

สารไฮโดรคาร์บอนสำหรับศตวรรษที่ 21 - ภาระงานของสถาบันวิจัยสารไฮโดรคาร์บอนโลเคอร์

Hydrocarbon for the 21st-Century – The Work of the Loker Hydrocarbon Research Institute

โดย Dr. George A. Olah จาก The Loker Hydrocarbon Research Institute

วันเพ็ญ วสุพงษ์พันธ์

อาจารย์ประจำ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยสยาม โทร. (02) 457-0068 ต่อ 119

E-mail: wanpwas@yahoo.com

บทคัดย่อ

สถาบันวิจัยสารไฮโดรคาร์บอนโลเคอร์ได้เตรียม superacid จากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบฟลูออไรด์ (เช่น SbF_5 และ TaF_5) มาทำปฏิกิริยากับกรดของ Bronsted ได้แก่ HF และ FSO_3H เป็นต้น ซึ่ง superacid ที่เตรียมได้ถูกนำไปทำปฏิกิริยา oxidative condensation และ selective electrophilic conversion ของ methane ให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นโดยเสนอกลไกผ่าน methonium ion นอกจากนี้ทางสถาบันฯ ได้ทำการเตรียม methanol จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้ superacid ที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง methanol ที่เตรียมได้ถูกนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป บทความนี้ผู้เขียนแปลและเรียบเรียงจากเรื่อง Hydrocarbon for the 21st-century – the work of the Loker Hydrocarbon Research Institute โดย Dr. George A. Olah ผู้อำนวยการสถาบันวิจัยสารไฮโดรคาร์บอนโลเคอร์

บทนำ

เนื่องจากสารไฮโดรคาร์บอนมีความสำคัญต่อการดำรงคุณภาพชีวิตมนุษย์ในยุคปัจจุบันเป็นอย่างมาก โดยแหล่งที่ให้สารไฮโดรคาร์บอนในธรรมชาติ ได้แก่ จากสารปิโตรเลียม (petroleum) จากแก๊สธรรมชาติ หรือจากถ่านหิน เป็นต้น ปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนถูกใช้เพื่อประโยชน์ในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิง ใช้เพื่อให้พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในการผลิตสารเคมีที่มีประโยชน์ (ซึ่งมักเตรียมจากสารปิโตรเลียม) สารปิโตรเคมี พลาสติก และตลอดจนอุตสาหกรรมต่างๆ ก็ใช้สารไฮโดรคาร์บอนเป็นวัตถุดิบที่สำคัญ ปัจจุบันประมาณการกันว่าการใช้น้ำมันในโลกนี้มากเกินกว่า 10 พันล้านตันต่อวัน อันเป็นผลจากการเติบโตของประชากรอย่างรวดเร็ว (ประมาณการว่าการใช้น้ำมันเพิ่มขึ้นจาก 6 พันล้านตัน / วัน เป็น 10 พันล้านตัน / วัน ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา) แหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีในปัจจุบันก็ถูกใช้ร่อยหรอลงไป ซึ่งแน่นอนว่าก็จะถูกใช้จนหมดไป ซึ่งจะนำเราเข้าสู่ทางตัน หากเรายังต้องการรักษามาตรฐานการดำรงชีวิตของศตวรรษที่ 21 ไว้ เรา

จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องพัฒนาให้เกิดความสำเร็จในการหาแหล่งพลังงานมาทดแทนการใช้ในปัจจุบัน

จากความตระหนักถึงความจำเป็นในโครงการระยะยาวในงานวิจัยขั้นพื้นฐานนี้ กอปรกับเพื่อการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษาด้านเคมีสารไฮโดรคาร์บอน มหาวิทยาลัย Southern California ได้ก่อตั้งสถาบันวิจัยสารไฮโดรคาร์บอนโลเคอร์ (Loker Hydrocarbon Research Institute) ขึ้นในปี ค.ศ. 1977 โดยความพยายามอย่างมากของ Donald Loker และ Katherine Loker และจากความช่วยเหลือของเพื่อนๆ และผู้ให้การสนับสนุนอีกหลายท่าน ในการสร้างโปรแกรมและจัดหาอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ ที่โดดเด่นจนการก่อตั้งสถาบันประสบผลสำเร็จ

เคมีของสารไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon chemistry)

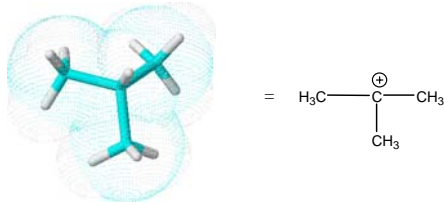
สารไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมัน (oil) แก๊สธรรมชาติ (natural gas) ซึ่งสามารถใช้ในการเตรียมสารเคมีต่าง ๆ ตลอดจนจนสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่มีประโยชน์ได้มากมาย ในอุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมปิโตรเลียมจะเกี่ยวข้องกับขบวนการที่สำคัญหลายขบวนการ ได้แก่ ขบวนการ isomerization, ขบวนการ alkylation และ ขบวนการ homologation เป็นต้น ในขบวนการเหล่านี้ มักใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyzed) ในการใช้กรดจะเกี่ยวข้องกับอินเทอร์มีเดียตตัวหนึ่ง คือ “Carbocation” สถาบันฯ ได้เป็นผู้บุกเบิกการศึกษาวิธีการใหม่ของขบวนการและกลไกต่าง ๆ ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี งานวิจัยนี้มีความมุ่งหมายที่จะนำ

เชื้อเพลิงฟอสซิลมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ในการนี้จะครอบคลุมถึงการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่อีกด้วย (recycling of carbon dioxide) (แก๊สที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect)) และศึกษาการเปลี่ยนไปเป็นสารที่ใช้ประโยชน์อื่นๆ การศึกษามุ่งเน้นไปที่การพัฒนาวิธีการใหม่ของขบวนการสร้างและทำลายพันธะ โดยพยายามเปลี่ยนจากสารไฮโดรคาร์บอนที่หาได้ง่ายไปสู่สารใหม่ (new material) โดยไม่ได้เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติทางไฟฟ้า (electric property) คุณสมบัติทางแสง (optical property) และคุณสมบัติทางแม่เหล็ก (magnetic property) ซึ่งสารที่มีคุณสมบัติในกลุ่มหลังนี้ จะถูกใช้ในเทคโนโลยีสารสนเทศ (information technology) การเปลี่ยนแปลงพลังงานในปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล (photochemical energy conversion) และอุปกรณ์ทางการแพทย์ (biomedical devices) เสียเป็นส่วนใหญ่

สารคาร์โบคาร์บอนและเคมีของสารคาร์โบคาร์บอน (Carbocarbon and their chemistry)

ในการศึกษาสารไฮโดรคาร์บอนและปฏิกิริยาต่าง ๆ มีการใช้กรดที่แรงมากเราเรียกว่า “Superacid” ซึ่งเตรียมได้จากการนำกรดของ Lewis (Lewis acid)¹ ที่มีค่าวาเลนซ์สูง ๆ (ได้แก่ พวกสารประกอบฟลูออไรด์) เช่น SbF_5 และ TaF_5 มาทำปฏิกิริยากับกรดของ Bronsted (Bronsted acid)² ได้แก่ HF หรือ FSO_3H เป็นต้น ซึ่งจะทำให้ได้กรดที่มีความแรงสูงกว่ากรดซัลฟิวริก (H_2SO_4 , sulfuric acid) นับพันล้านเท่า carbocation ที่อยู่ในตัวทำละลาย superacid จะมี

เสถียรภาพที่นานเพียงพอที่จะทำการศึกษาทั้งทางเคมีและทางกายภาพ (chemical and physical properties) รวมทั้งการศึกษาด้วยเครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)



รูปที่ 1 โครงสร้าง tertiary butyl cation

การเร่งปฏิกิริยาสารไฮโดรคาร์บอนด้วยกรด ได้แก่ ปฏิกิริยา cracking, isomerization, alkylation, oligocondensation และ polycondensation ฯลฯ จะเกี่ยวข้องกับอินเทอร์มีเดียต carbocation ตัวนี้เป็นอย่างมาก ซึ่งการเตรียมกรดที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (รวมทั้งกรดที่เป็นของแข็ง) และความพยายามแก้ไข ปัญหาในเรื่องความเป็นพิษของกรด (ได้แก่ HF และ H₂SO₄ เป็นต้น) ก็เป็นเรื่องที่พยายามทำการศึกษาอย่างมาก

ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมีการใช้ปฏิกิริยา isomerization และ alkylation จำนวนมากกับสารไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว (saturated hydrocarbon) เพื่อเตรียมสารเพิ่มค่า octane ใน gasoline สถาบันฯ ได้พัฒนาวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในขบวนการทำ alkylation เพื่อใช้เตรียมสารเพิ่มค่า octane ที่ใช้ใน gasoline โดยการดัดแปลงสารไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (modified hydrogen fluoride) ซึ่งมีข้อดีในด้านความเป็นพิษน้อย และลดการระเหยกลายเป็นไอ

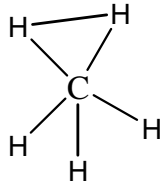
นอกจากนี้เรายังใช้ superacid ในการเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในสารพวก hydro-treat coal,

shale oil, tar sand พวกปิโตรเลียมน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ และพวก residue ต่าง ๆ เพื่อเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนเหลวได้อีกด้วย สารใหม่ของ gasoline และสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซล (diesel) ก็ได้รับการพัฒนาขึ้นมา และนำไปสู่การเตรียมสาร octane ใน gasoline และ diesel ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สารเติมแต่งเหล่านี้จะช่วยให้การเผาไหม้สะอาดและช่วยในการลดการใช้สารเติมแต่งที่มีพิษในปัจจุบันได้อีกด้วย

การเปลี่ยน methane และ carbon dioxide ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอน

ในการเปลี่ยน methane (ได้จากแก๊สธรรมชาติ) ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นโดยตรงและสารผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องนั้นต้องอาศัยปฏิกิริยา Fischer - Tropsch (ซึ่งสามารถสังเคราะห์จากแก๊ส CO และ แก๊ส H₂) จากความรู้จนถึงปัจจุบัน methane ถูกจำกัดการใช้งานเป็น building block ในปฏิกิริยา free radical เท่านั้น (ได้แก่ ปฏิกิริยา combustion, ปฏิกิริยา nitration, ปฏิกิริยา chlorination ฯลฯ) แม้ว่าจะมีการค้นพบปฏิกิริยา organometallic insertion จำนวนมากก็ตาม แต่การใช้งานปฏิกิริยานี้ในทางปฏิบัติก็ยังไม่ยาก superacid ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา (superacid catalyst) ถูกพัฒนาขึ้นมาจากสถาบันนี้โดยการทำปฏิกิริยา oxidative condensation ของ methane ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง รวมทั้งการทำ selective electrophilic conversion ของ methane ให้ได้สารอนุพันธ์แบบ mono-substituted ได้แก่ methyl halide, methanol เป็นต้น สาร monosubstituted ของ methane จะสามารถ

รวมตัวกัน ให้ ethylene, propylene และอนุพันธ์ไฮโดรคาร์บอน (derived hydrocarbon) โดยใช้สาร zeolite หรือสาร bifunctional acid-base catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



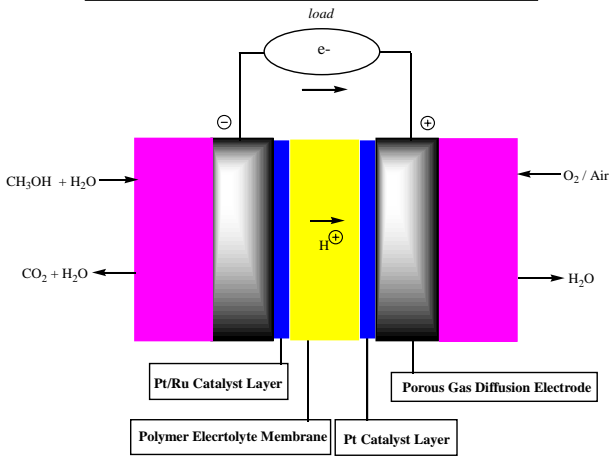
รูปที่ 2 โครงสร้าง methonium ion ที่เสนอโดยสถาบันวิจัยสารไฮโดรคาร์บอนไลเคอร์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของ methane โดยเฉพาะอย่างยิ่งบทบาทของ pentacoordinate, CH_5^+ - carbocationic intermediate นั้น ถูกศึกษาอย่างมาก หากย้อนกลับไปในอดีตเกี่ยวกับข้อสรุปของ Kekulé (ราว ค.ศ. 1860) ได้กล่าวถึง อะตอมคาร์บอนที่สามารถสร้างพันธะได้ไม่เกิน 4 พันธะนั้น ข้อเท็จจริงอันนี้ถูกหักล้าง โดยการค้นพบของสถาบันโดยพบว่า อะตอมคาร์บอนหากอยู่ในรูปของ electrodeficient หรือ carbocationic นั้น คาร์บอนนั้นจะสามารถ coordinate กับอะตอมหรือกลุ่มอะตอมอื่นได้สูงถึง 5, 6 และ 7 อะตอม / กลุ่มอะตอมได้ ซึ่งกลายเป็นรากฐานในด้าน hypercarbon (hypercarbon chemistry)

เมื่อสารไฮโดรคาร์บอนถูกเผาจะเกิดคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งสารเหล่านี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นมาใหม่ได้ในชั่วช่วงชีวิตมนุษย์ หากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลมีจำนวนมากจะทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศมากขึ้น ซึ่งจะเชื่อมโยงเกี่ยวกับการร้อนขึ้นของโลกและการเปลี่ยนแปลงของสภาวะอากาศ ดังนั้น ใน

ความพยายามลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ก็คือ การพยายามลดการเผาผลาญเชื้อเพลิงฟอสซิล (ตามข้อตกลง Kyoto) และมีความพยายามหาแนวทางใหม่มาทดแทน นวัตกรรมใหม่ที่สร้างโดยสถาบันฯ คือ การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำให้กลายเป็น methanol เคมีที่เป็นความรู้พื้นฐานในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สไฮโดรเจนเตรียมได้จากการแยกสลายโมเลกุลของน้ำด้วยไฟฟ้า) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เป็นที่รู้จักกันดี สถาบันฯ ได้ทำการศึกษานวัตกรรมที่ใช้ superacid ในการเป็น catalyst ในปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) จนกระทั่งสามารถเปลี่ยนแก๊ส CO_2 ไปเป็น methanol ได้อย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมแก๊สไฮโดรเจนยังมีราคาสูงและเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำวิธีนี้ไปใช้งาน และจากเท่าที่ผ่านมาเรายังไม่สามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น การเตรียมแก๊สไฮโดรเจนจึงทำในช่วงเวลาการใช้ไฟฟ้าน้อย (off-peak) ซึ่งเป็นการใช้พลังงานไฟฟ้าอย่างมีประสิทธิภาพ เราใช้แก๊สไฮโดรเจนในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (เพื่อนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้งานใหม่ ซึ่งแก๊สนี้อาจนำมาจากปล่องควันหรือจากแหล่งที่มีปริมาณแก๊สนี้มาก หรือแม้กระทั่งที่จะได้จากบรรยากาศโดยตรงก็สามารถทำได้) ไปเป็น methanol และอนุพันธ์ของสารเชื้อเพลิงเหล่านี้ เทคโนโลยีการทำ recycling แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้รับการพัฒนาไปเพื่อการผลิตเชื้อเพลิงและสารไฮโดรคาร์บอน ในขณะเดียวกัน ก็มีบทบาทในการบรรเทาความร้อนที่เพิ่มขึ้นของโลกอีกด้วย

Diagram of a Liquid-Feed Direct Methanol Fuel Cell



รูปที่ 3 ไดอะแกรมเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้ methanol

methanol และสารอนุพันธ์เชื้อเพลิง (derivative fuel) หลายชนิดจะถูกใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยการทำปฏิกิริยา oxidation โดยตรงกับของเหลว (direct oxidation of liquid) ที่ผ่านเข้ามาในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นการร่วมงานระหว่างสถาบันฯ และ Caltech – JPL เมื่อการทำงาน ของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นแบบ “Reverse Mode” ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำจะเกิดปฏิกิริยา electro-catalytically และถูกรีดิวซ์ (reduced) ไปเป็น methanol ส่วนปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนเป็นขบวนการที่ต้องการพลังงานสูง ซึ่งจะได้นำเซลล์แสงอาทิตย์มาใช้เป็นแหล่งให้พลังงานของขบวนการนี้

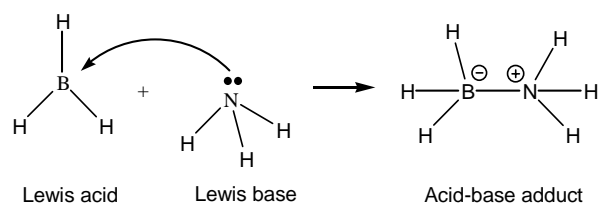
จากที่เทคโนโลยีการผลิตพลังงานจากแหล่งทางเลือกอื่นได้รับการศึกษาอย่างมาก (เช่น พลังงานจากแสงอาทิตย์ พลังงานจากลม ฯลฯ) ทำให้ในงานวิจัยนี้ยัง จำเป็นต้องเน้นหนักในด้านการหาพลังงานที่เป็นสิ่งที่จะมาทดแทนสารไฮโดรคาร์บอนที่ใช้อยู่ในปัจจุบันให้ได้ นอกจากนี้งานวิจัยเหล่านี้ยัง

ต้องพยายามหาแหล่งไฮโดรคาร์บอนอื่นมาใช้งานหรือศึกษาปฏิกิริยาเคมีในการนำเชื้อเพลิงกลับมาใช้ใหม่ และยังคงศึกษาวิธีการพัฒนาเพื่อเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

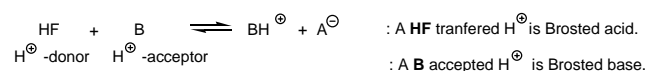
กาลอวสานของสารไฮโดรคาร์บอนจะเกิดขึ้นหากมนุษยชาติ สามารถหาแหล่งพลังงานอื่นที่มีราคาถูกและปลอดภัยมาใช้งานแทนได้ ซึ่งอาจได้จากพลังงานปรมาณู (atomic energy) หรือพลังงานทางเลือกอื่น (alternative source) อย่างไรก็ตามหากเทคโนโลยีที่เราศึกษามีราคาถูกลง เราจะมีแหล่งพลังงานราคาถูกอย่างมากยี่นำมาใช้งานได้ อีกทั้งสามารถเตรียมสารไฮโดรคาร์บอนได้จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในบรรยากาศกับน้ำ

หมายเหตุ

1. กรดของ Lewis (Lewis acid) เป็น species ที่มีออร์บิทัลว่าง ที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนเข้ามาบรรจุในออร์บิทัลที่ว่างนั้นได้ เช่น BF₃, SbF₅ และ TaF₅ เป็นต้น (ดังสมการ)



2. กรดของ Bronsted (Bronsted acid) เป็นสารที่แตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออนได้ (H⁺) เช่น HF และ FSO₃H เป็นต้น (ดูสมการข้างล่าง)



เอกสารอ้างอิง

บทความของ Dr. George A. Olah (ผู้อำนวยการ
สถาบันวิจัยสารไฮโดรคาร์บอนโลเคอร์, ท่านได้รับ
รางวัลโนเบลสาขาเคมีปี ค.ศ. 1994) เรื่อง
Hydrocarbon for the 21st-Century – The Work of
the Loker Hydrocarbon Research Institute ซึ่ง
ตีพิมพ์ครั้งแรกเดือนกันยายน ค.ศ. 1999 ใน URL:
<http://www.nobel.se/chemistry>