

การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กจากคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคโนโลยี พลาสมาแบบไม่มีความร้อน

Low Molecular Weight Hydrocarbon Synthesis from Carbon Dioxide (CO₂) Gas via Non-Thermal Plasma Process

ปัทมณ บุนรูม^{1,2} ปิยฉัตร วัฒนชัย¹ สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ^{1,2} และเสฏฐกรณ อุปเสน^{1,2*}

Patiparn Boonruam^{1,2}, Piyachat Wattanachai¹, Soipatta Soisuwan^{1,2} and Settakorn Upasen^{1,2*}

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

¹Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Burapha University

²หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²Research Unit of Developing Technology and Innovation of Alternative Energy for Industries, Burapha University

*Email: settakorn@eng.buu.ac.th

Received: 03 Oct 19

Revised: 13 Nov 19

Accepted: 20 Jan 20

บทคัดย่อ

ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก เช่น มีเทน อีเทน เป็นต้น เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าพลังงานความร้อนสูง สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงตั้งต้นในการเผาไหม้ในโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กจากการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สอาร์กอน 70 เปอร์เซ็นต์ ที่อัดด้วยไอน้ำ ในสภาวะอุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ด้วยเทคโนโลยีพลาสมาแบบไม่มีความร้อน (Non-thermal plasma) ปัจจัยที่ใช้ในการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคโนโลยีพลาสมาแบบไม่มีความร้อน (non-thermal plasma) ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3 ถึง 20 กิโลโวลต์ และขนาดช่องว่างดิสชาร์จพลาสมา (discharge gap) 2 ถึง 7.5 มิลลิเมตร ผลการศึกษาพบว่า ขนาดช่องว่างดิสชาร์จพลาสมาที่แปรผันตามขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางท่อปฏิกิริยา เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อร้อยละการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทน ที่ขนาดท่อปฏิกิริยา 7.5 มิลลิเมตร ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 3 - 20 กิโลโวลต์ เกิดการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วง ร้อยละ 6.5 - 7 ซึ่งความเข้มข้นและร้อยละผลได้ของแก๊สมีเทนที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 2.12×10^{-7} ppm และ 0.08% (โดยประมาณ) ตามลำดับ แก๊สมีเทนสังเคราะห์ที่ผลิตได้มีปริมาณน้อยเนื่องจากแก๊สมีเทนอาจเกิดการแตกสลายอย่างต่อเนื่อง และ/หรือ เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีองค์ประกอบคาร์บอนตั้งแต่ C₂-C₅ ได้ ทั้งนี้อัตราการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₂-C₅ ได้ถูกรายงานเช่นกัน

คำสำคัญ: คาร์บอนไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสังเคราะห์ พลาสมาแบบไม่มีความร้อน

Abstract

Low molecular weight hydrocarbons such as methane and ethane are considered to be a crucial potential alternative energy sources owing to the high magnitude of heating. They are employed as fuel gas feedstocks in many industries which mainly hosting the combustion process. In this study, we aimed to produce such low molecular weight hydrocarbons via the methanation process through the assisting of plasma technology at low temperature. In the methanation reaction, one equivalent mole of carbon dioxide (CO₂) reacted with two moles of hydrogen gas (H₂). The feedstock gas in this work was 30 vol. % CO₂ diluted in inert argon gas, flowing through a DI water saturator at 10 ml/min. The saturated H₂O/CO₂ was activated by non-thermal plasma beam. The electricity potential (E), an energy source generated plasma beam, was varied from 3 to 20 kV. To characterize the qualitative and quantitative output gas, on-line Gas-Chromatography instrument (GC) was connected with the reactor line. The experimental result showed plasma discharge gap related to the diameter of reactor was the key parameter to enhance high CO₂ conversion rate. The highest CO₂ conversion percentage yielded 7 % using the reactor of 7.5 mm in diameter. According to the electrical potential in range of 3 – 20 kV, the CO₂ dissociation was not found significantly different. The concentration and yield percentage of methane (CH₄) were approximately

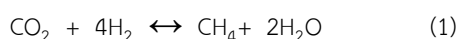
2.12×10^{-7} ppm and 0.08%, respectively. Such low quantity of CH_4 production was detected, it might be due to either a consequence reaction of methane cracking or hydrocarbon polymerization to produce higher molecule of hydrocarbon (C2-C5). The selectivity of C2-C5 production was further reported.

Keywords: carbon dioxide, hydrocarbon, non-thermal plasma, synthesis

1. บทนำ

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในชั้นบรรยากาศเกิดขึ้นได้ทั้งทางธรรมชาติและจากฝีมือมนุษย์ ยกตัวอย่างเช่น กระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง (Fossil Fuel) ที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี โรงไฟฟ้าถ่านหิน การเผาไหม้ขยะชุมชน เป็นต้น จากการรายงานของหน่วยงาน IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) [1] ระบุว่า แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศมีปริมาณเพิ่มขึ้นทุกปี โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สเรือนกระจกที่ทำให้เกิดพลังงานความร้อนสะสมในบรรยากาศของโลกมากที่สุด ในบรรดาแก๊สเรือนกระจกชนิดอื่น ๆ และเป็นผลกระทบโดยตรงต่ออุณหภูมิของผิวโลกและชั้นบรรยากาศที่เพิ่มความรุนแรงมากยิ่งขึ้น (อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 1.5°C ต่อปี) ดังนั้น การจัดการของเสียแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งที่ภาคอุตสาหกรรม ชุมชน และสังคม ให้การตระหนักอย่างต่อเนื่อง

การเปลี่ยนแก๊สเสียทิ้งคาร์บอนไดออกไซด์จากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ ให้กลายเป็นสารที่มีมูลค่าเพิ่มสามารถกระทำได้โดยการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์ [2, 3] เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งถูกนำไปใช้เป็นส่วนตั้งต้นในโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ หรือสามารถนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ผลิตเป็นแก๊สเชื้อเพลิงมีเทน (CH_4) [4, 5] แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโมเลกุลที่มีความเสถียรสูงและจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 1,600-2,000 เคลวิน ในการสลายพันธะคู่ ($\text{O}=\text{O}$) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอื่น ๆ ได้ ปัจจุบัน นักวิจัยได้พัฒนาเทคโนโลยีสมัยใหม่เพื่อใช้สลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กล่าวคือ เทคโนโลยีพลาสมา (plasma technology) พลาสมา มีประสิทธิภาพทางความร้อนและความคุ้มค่าสูง เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วในสภาวะความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ พลาสมาสามารถแบ่งประเภทตามอุณหภูมิออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ เทอร์มัลพลาสมา (thermal plasma) และนอนเทอร์มัลพลาสมา (non-thermal plasma) เทอร์มัลพลาสมาหรือเรียกอีกอย่างว่า พลาสมาความร้อน เป็นพลาสมาที่อุณหภูมิของโมเลกุลมีค่าเท่ากับอุณหภูมิของแก๊สสูงถึง 1000 เคลวิน ต่างจากนอนเทอร์มัลพลาสมาหรือพลาสมาแบบไม่มีความร้อน ที่อุณหภูมิโดยรอบโมเลกุลที่ต่ำกว่าหรือ

เกือบจะเท่ากับอุณหภูมิห้อง ทั้งนี้ พลาสมาแบบไม่มีความร้อน จะมีการปล่อยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง 1-10 eV (อุณหภูมิห้อง) ไปสลายพันธะคู่ $\text{O}=\text{O}$ ที่มีค่า energy breakdown อยู่ที่ 5.5 eV ได้ ปัจจุบันที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลาย CO_2 ด้วยพลาสมาแบบไม่มีความร้อน [6] อาทิเช่น ชนิดของแก๊สตัวพา ขนาดความยาวและช่องว่างการปลดปล่อยพลาสมา กำลังไฟฟ้าป้อน อัตราการไหล องค์ประกอบของแก๊สผสม ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม รูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ตัวอย่างงานวิจัยของ กูชิง เซน และคณะ [7] ได้ทำการสลายตัวของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 บนตัวรองรับ NiO พบว่า อัตราการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) เกิดได้ดีสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/TiO_2 ที่เตรียมด้วยพลาสมาอาร์กอน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยพลาสมาอาร์กอนนี้ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (O_2 vacancies) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่มากพอจะช่วยในการดูดซับอะตอมของออกซิเจนจากโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดียิ่งขึ้น งานวิจัยของ โคจา และคณะ [8] ได้อธิบายความสำคัญของพฤติกรรมการทำงานร่วมกันระหว่างพลาสมาชนิด Dielectric Barrier Discharge (DBD) กับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุอยู่ภายในโซนของการปลดปล่อยพลาสมา จะเพิ่มขีดความสามารถของการชน (collision effect) กันระหว่างไอออน อะตอม และโมเลกุล อีกทั้งยังช่วยเพิ่มปฏิกิริยาบนพื้นผิวและความเข้มข้นไฟฟ้าได้ดี

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาขั้นเบื้องต้นของกระบวนการสังเคราะห์เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำ เช่น มีเทน เป็นต้น จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบไม่มีความร้อนชนิด Dielectric Barrier Discharge (DBD) ซึ่งจะทำการทดสอบผลกระทบของความต่างศักย์ไฟฟ้า (electrical potential) และขนาดช่องว่างการปลดปล่อยพลาสมา (discharge gap) ต่อการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

งานวิจัยนี้ ได้ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผสมกับแก๊สเฉื่อยอาร์กอนในอัตราส่วน 30 ต่อ 70 โดยปริมาตร โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้เป็นเกรดความบริสุทธิ์สูง (high purity; HP grade)

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

กระบวนการผลิตไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำด้วยเทคโนโลยีพลาสมาแบบไม่มีความร้อน ได้การดำเนินการภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ รูปแบบการจัดเรียงองค์ประกอบของกระบวนการแสดงดังภาพที่ 1 ประกอบด้วย ถังแก๊สผสม CO₂/Ar 30 vol.% เครื่องวัดอัตราการไหล (Mass flow controller; MFC) เครื่องกำเนิดการอิ่มตัวไอน้ำ (Water saturator; WS) ท่อปฏิกรณ์ชนิดแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5, 6 และ 15 มิลลิเมตร ความยาว 30 เซนติเมตร พันด้วยขดลวดทองแดงรอบท่อ (ขั้วแอโนด) และแท่งขดลวดทองแดงบรรจุ

ภายในท่อ (ขั้วแคโทด) เครื่องกำเนิดพลาสมา (Plasma generator; PG) และเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography; GC) โดยการทดลองเริ่มจากแก๊สผสม 30 vol.% CO₂/Ar ด้วยอัตราการไหล 100 mL/min ที่อุณหภูมิ 15 นาที จากนั้น เปิดเครื่องกำเนิดพลาสมาและปรับความต่างศักย์ที่ต้องการทดสอบตั้งแต่ 3 ถึง 20 kV โดยในแต่ละค่าความต่างศักย์ของการทดสอบ จะทำการเก็บตัวอย่างแก๊สผลิตภัณฑ์ทุก ๆ 15 นาที จนครบ 2 ชั่วโมง ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์จะถูกดึงเข้าสู่เครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟีโดยตรง

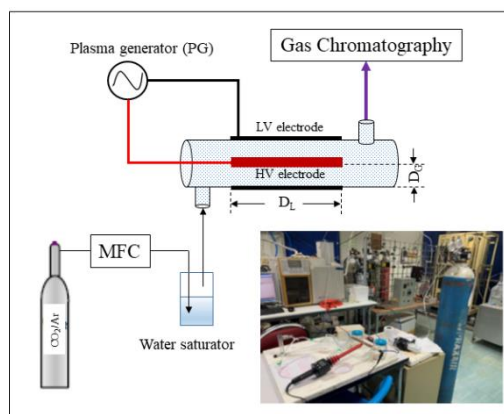


Figure 1 Experimental setup of the tubular dielectric barrier discharge reactor for low molecular weight hydrocarbon synthesis

2.3 การวิเคราะห์ข้อมูล

ชนิดและปริมาณแก๊สทั้งก่อนและหลังจากการทดลองได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี รุ่น Varian model CP-3800 ที่ถูกเชื่อมต่อกับท่อปฏิกรณ์พลาสมา การวิเคราะห์ดำเนินการที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส อัตราการ 10°C/min โดยเครื่องมือแก๊สโครมาโตกราฟีที่ต่อเข้ากับตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และ Thermal Conductivity Detector (TCD) ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ทั้งก่อนและหลังการทดลอง และผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีอนุพันธ์คาร์บอนตั้งแต่ C1 ถึง C5 ถูกนำมาคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (conversion rate) และร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอน (selectivity) และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอน (yield) ดังแสดงในสมการที่ 2-4 ตามลำดับ

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ CH}_4 \text{ หรือ C2-C5 (\%)} = \frac{\text{สัดส่วนโมล CO}_2 \text{ ที่เปลี่ยนเป็น CH}_4 \text{ หรือ C2-C5}}{\text{สัดส่วนโมล CO}_2 \text{ ที่เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ CH}_4 \text{ หรือ C2-C5 (\%)} = \frac{\text{ร้อยละการเลือกเกิด CH}_4 \text{ หรือ C2-C5}}{\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง CO}_2} \times 100 \quad (4)$$

3. สรุปและวิจารณ์ผล

การทดสอบอัตราการไหลแก๊สที่เหมาะสมและการสลายตัวของน้ำ

การตรวจสอบสภาวะอัตราการไหลที่เหมาะสมและความสามารถในการแตกตัวของน้ำในบรรยากาศพลาสมาเป็นขั้นตอนพื้นฐานที่สำคัญ เพื่อใช้ในการคาดการณ์ปริมาณไอน้ำอิมัลชันในแก๊สอาร์กอน และทำให้ทราบจำนวนโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่มีแนวโน้มต่อการเกิดปฏิกิริยาการผลิตรสไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำต่อไป โดยการทดลองได้ใช้แก๊สเฉื่อยอาร์กอนป้อนเข้าสู่ถังปฏิกิริยาปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ที่ติดตั้งเครื่องวัดความชื้นสัมพัทธ์ (Relative humidity; %RH) เพื่อตรวจวัดปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ ณ เวลาต่าง ๆ ณ อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้ ผลกระทบของอัตราการไหลที่มีต่อปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ในแก๊สป้อน แสดงดังรูปที่ 2 (บน) พบว่า ความชื้นสัมพัทธ์ในแก๊สอาร์กอนแห้งมีค่าสูงสุด 80 เปอร์เซ็นต์ (โดยประมาณ) คิดเป็นความชื้นสัมบูรณ์เท่ากับ $18.46 \text{ g H}_2\text{O}/\text{m}^3$ ซึ่งปริมาณความชื้นสัมพัทธ์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโมลของน้ำ [9] และสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของความชื้นในหน่วยหนึ่งส่วนในล้านส่วน (ppm) จากสมการ 5 ได้เท่ากับ 11,309.9 ppm

$$\text{PPM(wet)} = \frac{M_w P_w}{M_d P_{\text{tot}}} \times 10^6 \quad (5)$$

เมื่อ M_w และ M_d เป็นน้ำหนักโมเลกุลของน้ำ (18.02 g/mol) และอาร์กอนแห้ง (39.95 g/mol) ตามลำดับ P_w เป็นความดันไอ (vapor pressure, Pa) ที่อุณหภูมิห้อง P_{tot} เป็นความดันรวม (Pa)

เมื่ออัตราการไหลของแก๊สเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราเร็วของความชื้นสัมพัทธ์ที่เข้าสู่สมดุลลดลง 1.7 %RH ต่อนาที (โดยประมาณ) อย่างไรก็ตาม ในกรณีที่อัตราการไหลของแก๊สดำ ๆ (1 และ 2 ลิตรต่อนาที) ค่าความชื้นสัมพัทธ์ (%RH) มีแนวโน้มลดลงตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นหลังจากถึงจุดอิ่มตัว และที่อัตราการไหลที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ค่าความชื้นสัมพัทธ์เข้าสู่สมดุลช้ากว่าที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วยระยะเวลา 2 เท่า ดังนั้น อัตราการไหลของแก๊สป้อนที่เหมาะสมสำหรับการดำเนินการทดสอบปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำสำหรับท่อปฏิกิริยาปริมาตร 100 มิลลิลิตร ควรอยู่ที่ระหว่าง 50 ถึง 100 มิลลิลิตรต่อนาที

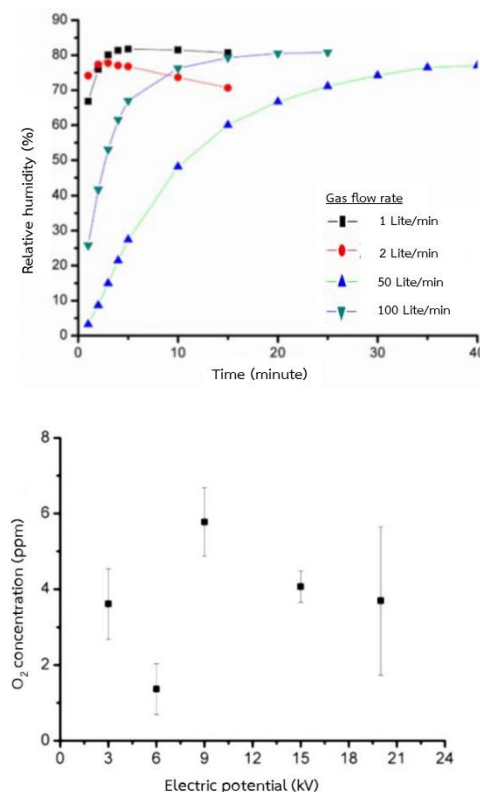


Figure 2 (top) Influence of gas flow rate to a water saturation state and (bottom) water dissociation under the non-thermal plasma

จากผลการตรวจสอบปริมาณความเข้มข้นของไอน้ำอิมัลชันในแก๊สอาร์กอน (11,309.9 ppm) ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบการสลายตัวของโมเลกุลน้ำที่

อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน 100 ml/min ในสภาวะพลาสมาแบบไม่มีความร้อนที่ความต่างศักย์ 3 ถึง 20 กิโลโวลต์ ณ อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ซึ่งผลการวิเคราะห์ดัง

แสดงผลในภาพที่ 2 (ล่าง) พบว่า ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สออกซิเจนที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 2 - 6 ppm และจากการวิเคราะห์ความแปรปรวนของความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 3 ถึง 20 กิโลโวลต์ ทำให้ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ความเชื่อมั่น 95% ($p = 0.05$) เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Jian Luo และคณะ [10] ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าเนื่องจากการแตกตัวของน้ำด้วยเทคโนโลยีพลาสมามีปัจจัยที่สำคัญหลายประการ เช่น พลังงาน อัตราการไหลแก๊สป้อน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และชนิดของเครื่องกำเนิดพลาสมา เป็นต้น

3.2 การทดสอบปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนด้วยพลาสมา

เมื่อทำการทดสอบปฏิกิริยาการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำในแก๊สอาร์กอนอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อวินาที โดยใช้ลำแสงพลาสมาอุณหภูมิต่ำ ณ ความดันบรรยากาศ จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ มีเทน (CH_4) และอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกลุ่มต่ำอื่น ๆ (unknown) ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์และความเข้มข้น

ผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทน ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3 - 20 กิโลโวลต์ และขนาดท่อปฏิกิริยาที่ 2, 3, และ 7.5 มิลลิเมตร แสดงดังภาพที่ 3 (Note: ท่อปฏิกิริยามีขนาดเล็กไม่สามารถให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าได้มากกว่า 10 กิโลโวลต์ เนื่องจากระยะช่องว่างการปลดปล่อยพลาสมาที่ใกล้กันจะทำให้เกิดการช็อตที่เครื่องปฏิกิริยา) ผลการทดลอง พบว่า อัตราการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้เฉลี่ยเท่ากับ 6 % (ภาพที่ 3 (บน)) โดยขนาดท่อปฏิกิริยา 7.5 มิลลิเมตร ให้ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าท่อขนาด 2 และ 3 มิลลิเมตร ประมาณ 50% ทั้งนี้ ระยะช่องว่างการปลดปล่อยพลาสมา (discharge gap) ทำให้ปริมาตรและพื้นที่สัมผัสระหว่างอนุภาคพลาสมากับโมเลกุลป้อนเปลี่ยนแปลงไป เป็นผลให้ความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแตกต่างกันด้วย [8] อย่างไรก็ตาม ความต่างศักย์ไฟฟ้าป้อนควรมีระดับที่เหมาะสมกับขนาดท่อปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน

การเปรียบเทียบผลความเข้มข้นแก๊สมีเทนที่ผลิตได้ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ภาพที่ 3 (ล่าง) พบว่า เมื่อใช้ท่อปฏิกิริยาขนาดเล็ก (2 มิลลิเมตร) ให้ความเข้มข้นแก๊สมีเทนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร สูงกว่าท่อปฏิกิริยาขนาด 3 และ 7.5 มิลลิเมตร

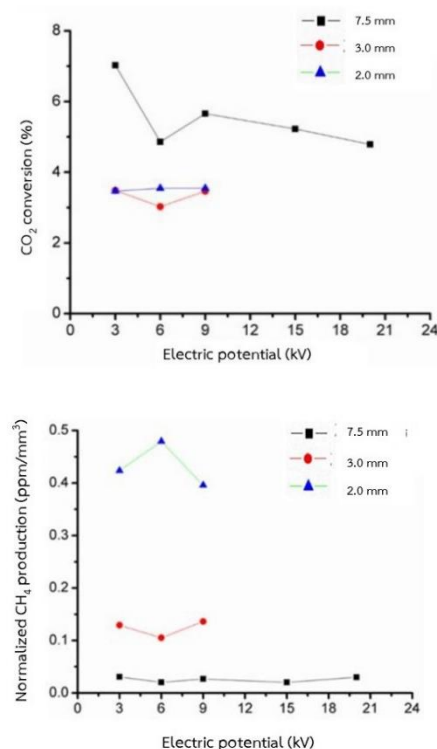


Figure 3 Influence of tubular reactor size on: (top) percentage of CO_2 conversion and (bottom) CH_4 production yield

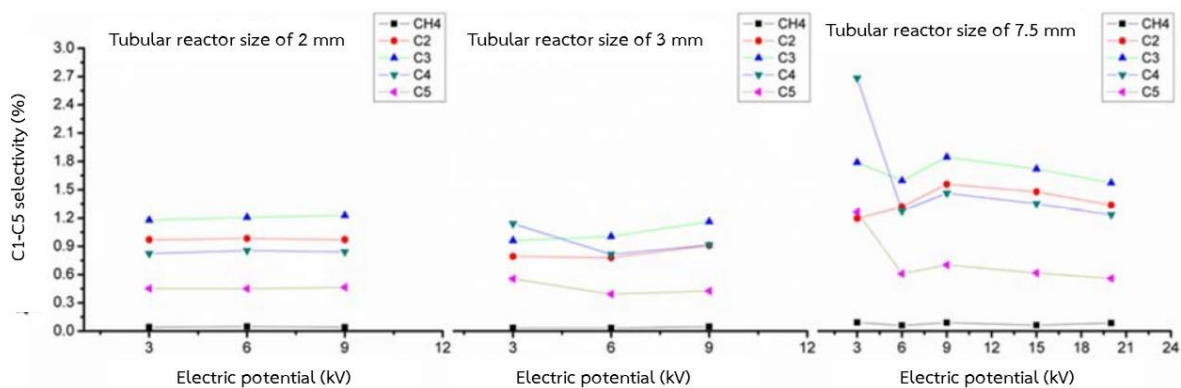


Figure 4 Influence of tubular reactor size on the selectivity of low molecular weight (C1-C5) hydrocarbon

ประมาณ 4 และ 16 เท่า ตามลำดับ ทั้งนี้ ความสามารถในการสลาย CO_2 ขึ้นอยู่กับระยะช่องว่างการปลดปล่อยพลาสมา (Discharge gap) เมื่อระยะช่องว่างเล็กทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม การออกแบบท่อปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กมากเกินไปจะทำให้เกิดภาวะการช็อตระหว่างขั้วที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงได้ อีกทั้ง ท่อปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะมีระดับปริมาตรสุทธิ (net volume, mm^3) ที่ต่ำส่งผลให้ความเข้มข้นสุทธิของแก๊สมีเทนที่ผลิตได้มีปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (กำหนดให้ อัตราการไหลแก๊สผสม CO_2/Ar เท่ากัน) และจากการผลการวิเคราะห์ผลกระทบของความต่าง

ศักย์ไฟฟ้าต่อการผลิตแก๊สมีเทนในแต่ละท่อปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้า 3 6 9 15 และ 20 กิโลโวลต์ ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของมีเทนที่ผลิตได้อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ภาพที่ 4 แสดงร้อยละผลผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3 6 9 15 และ 20 กิโลโวลต์ โดยใช้ท่อปฏิกิริยาพลาสมาขนาด 2.3 และ 7.5 มิลลิเมตร พบว่า

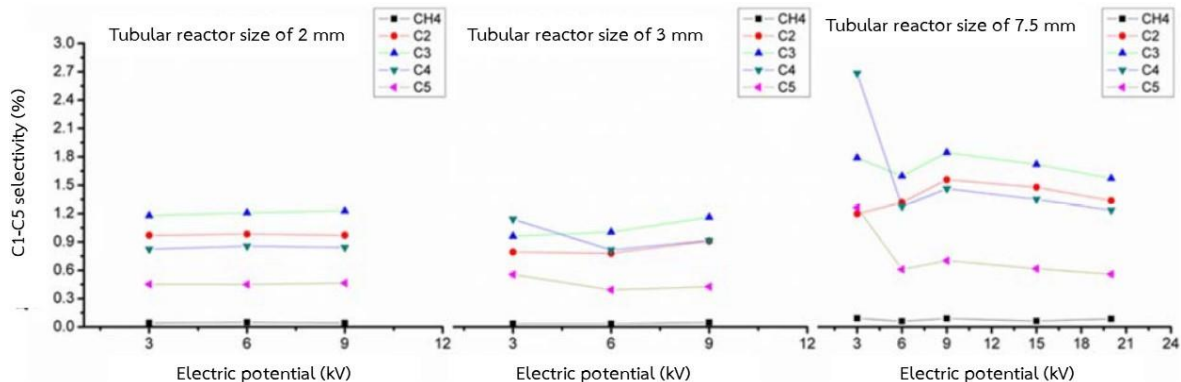
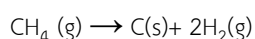
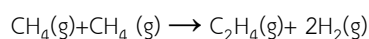


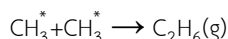
Figure 4 Influence of tubular reactor size on the selectivity of low molecular weight (C1-C5) hydrocarbon



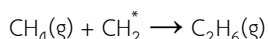
$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 75 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$



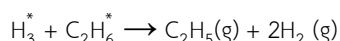
$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 211.15 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$



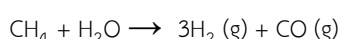
$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ < -377.15 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ < -399.77 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ < -13.45 \text{ kJ/mol} \quad (10)$$



$$\Delta H = 206 \text{ kJ/mol} \quad (11)$$

ที่ขนาดท่อปฏิกิริยา 7.5 มิลลิเมตร ให้ร้อยละผลได้ของมีเทน (0.1 - 0.2%) สูงกว่าค่าร้อยละผลได้ของมีเทนที่ขนาดท่อ

ปฏิกิริยา 2 และ 3 มิลลิเมตร (<0.05%) ทั้งนี้ ปริมาณผลผลิตมีเทนที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยอาจเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาการ

แตกสลายมีเทน (methane cracking) ดังสมการที่ 6 [8, 11] และ/หรือ มีเทนเป็นไปได้ที่จะทำปฏิกิริยาด้วยตัวเอง (Polymerization reaction) และเกิดเป็นอนุพันธ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลสูงขึ้น ดังสมการ 7 – 11 [11]

Table 1 yield and selectivity of low molecular weight (C1-C5) hydrocarbon

low molecular weight hydrocarbon	Yield (%)	Selectivity (%)
CH ₄	0.01-0.03	1-3
C ₂	0.24-0.30	20-25
C ₃	0.27-0.38	31-36
C ₄	0.21-0.41	18-22
C ₅	0.09-0.15	10-14

ด้วยข้อจำกัดของการทดลองและเครื่องมือวิเคราะห์ แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography instrument) งานวิจัยนี้จะระบุเพียงจำนวนคาร์บอนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เท่านั้น จะเห็นว่าร้อยละผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสังเคราะห์ที่มีจำนวนคาร์บอน 3 อะตอมมีปริมาณ 1.2 - 1.8% (โดยประมาณ) และสูงกว่าอนุพันธ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ และผลคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของอนุพันธ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน C1 – C5 สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1

4. สรุปผลการวิจัย

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำสามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สเสียคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ทำปฏิกิริยากับน้ำ (H₂O) ด้วยเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิด Dielectric Barrier Discharge (DBD) ซึ่งองค์ประกอบผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำ ได้แก่ แก๊สมีเทน (CH₄) และอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 2 ถึง 5 อะตอม เป็นต้น ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ คือ ช่องว่างการปลดปล่อยพลาสมา (discharge gap) ซึ่งมีผลต่อความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมหรืออนุภาคของไอออนอิสระ (free radical ions) ซึ่งกันและกัน และยังเป็นข้อจำกัดต่อระดับการป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าอีกด้วย อิทธิพลของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการลอง (3 – 20 kV) ไม่มีผลต่อร้อยละผลิตผลสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสังเคราะห์อย่างมีนัยสำคัญที่ความเชื่อมั่น 95% ซึ่งความเข้มข้นและร้อยละผลได้ของแก๊สมีเทนที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 2.12×10^{-7} ppm และ 0.08% (โดยประมาณ) ตามลำดับ แก๊สมีเทนสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันอย่างต่อเนื่องเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลสูงขึ้น ซึ่งร้อยละผลการเลือกเกิด C3 มีค่ามากที่สุด 36% โดยประมาณ รองลงมาเป็น C2 (25%), C4 (22%) และ C5 (14%) ตามลำดับ ทั้งนี้ การเพิ่มประสิทธิภาพการแตกตัวของโมเลกุลน้ำที่เป็นสารกำหนดปริมาณตั้งต้นอาจ

ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลต่ำให้เพิ่มสูงขึ้นได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยเพื่อดำเนินกิจกรรมงานวิจัยและจัดตั้งหน่วยวิจัย พัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรมจากมหาวิทยาลัยบูรพา ปีงบประมาณ 2562 เลขที่สัญญา 4/2562 ขอขอบคุณ นายอภิชาติ ภูมิรินทร์ และนางสาวเปรมจิตร เพ็ชรอุไร ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดการดำเนินงานวิจัย

6. References

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2018. *Global Warming of 1.5°C - Summary for Policymakers*. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/05/SR15_SPM_version_report_LR.pdf. Accessed 30 September 2019.
- [2] Bromberg, L. and et al. 1998. "Plasma Reforming of Methane". *Energy & Fuels*. 12(1): 11-18.
- [3] Futamura, S. and Kabashima, H. 2004. "Synthesis Gas Production from CO₂ and H₂O with Nonthermal Plasma," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 153: 119-124.
- [4] Mok, Y. S., Jwa, E. and Lee, H. W. 2013. "Production of methane from carbon monoxide and carbon dioxide in a plasma-catalytic combined reactor system". *International Journal of Sustainable Development and Planning*. 8(2): 186-196.
- [5] Aziz, M. A. A. and et al. 2015. "CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects". *Green Chemistry*. 17(5): 2647-2663.
- [6] Xu, S. and et al. 2018. "CO₂ dissociation in a packed-bed plasma reactor: effects of operating conditions". *Plasma Sources Science and Technology*. 27(7): 075009.
- [7] Chen, G. and et al. 2015. Conversion of CO₂ and H₂O by microwave plasma discharge coupled with a catalytic reactor. In: ISPC 22-22nd International Symposium on Plasma Chemistry, July 2015. Antwerp, Belgium.

- [8] Khoja, A. H., Tahir, M. and Amin, N. A. S. 2017. "Dry reforming of methane using different dielectric materials and DBD plasma reactor configurations". **Energy Conversion and Management**. 144: 262-274.
- [9] Gorbanev, Y., O' Connell, D. and Chechik, V. 2016. "Non-Thermal Plasma in Contact with Water: The Origin of Species". **Chemistry**. 22(10): 3496-3505.
- [10] Luo, J. and et al. 2000. "Water splitting in low-temperature ac plasmas at atmospheric pressure". **Research on Chemical Intermediates**. 26(9): 849-874.
- [11] Gao, Z. M., Cui, L. and Ma, H. W. 2016. "Selective methanation of CO over Ni/Al₂O₃ catalyst: Effects of preparation method and Ru addition". **International Journal of Hydrogen Energy**. 41(12): 5484-5493.