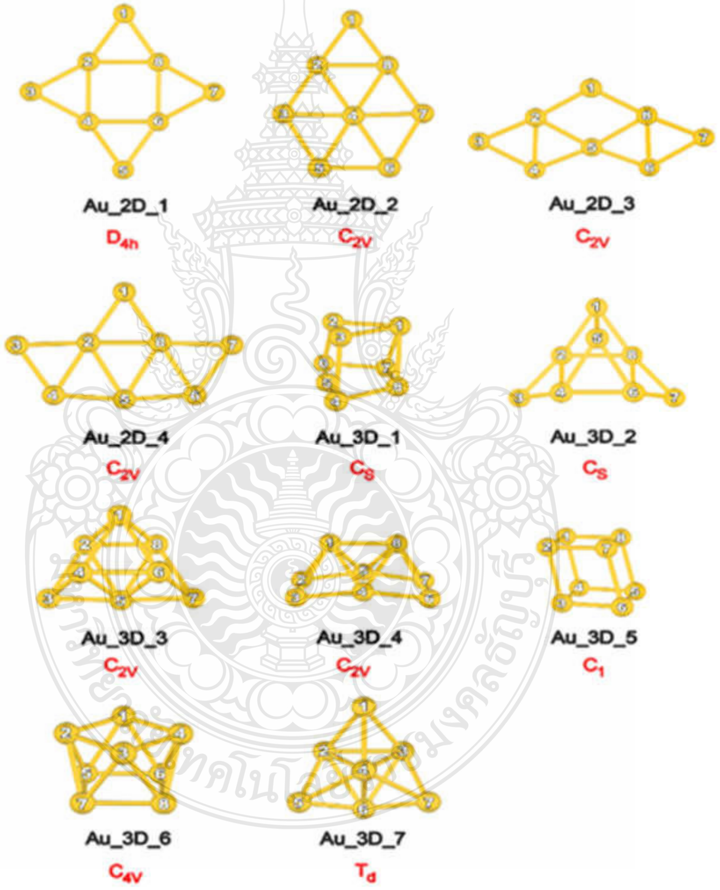
รูปที่ 4.13 พลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (CO_2···Cation) ของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) ที่ห่อหุ้มด้วยซีโอไลต์ชนิดเบต้าจากลำดับที่ 1 ถึง 28 ของตาราง 4.4

เนื่องจากของเหลวไอออนิกประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกและลบ เราได้คำนวณพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เฉพาะกับสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ (รูปที่ 4.12) และเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (รูปที่ 4.13) ของของเหลวไออนิกชนิดอิมิดาโซล (Imidazolium based Ionic liquids) แล้วพบว่าก๊าซคาร์บอนไดออกด์มีแนวโน้มในการดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบมากกว่าเพราะมีค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -8 ถึง -25 kcal/mol ในทางตรงกันข้ามก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับบนสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกน้อย ค่าพลังงานดูดซับอยู่ในช่วง -2 ถึง -5 kcal/mol จึงสรุปได้ว่าหากต้องการเพิ่มพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการเพิ่มความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) ในทางตรงกันข้ามหากต้องการลดพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ควรทำการลดความเป็นลบให้แก่บนสารอินทรีย์ที่มีประจุลบ เช่นเพิ่มหมู่แทนที่ที่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

4.2 การศึกษาการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโครงสร้างระดับนาโนของทองและทอง/พาลาเดียม

ในการศึกษานี้เรานำเสนอว่าการกำจัดเบนซิลแอลกอฮอล์ออกจากก๊าซชีวภาพสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรของ Au_8 และ Au_6Pd_2 ผลการทดลองของขั้นตอนเริ่มแรกคือการค้นหาโครงสร้าง Au_8 ด้วยโปรแกรม Gupta many-body empirical potential โดยสามารถคำนวณได้โครงสร้าง Au_8 จำนวน 11 โครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูงดังนี้



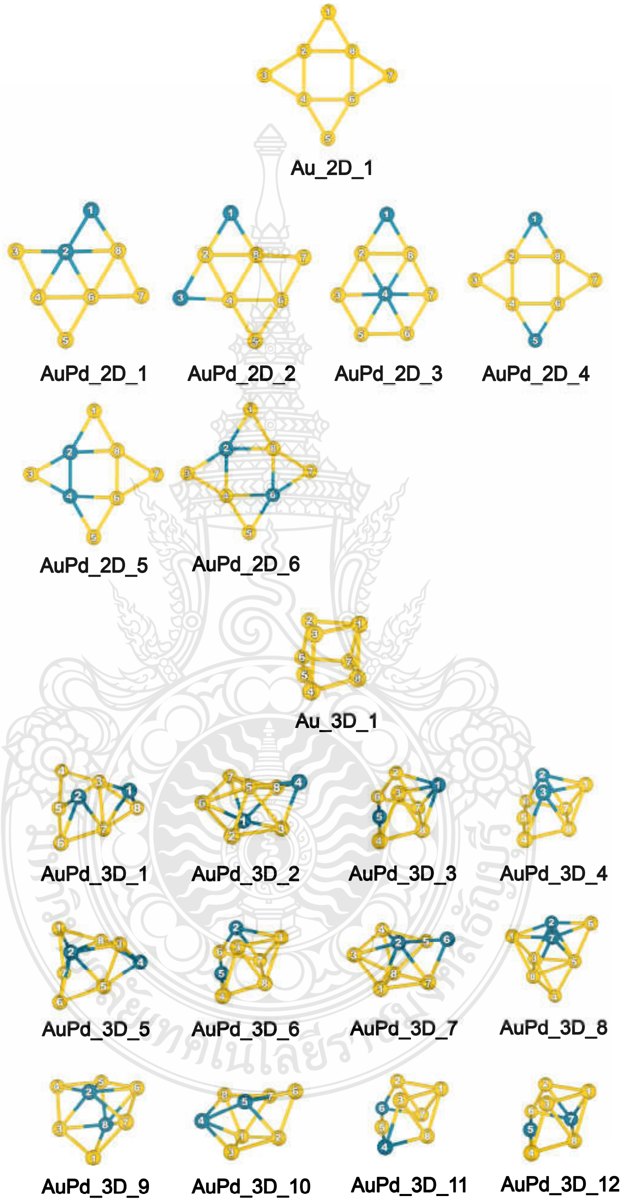
รูปที่ 4.14 โครงสร้างที่เสถียร 11 โครงสร้างของ Au_8 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่าง ๆ

จากการคำนวณต่อเนื่องด้วย DFT/6-31G** พบว่า Au_2D_1 ในรูปที่ 4.14 เป็นโครงสร้างของ Au_8 ที่เสถียรที่สุดโดยทั้ง 11 โครงสร้างมีพลังงานดังนี้

ตารางที่ 4.5 พลังงานสัมพัทธ์ (relative energy) ของ Au_8 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่างๆ

Structure	Energy (kcal/mol)
Au_2D_1	0.0
Au_2D_2	12.3
Au_2D_3	31.0
Au_2D_4	18.9
Au_3D_1	3.8
Au_3D_2	14.4
Au_3D_3	20.1
Au_3D_4	12.8
Au_3D_5	26.3
Au_3D_6	15.3
Au_3D_7	7.4

ผลการคำนวณเพื่อสร้าง Au_6Pd_2 ด้วยโปรแกรม Gupta many-body empirical potential ได้โครงสร้าง 20 โครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูงดังนี้

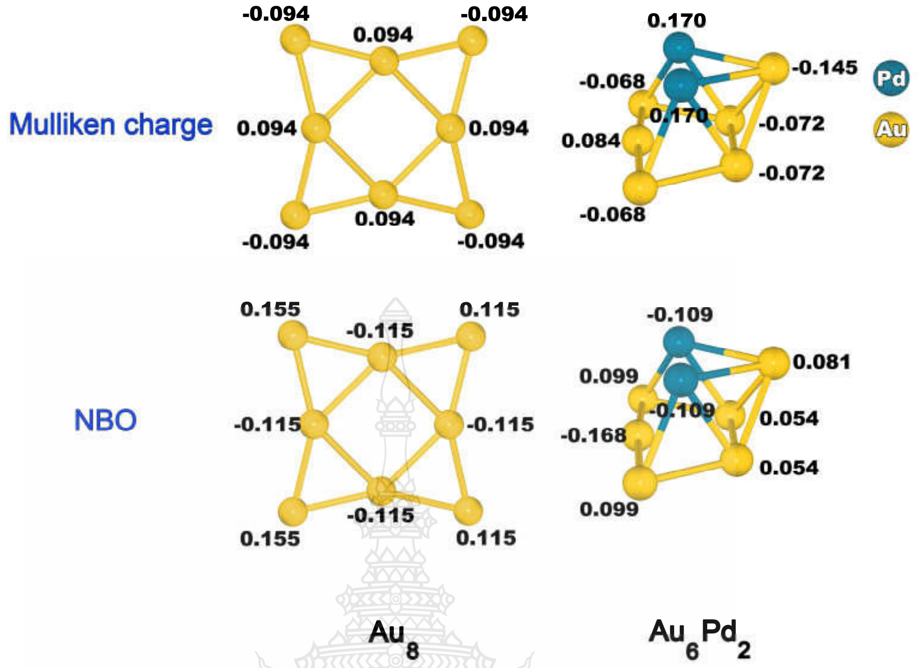


รูปที่ 4.15 โครงสร้างที่เสถียรของของ Au_6Pd_2 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่าง ๆ

จากการคำนวณพลังงานของโครงสร้าง Au_6Pd_2 ในรูป 4.15 ด้วย DFT/6-31G** พบว่าโครงสร้าง Au_3D_4 เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด โดยทั้ง 18 โครงสร้างมีพลังงานดังนี้

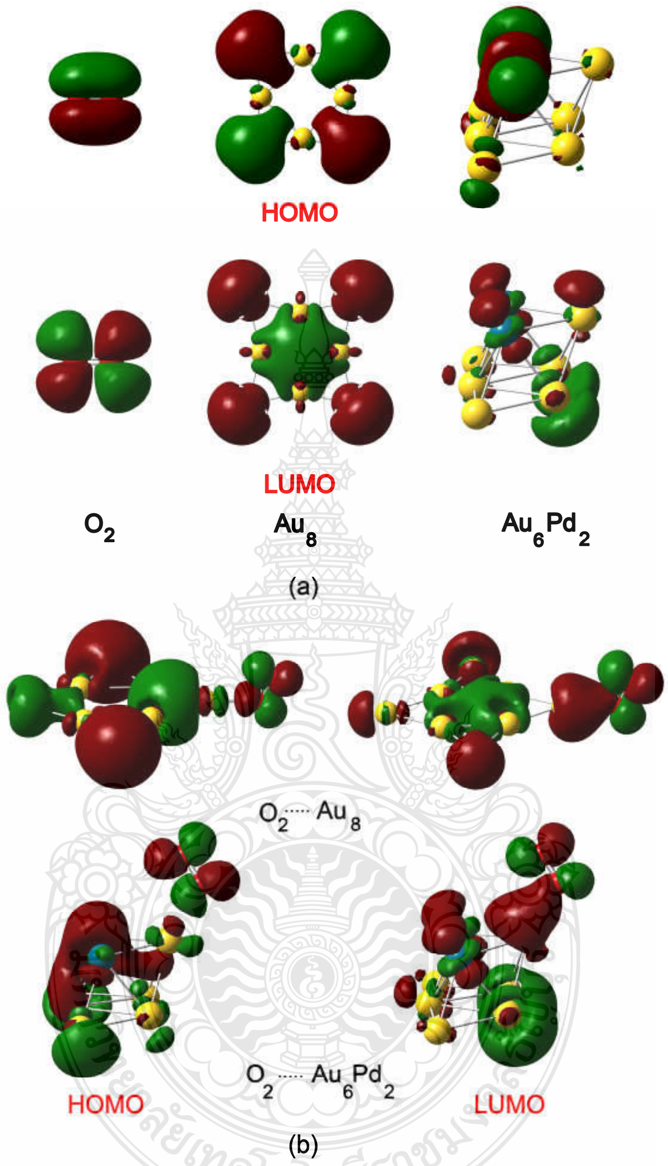
ตารางที่ 4.6 พลังงานสัมพัทธ์ (relative energy) ของ Au_6Pd_2 ในรูปแบบของไอโซเมอร์ต่างๆ

Structure	Energy
AuPd_2D_1	2.85
AuPd_2D_2	27.04
AuPd_2D_3	33.10
AuPd_2D_4	40.91
AuPd_2D_5	55.92
AuPd_2D_6	8.00
AuPd_3D_1	7.84
AuPd_3D_2	3.62
AuPd_3D_3	15.39
AuPd_3D_4	0.00
AuPd_3D_5	4.05
AuPd_3D_6	5.55
AuPd_3D_7	7.48
AuPd_3D_8	9.76
AuPd_3D_9	12.99
AuPd_3D_10	5.36
AuPd_3D_11	24.26
AuPd_3D_12	6.36



รูปที่ 4.16 Mulliken charge และ NBO ของ Au8 และ Au_6Pd_2 ที่เสถียรที่สุด

จากผลการคำนวณหา Mulliken charge ของ Au_8 และ Au_6Pd_2 ในรูป 4.16 พบว่า อิเล็กตรอนมีชอบที่จะรวมตัวบริเวณส่วนของโครงสร้างที่มียอดมุมแหลม (apex site or low coordinated gold atom) ทำให้อะตอมในบริเวณดังกล่าวมีค่าประจุเป็นลบซึ่งตรงกับผลการทดลอง [29-31] ในทางตรงกันข้าม ผลการคำนวณด้วย Natural Bond Analysis (NBO) พบว่า อิเล็กตรอนจะรวมตัวบริเวณด้านข้างของโครงสร้าง (high coordinated gold atom) จึงสามารถสรุปได้ว่า Mulliken charge เหมาะกับการคำนวณการกระจายตัวของอิเล็กตรอนบน Au_8 และ Au_6Pd_2 บทบาทของพาลาเดียมคือเพิ่มการกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากพาราเดียมไปสู่อะตอมของทองที่ใกล้ที่สุดซึ่งจะช่วยกระตุ้น O_2 ได้ดีมากยิ่งขึ้นในขั้นตอนต่อไป

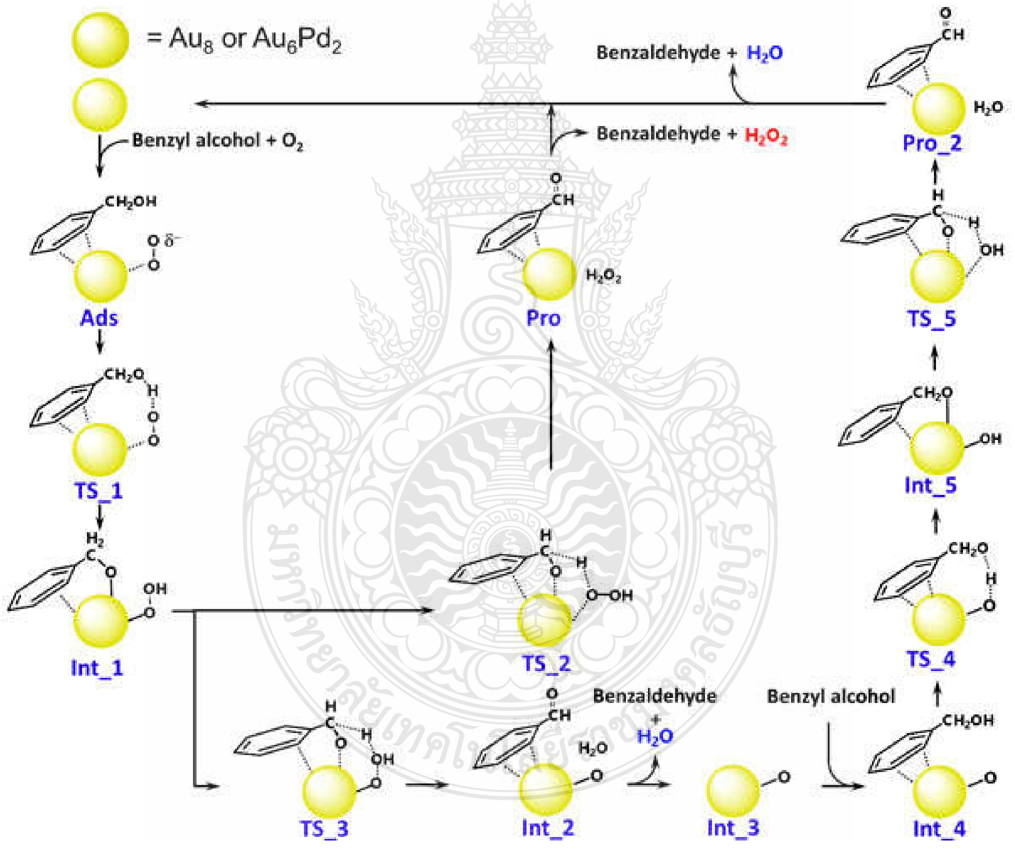


รูปที่ 4.17 (a) HOMO และ LUMO ของ O_2 , Au_8 และ Au_6Pd_2 (b) ออร์บิทอลของการดูดซับ O_2 บน Au_8 และ Au_6Pd_2

จากผลการคำนวณในรูป 4.17 แสดงออร์บิทอลของการดูดซับ O_2 บน Au_8 และ Au_6Pd_2 แสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนรวมตัวกันมากส่วนของโครงสร้างที่มียอดมุมแหลม (รูป 4.13 (a)) ซึ่งให้ผลเหมือนกับการคำนวณ Mulliken charge ในขั้นตอนที่แล้ว เป็นการยืนยันอีกครั้งว่าว่าการกระจายตัว

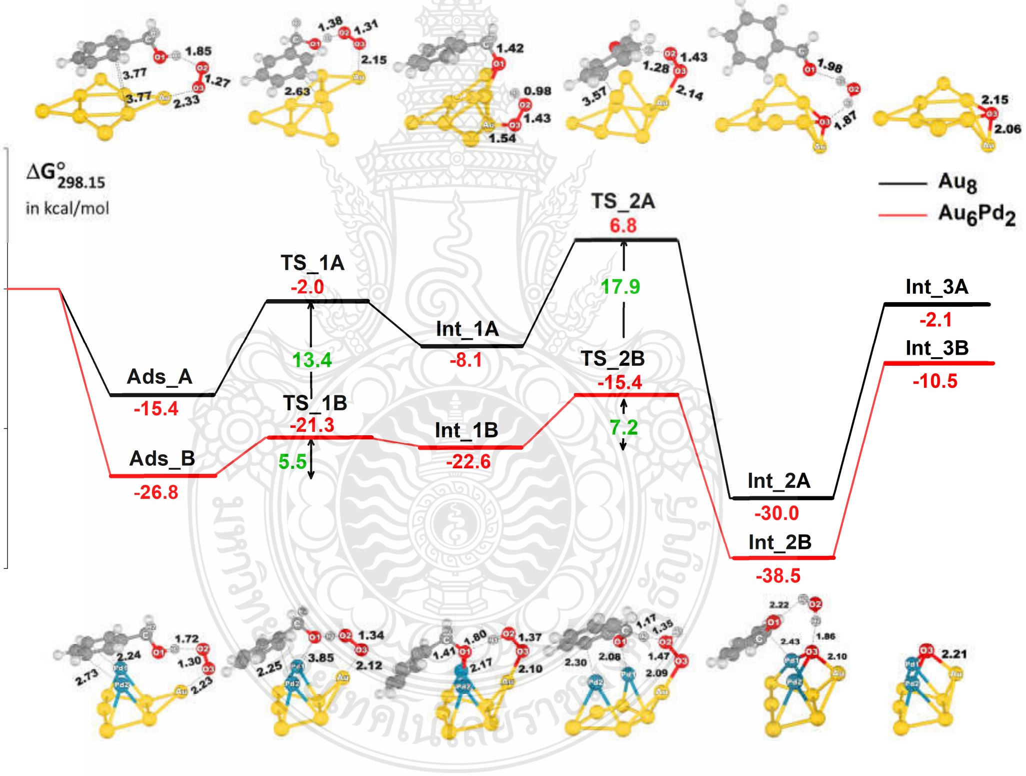
ของอิเล็กตรอนบน Au_8 และ Au_6Pd_2 นั้นเป็นการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอและอิเล็กตรอนมักรวมตัวกันมากส่วนของโครงสร้างที่มีอะตอมใกล้เคียงจำนวนน้อย (low-coordinated atom) หรือตั้งอยู่บริเวณยอดมุมแหลมจากนั้นเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังโมเลกุล O_2 (รูป 4.17 (b)) ทำให้โมเลกุลของ O_2 เกิดความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซิลดีไฮด์

ขั้นตอนต่อไปคือการศึกษากลไกการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Au_8 และ Au_6Pd_2 ที่คำนวณได้จากขั้นตอนก่อนหน้านี้ โดยผลการคำนวณด้วยระเบียบวิธีควอนตัมให้ผลเป็นดังนี้



รูปที่ 4.18 กลไกปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ด้วย Au_8 และ Au_6Pd_2

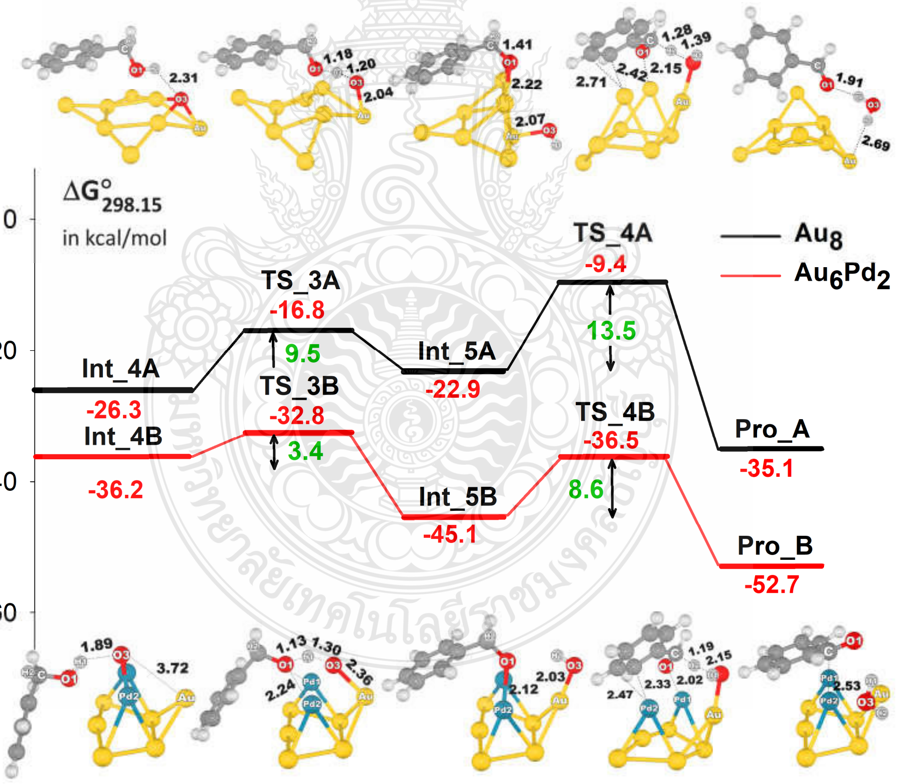
กระบวนการในรูป 4.18 นั้นถูกคำนวณพลังงานที่เกี่ยวข้องกับกลไกของปฏิกิริยาแอโรบิกออกซิเดชั่นของเบนซิลแอลกอฮอล์ หรือพลังงานอิสระของปฏิกิริยา ($\Delta G^{\circ}_{298.15}$) โดยเริ่มจากที่มี เบนซิลแอลกอฮอล์และออกซิเจน ถูกดูดซับบน Au_8 และ Au_6Pd_2 อิเล็กตรอนจาก Au จะถ่ายเทมาที่โมเลกุลของออกซิเจน (O_2) ก็จะกลายเป็น Superoxo-like spesies ซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูง (Ads_A และ Ads_B) จากนั้นเกิดที่สภาวะทรานซิชัน (TS_1A และ TS_1B) โดย Superoxo-like spesies ดึงอะตอมไฮโดนเจนมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของเบนซิลแอลกอฮอล์ ซึ่ง Superoxo-like spesies เปลี่ยนเป็นเป็น Hydroperoxy-like spesies (Int_1A และ Int_B) ขั้นตอนนี้ใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) 13.4 และ 5.5 kcal/mol จากนั้น Hydroperoxy-like spesies จะดึงอะตอมไฮโดรเจนมาจากเบนซิลแอลกอฮอล์มาอีก 1 อะตอม (TS_2A และ TS_2B) จนในที่สุดเบนซิลแอลกอฮอล์ถูกเปลี่ยนเป็นเบนซิลดีไฮด์ (Int_2A และ Int_2B) ขั้นตอนนี้ใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) 17.9 และ 7.2 kcal/mol



รูปที่ 4.19 กลไกปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์ด้วย Au_8 และ Au_6Pd_2

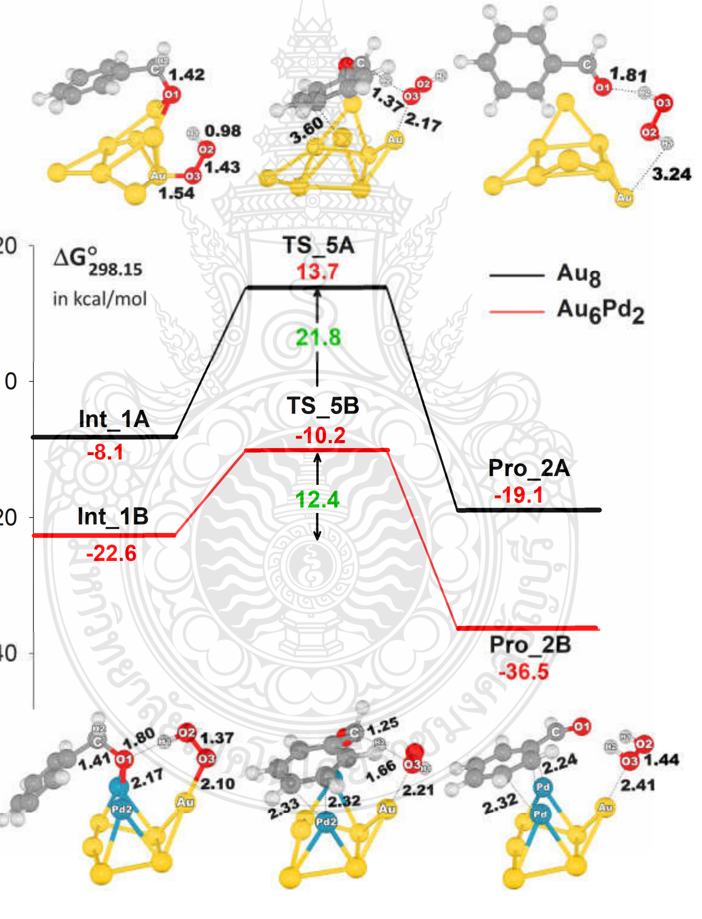
จากผลการคำนวณเราสามารถสรุปได้ว่ากลไกปฏิกิริยาการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Au_8 และ Au_6Pd_2 เกิดขึ้นโดยมีการดึงอะตอมไฮโดรเจนมาจากเบนซิลแอลกอฮอล์สองครั้ง โดยการดึงอะตอมไฮโดรเจนครั้งที่สองจะเป็นขั้นกำหนดอัตราเพราะใช้พลังงานกระตุ้น (E_a) สูงกว่าการดึงอะตอมไฮโดรเจนครั้งที่หนึ่งและ Au_6Pd_2 สามารถเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดีกว่า Au_8 เพราะใช้พลังงานกระตุ้นน้อยกว่าอย่างมีนัยสำคัญ

ขั้นตอนต่อไปเป็นการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst regeneration) ด้วยการใช้เบนซิลแอลกอฮอล์มาเปลี่ยนอะตอมออกซิเจน (atomic oxygen) บน Au_8 และ Au_6Pd_2 (Int_4A และ Int_4B) ออกไปในรูปของน้ำ (Pro_A และ Pro_B) ส่วนเบนซิลแอลกอฮอล์จะถูกเปลี่ยนเป็นเบนซัลดีไฮด์ จากผลการคำนวณในรูปที่ 4.20 พบว่าพลังงานกระตุ้นในขั้นตอนนี้มีค่า 9.5 และ 13.5 kcal/mol บน Au_8 ซึ่งมีค่ามากกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบน Au_6Pd_2 (3.4 และ 8.6 kcal/mol) เราสามารถสรุปได้ว่าการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบน Au_6Pd_2 เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าบน Au_8 เพราะใช้พลังงานกระตุ้นน้อยกว่าอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.20 กลไกการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst regeneration) โดยการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์และน้ำบน Au_8 และ Au_6Pd_2

ปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ถูกศึกษาด้วยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมเหมือนดังขั้นตอนที่ผ่านมาเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดสารเคมีไม่พึงประสงค์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au_8 และ Au_6Pd_2 จากผลการคำนวณในรูป 4.21 เราพบว่าเบนซิลแอลกอฮอล์สามารถเกิดปฏิกิริยากับ Hydroperoxy-like spesies จนเกิดเป็นเบนซัลดีไฮด์และไฮโดรเจรเปอร์ออกไซด์ (Int_1A ถึง Pro_2A และ Int_1B ถึง Pro_2B) การคำนวณในการศึกษานี้พบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารไม่พึงประสงค์จะเกิดขึ้นได้ยากมากเพราะใช้พลังงานกระตุ้นสูง (21.8 และ 12.4 kcal/mol) ผลการคำนวณนี้ย้ำอีกครั้งให้เห็นถึงประโยชน์ของการใช้ Au_8 และ Au_6Pd_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์



รูปที่ 4.21 กลไกปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) โดยการเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วย Au_8 และ Au_6Pd_2

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ระเบียบวิธีเคมีคำนวณ (Computational Chemistry) ถูกนำมาใช้ในการพัฒนาวัสดุโครงสร้างระดับนาโนเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากก๊าซชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม และพบว่าของเหลวไอออนิกที่ถูกห่อหุ้มด้วยสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตชนิดซีโอไลต์เบต้า (BEA zeolite) สามารถนำมาใช้ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature) ในการศึกษานี้ของเหลวไอออนิกที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีประจุสุทธิเป็นบวก และสารประกอบอินทรีย์หรือสารประกอบอนินทรีย์ที่มีประจุเป็นลบถูกแบ่งออกเป็น 4 ชนิดคือ กัวนิดินีน ไฮดรอกซิลแอมโมเนียม อิมิดาโซล และควอเทอร์นารีแอมโมเนียมของเหลวไอออนิก แต่อย่างไรก็ตาม ผลการคำนวณพลังงานเอนทาลปี (ΔH) และ พลังงานอิสระ (ΔG) ของการดูดซับดังกล่าวด้วยของเหลวไอออนิกบางชนิดเช่นกลุ่มอิมิดาโซลมีพลังงานการดูดซับมากเกิน -30 กิโลแคลลอรี่ต่อโมล ซึ่งนับว่าไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานจริง เพราะอาจทำให้เกิดการคายความร้อนสูงออกมาจากวัสดุดูดซับ อาจต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายเกี่ยวกับระบบหล่อเย็นและระบบรักษาความปลอดภัย รวมทั้งการคายซับ (desorption) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากวัสดุดูดซับเกิดขึ้นได้ยาก ต้องใช้พลังงานความร้อนเพื่อกระตุ้นให้เกิดการคายซับ ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย

การศึกษาด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคำนวณช่วยกลั่นกรองหาชนิดของเหลวที่มีจำนวนหลากหลายชนิด และลดขั้นตอนการลองถูกลองผิด อาจช่วยลดงบประมาณค่าดำเนินการและสารเคมีได้ เนื่องจากของเหลวไอออนิกมีราคาสูง จากผลการวิจัยพบว่าปัจจัยที่สำคัญของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คืออันตรกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนออกไซด์และไอออนที่มีประจุลบบนของเหลวไอออนิก จากผลการคำนวณเราสามารถแนะนำได้ว่าการเพิ่มหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) ของประจุลบบนของเหลวไอออนิกถูกปรับปรุงให้ดูดซับได้ดียิ่งขึ้น โดยพบว่าหมู่ให้อิเล็กตรอนชนิดอีเธอร์นั้น เพิ่มความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิก ด้วยพลังงานในการดูดซับที่อยู่ในช่วงระหว่าง -15 ถึง -30 kcal/mol ในขณะที่หมู่ฟังก์ชันประจุบวกจะไม่ส่งผลกระทบต่อพลังงานการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนของเหลวไอออนิกอย่างมีนัยสำคัญ

การกำจัดเบนซิลแอลกอฮอล์ออกจากก๊าซชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรของ Au_8 และ Au_6Pd_2 ถูกศึกษาโดยใช้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัม (Quantum chemistry) ผลการคำนวณพบว่าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นแบบเป็นหลายขั้นตอน (step wise mechnism) เริ่มจากโลหะทองรับอิเล็กตรอนจากโลหะพาลาเดียมเพื่อไปกระตุ้นโมเลกุลของออกซิเจนบน Au_8 และ Au_6Pd_2 เกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ไลทต์สปีชีย์ (Peroxide-like spesies) ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดนี้ที่จะไม่กระตุ้นให้โมเลกุลของออกซิเจนมีความว่องไวสูงมากจนเปลี่ยนแตกตัวเป็นอะตอมออกซิเจน (atomic oxygen) พาลาเดียมมีบทบาทเพิ่มการกระจายตัวของอิเล็กตรอนไปสู่อะตอมของทองที่อยู่ในตำแหน่งใกล้ที่สุดซึ่งจะช่วยกระตุ้นโมเลกุลของออกซิเจนได้ดีมากยิ่งขึ้น การกระจายตัวของอิเล็กตรอนดังกล่าวมีผลให้สภาวะทรานซิชัน (Transition state) มีความเสถียรมากขึ้น ส่งผลให้พลังงานการกระตุ้น (E_a) ของการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดบน Au_6Pd_2 ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่เกิดบน Au_8

จากนั้นกลไกปฏิกิริยาดำเนินต่อไปโดยเปอร์ออกไซด์ไลทต์สปีชีย์ทำหน้าที่ดึงอะตอมไฮโดรเจนจากเบนซิลแอลกอฮอล์สองครั้งจนเกิดเบนซัลดีไฮด์และน้ำ โดยการดึงอะตอมไฮโดรเจนครั้งที่สองคือขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) เพราะใช้พลังงานกระตุ้นมากกว่าการดึงอะตอมไฮโดรเจนในครั้งแรกอย่างมีนัยสำคัญ การศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงพบว่ามีความเป็นไปได้น้อยที่จะเกิดสารไม่พึงประสงค์หรือไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เพราะเป็นขั้นตอนที่ใช้พลังงานการกระตุ้น (E_a) สูงสามารถที่จะทำปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมได้โดยตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะเนื่องจากมีพลังงานการกระตุ้นที่ต่ำผลการคำนวณนี้ย้ำอีกครั้งให้เห็นถึงประโยชน์ของการใช้ Au_8 และ Au_6Pd_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเปลี่ยนเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นเบนซัลดีไฮด์

บรรณานุกรม

[1] Y. Santosh, T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, and V. Rana, “Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques–a review”, *Bioresource Technology*, vol. 95, pp. 1—10, October 2004.

[2] N. Abatzoglou, and S. Boivin, “A review of biogas purification processes”, *Biofuels Bioproduct Biorefing*, vol. 3, pp. 42–71, December 2009.

[3] R. L. VekariyaS, “A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations”. *Journal of Molecular Liquids,* vol. 227, pp. 44–60, February 2017.

[4] R. Ramaraj, and N. Dussadee, “Biological Purification Process for Biogas Using Algae Cultures: A review”, *International Journal of Sustainable Energy*, vol. 4, pp. 20–32, January 2015.

[5] M. Balat and H. Balat, “Biogas as a Renewable Energy Source—A Review” *Energy Sources, Part A,* vol. 31, pp.1280–1293, May 2009.

[6] *Biogas Production Plan Quality Control and Usability for Industry*, Department of Industrial work, Ministry of Energy, THAILAND.

[7] W. Kamospas, A. Asanakham, and T. Kiatsiriroat, “Adsorption of CO_2 in Biogas with Amine Solution for Biomethane Enrichment”, *Journal of Engineering and Technological Sciences,* vol. 48, pp. 231–241, May 2016.

[8] ERDI, *Biogas Upgrading for Biomethane Production*. Research Report, Energy Research and Development Institute Nakornping, offer to Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, THAILAND.

[9] M. B. Shiflett, A. M. S. Niehaus, and A. Yokozeki. “Separation of CO_2 and H_2S Using Room- Temperature Ionic Liquid [bmim][$MeSO_4$]”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, pp. 4785–4793, July 2010.

[10] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, and T. Foo, “Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 16654–16663, December 2008.

[11] Y. Chen, F. Mutelet, and J –N. Jaubert, “Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 372, pp. 26–33, June 2014.

[12] R. Ratti, “Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis”, *Advances in Chemistry*, pp. 1–16, October 2014.

[13] M. Smiglak, J. M. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D. R. MacFarlane and R. D. Rogers, “Ionic liquids for energy, materials, and medicine”, *Chemical Communications*, vol 50, pp. 9228–9250, May 2014.

[14] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simonf and C. A. Angellg, “Energy applications of ionic liquids”, *Energy & Environmental Science journal*, vol. 7, pp. 232–250, August 2014.

[15] M. Althuluth, J. P. Overbeek, H. J. van Wees, L. F. Zubeir, W. G. Haije, A. Berrouk, C. J. Peters and C. K. Kroon, “Natural gas purification using supported ionic liquid membrane, Journal of Membrane”, *Journal of Membrane Science,* vol. 484, pp. 80–86, June 2015.

[16] A. Haghtalab and A. Afsharpour, “Solubility of CO_2 + H_2S gas mixture into different aqueous N-1 methyldiethanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 406, pp. 10–20, November 2015.

[17] F. Rezaei and C. W. Jones, “Stability of Supported Amine Adsorbents to SO_2 and NO_x in Postcombustion CO_2 Capture. 1. Single-Component Adsorption”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 12192–12201, July 2013.

[18] F. Rezaei and C. W. Jones, “Stability of Supported Amine Adsorbents to SO_2 and NO_x in Postcombustion CO_2 Capture. 2. Multicomponent Adsorption”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 12103–12110, July 2014.

[19] E. D. Bates, R. D. Mayton, N. Ioanna, and J. H. Davis, Jr. “CO_2 Capture by a Task-Specific Ionic Liquid”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 926–927, January 2002.

[20] S. Raeissi and C. J. Peters, “Carbon Dioxide Solubility in the Homologous 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Family”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, pp. 382–386, December 2009.

[21] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, “Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 7315-7320, June 2002.

[22] B. M. Weckhuysen and J. Yu. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews,* vol. 44, pp. 7022-7024, September 2015.

[23] J. Huang, A. Riisager, R. W. Berg, R. Fehrmann. "Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 279, pp. 170–176, January 2008.

[24] B. Liu and Y. Liu, "Characterization of functionalized imidazolium ionic liquids and their application in SO_2 absorption". *Environmental Engineering Science*, vol. 33 (6), pp. 384-393, June 2016.

[25] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, and J. Čejka. "Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives". *Chemical Reviews,* vol. 114, pp. 4807-4837, Febyarary 2014.

[26] H. L. Ngo, E. Hoh, T. A. Foglia, "Improved synthesis and characterization of saturated branched-chain fatty acid isomers". *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 114, pp. 213-221, November 2012.

[27] S. Makul, "Forensic analysis of soil sample by the X - ray diffraction (XRD) method". pp. 108-120, 2014.

[28] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, (2555). X –ray Diffactometer (XRD), สืบค้นได้จาก http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray

[29] M. Zhou, C. Li, J. Fang, "Noble-Metal Based Random Alloy and Intermetallic Nanocrystals: Syntheses and Applications". *Chemical Rev*iews, vol. 121, pp. 736-795, September 2021.

[30] L. Zhang, Z. Xie, J. Gong. "Shape-controlled synthesis of Au–Pd bimetallic nanocrystals for catalytic applications". *Chemical Society Reviews*, vol. 45, pp. 3916-3934. April 2016.

[31] T. Ma, F. Liang, "Au–Pd Nanostars with Low Pd Content: Controllable Preparation and Remarkable Performance in Catalysis", *Journal of Physical Chem C*, vol. 124 (14), pp. 7812-7822, March 2020.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล

ภาคผนวก

โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เบต้า (Crystal Structure of Beta Zeolite)

Translational Vectors

20.02	0.00	0.00
0.00	19.90	0.00
0.00	0.00	13.39

Unit cell of BEA zeolite

Si	8.46	1.12	8.89
Si	1.55	18.77	2.20
Si	11.57	11.07	4.50
Si	18.47	8.83	11.19
Si	11.57	18.77	4.50
Si	18.47	1.12	11.19
Si	8.46	8.83	8.89
Si	1.55	11.07	2.20

Si	6.15	0.55	10.85
Si	8.46	1.12	8.89
Si	1.55	18.77	2.20
Si	11.57	11.07	4.50
Si	18.47	8.83	11.19
Si	11.57	18.77	4.50
Si	18.47	1.12	11.19
Si	8.46	8.83	8.89
Si	1.55	11.07	2.20
Si	6.15	0.55	10.85
Si	14.43	18.68	12.97
Si	15.60	1.22	6.27
Si	5.59	8.73	0.42
Si	4.42	11.17	7.11
Si	2.45	1.25	0.36

Si	7.57	18.65	7.05
Si	17.58	11.20	13.03
Si	12.46	8.70	6.33
Si	17.58	18.65	13.03
Si	12.46	1.25	6.33
Si	2.45	8.70	0.36
Si	7.57	11.20	7.05
Si	1.43	0.54	10.90
Si	8.58	19.36	4.21
Si	18.59	10.49	2.48
Si	11.44	9.41	9.17
Si	18.59	19.36	2.48
Si	11.44	0.54	9.17
Si	1.43	9.41	10.90
Si	8.58	10.49	4.21
Si	3.73	1.17	8.99

Si	6.28	18.73	2.30
Si	16.29	11.12	4.39
Si	13.74	8.78	11.08
Si	16.29	18.73	4.39
Si	3.73	8.78	8.99
Si	6.28	11.12	2.30
Si	8.46	16.47	9.00
Si	1.55	3.43	2.31
Si	11.56	6.52	4.38
Si	18.47	13.38	11.07
Si	11.56	3.43	4.38
Si	18.47	16.47	11.07
Si	8.46	13.38	9.00
Si	1.55	6.52	2.31
Si	6.16	17.31	10.90
Si	3.85	2.59	4.21

Si	13.86	7.36	2.48
Si	16.17	12.54	9.17
Si	13.86	2.59	2.48
Si	16.17	17.31	9.17
Si	6.16	12.54	10.90
Si	3.85	7.36	4.21
Si	5.52	16.46	0.42
Si	4.49	3.44	7.11
Si	14.51	6.51	12.97
Si	15.53	13.39	6.28
Si	14.51	3.44	12.97
Si	15.53	16.46	6.28
Si	5.52	13.39	0.42
Si	4.49	6.51	7.11
Si	2.41	16.45	0.40
Si	7.60	3.44	7.09

Si	17.61	6.50	12.98
Si	12.43	13.39	6.29
Si	17.61	3.44	12.98
Si	12.43	16.45	6.29
Si	2.41	13.39	0.40
Si	7.60	6.50	7.09
Si	1.41	17.30	10.95
Si	8.60	2.59	4.26
Si	18.61	7.36	2.44
Si	11.42	12.54	9.13
Si	18.61	2.59	2.44
Si	11.42	17.30	9.13
Si	1.41	12.54	10.95
Si	8.60	7.36	4.26
Si	3.75	16.45	9.11
Si	6.27	3.45	2.42

Si	16.28	6.50	4.27
Si*	13.76	13.40	10.97
Si	16.28	3.45	4.27
Si	13.76	16.45	10.97
Si	3.75	13.40	9.11
Si	6.27	6.50	2.42
O	7.46	1.06	10.11
O	2.55	18.84	3.42
O	12.56	11.01	3.27
O	17.47	8.89	9.96
O	12.56	18.84	3.27
O	17.47	1.06	9.96
O	7.46	8.89	10.11
O	2.55	11.01	3.42
O	6.17	1.17	12.33
O	3.84	18.73	5.64

O	13.85	11.12	1.06
O	16.19	8.78	7.75
O	13.85	18.73	1.06
O	16.19	1.17	7.75
O	6.17	8.78	12.33
O	3.84	11.12	5.64
O	4.02	1.18	0.39
O	5.99	18.72	7.08
O	16.00	11.13	13.00
O	14.03	8.77	6.30
O	16.00	18.72	13.00
O	14.03	1.18	6.30
O	4.02	8.77	0.39
O	5.99	11.13	7.08
O	1.94	1.22	12.24
O	8.07	18.68	5.55

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

O	18.08	11.17	1.15
O	11.95	8.73	7.84
O	18.08	18.68	1.15
O	11.95	1.22	7.84
O	1.94	8.73	12.24
O	8.07	11.17	5.55
O	2.30	1.08	9.69
O	7.71	18.82	2.99
O	17.72	11.03	3.70
O	12.31	8.87	10.39
O	17.72	18.82	3.70
O	12.31	1.08	10.39
O	2.30	8.87	9.69
O	7.71	11.03	2.99
O	4.88	1.10	10.09
O	5.14	18.80	3.40

O	15.15	11.05	3.29
O	14.89	8.85	9.98
O	15.15	18.80	3.29
O	14.89	1.10	9.98
O	4.88	8.85	10.09
O	5.14	11.05	3.40
O	7.49	16.79	10.21
O	2.52	3.11	3.52
O	12.53	6.84	3.17
O	17.50	13.06	9.87
O	12.53	3.11	3.17
O	17.50	16.79	9.87
O	7.49	13.06	10.21
O	2.52	6.84	3.52
O	6.18	16.81	12.41
O	3.83	3.09	5.72

O	13.85	6.86	0.97
O	16.19	13.04	7.67
O	13.85	3.09	0.97
O	16.19	16.81	7.67
O	6.18	13.04	12.41
O	3.83	6.86	5.72
O	3.96	16.81	0.39
O	6.05	3.09	7.08
O	16.06	6.86	13.00
O	13.98	13.04	6.31
O	16.06	3.09	13.00
O	13.98	16.81	6.31
O	3.96	13.04	0.39
O	6.05	6.86	7.08
O	1.82	16.69	12.34
O	8.19	3.21	5.65

O	18.20	6.74	1.04
O	11.83	13.16	7.73
O	18.20	3.21	1.04
O	11.83	16.69	7.73
O	1.82	13.16	12.34
O	8.19	6.74	5.65
O	2.34	16.76	9.78
O	7.67	3.14	3.09
O	17.68	6.81	3.61
O	12.35	13.09	10.30
O	17.68	3.14	3.61
O	12.35	16.76	10.30
O	2.34	13.09	9.78
O	7.67	6.81	3.09
O	4.90	16.73	10.14
O	5.11	3.17	3.45

O	15.12	6.78	3.24
O	14.91	13.12	9.93
O	15.12	3.17	3.24
O	14.91	16.73	9.93
O	4.90	13.12	10.14
O	5.11	6.78	3.45
O	6.10	18.88	10.89
O	3.91	1.01	4.19
O	13.92	8.93	2.50
O	16.11	10.96	9.19
O	13.92	1.01	2.50
O	16.11	18.88	9.19
O	6.10	10.96	10.89
O	3.91	8.93	4.19
O	1.54	18.87	11.02
O	8.47	1.03	4.32

O	18.48	8.92	2.37
O	11.55	10.98	9.06
O	18.48	1.03	2.37
O	11.55	18.87	9.06
O	1.54	10.98	11.02
O	8.47	8.92	4.32
O	8.33	2.54	8.17
O	1.68	17.36	1.48
O	11.69	12.49	5.21
O	18.34	7.41	11.91
O	11.69	17.36	5.21
O	18.34	2.54	11.91
O	8.33	7.41	8.17
O	1.68	12.49	1.48
O	8.18	-0.03	7.85
O	1.83	0.03	1.16

O	11.84	9.92	5.54
O	18.19	9.98	12.23
O	11.84	0.03	5.54
O	18.19	-0.03	12.23
O	8.18	9.98	7.85
O	1.83	9.92	1.16
O	8.05	17.28	7.71
O	1.96	2.61	1.02
O	11.97	7.33	5.67
O	18.06	12.56	12.36
O	11.97	2.61	5.67
O	18.06	17.28	12.36
O	8.05	12.56	7.71
O	1.96	7.33	1.02
O	3.78	2.58	8.25
O	6.23	17.32	1.56

O	16.25	12.53	5.13
O	13.79	7.37	11.83
O	16.25	17.32	5.13
O	13.79	2.58	11.83
O	3.78	7.37	8.25
O	6.23	12.53	1.56
O	3.88	0.01	7.92
O	6.13	-0.01	1.23
O	16.14	9.96	5.46
O	13.90	9.94	12.15
O	16.14	-0.01	5.46
O	13.90	0.01	12.15
O	3.88	9.94	7.92
O	6.13	9.96	1.23
O	3.91	17.33	7.78
O	6.10	2.57	1.08

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

O	16.12	7.38	5.61
O	13.92	12.52	12.30
O	16.12	2.57	5.61
O	13.92	17.33	12.30
O	3.91	12.52	7.78
O	6.10	7.38	1.08
O	-0.07	1.00	10.60
O	10.09	18.90	3.91
O	0.07	10.95	2.78
O	9.94	8.95	9.48
O	0.07	18.90	2.78
O	9.94	1.00	9.48
O	-0.07	8.95	10.60
O	10.09	10.95	3.91
O	-0.08	16.86	10.60
O	10.09	3.04	3.91

O	0.08	6.91	2.78
O	9.93	12.99	9.47
O	0.08	3.04	2.78
O	9.93	16.86	9.47
O	-0.08	12.99	10.60
O	10.09	6.91	3.91
O	8.39	14.92	8.65
O	1.62	4.97	1.95
O	11.63	4.97	4.74
O	18.40	14.92	11.43
O	3.77	14.92	8.65
O	6.24	4.97	1.96
O	16.25	4.97	4.73
O	13.78	14.92	11.43
O	5.77	14.92	0.77
O	4.24	4.97	7.47

O	14.25	4.97	12.61
O	15.78	14.92	5.92
O	2.17	14.92	0.82
O	7.84	4.97	7.51
O	17.85	4.97	12.57
O	12.18	14.92	5.87

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวจิตรลดา คชสีห์

วันเดือนปีเกิด 15 พฤศจิกายน 2538

ที่อยู่ 100/231 หมู่ 1 ตำบลคูคต อำเภอลำลูกกา จังหวัดปทุมธานี 12130

การศึกษา ปริญญาโท สาขาเคมีประยุกต์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี สำเร็จการศึกษา พ.ศ. 2564

เบอร์โทรศัพท์ 09-8416-2366

อีเมล์ jitlada_k@mail.rmutt.ac.th